КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Ф. Умланд · А. Янсен · Д. Тириг · Г. Вюнш

ИЗДАТЕЛЬСТВО · МИР ·

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Ф. Умланд · А. Янсен · Д. Тириг · Г. Вюнш

ИЗДАТЕЛЬСТВО · МИР ·

THEORIE

UND PRAKTISCHE ANWENDUNG

VON KOMPLEXBILDNERN

von

DR. FRITZ UMLAND
Professor für anorganisch-analytische Chemie
an der Universität Münster

DR. ANTON JANSSEN
Universität Münster

DR. DETLEF THIERIG
Deutsche Edelstahlwerke Witten

DR. GEROLD WÜNSCH
Universität Münster

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN 1971

1995

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Теория и практика применения

Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш

Перевод с немецкого
доктора хим. наук
О. М. ПЕТРУХИНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1975

УДК 543.541.49

К.637

В книге рассматриваются общие вопросы образования хелатов и использование этого типа соединений в аналитической химии для гравиметрического, объемного и фотометрического анализов. Теоретическая часть посвящена проблемам устойчивости, растворимости, селективному поглощению света и другим свойствам хелатов, на которых основано применение соединений этого класса в аналитической химии. Книга снабжена подробным справочно-библиографическим аппаратом.

Книга предназначена для широкого круга химиков-аналитиков — работников научно-исследовательских институтов, учебных заведений и промышленных предприятий.

Редакция литературы по химии

Научная библиотека
Физико-химического
института им. Л.
Инв. № 24919

К 20506-073
041(01)-75 73—75 © Перевод на русский язык, «Мир», 1975

ПРЕДИСЛОВИЕ

Хелаты настолько широко вошли в современную аналитическую химию, что сейчас трудно представить аналитическую лабораторию, в которой эти соединения в том или ином виде не используются. Такое расширение области применения хелатов привело к громадному объему оригинальной литературы по этому вопросу и к тому, что в монографиях, как правило, затрагивается какая-либо одна проблема их исследования и применения.

Книга Умланда и др. «Комплексные соединения в аналитической химии» представляет собой единственную в своем роде монографию, в которой подробно рассмотрены как теоретические, так и практические вопросы использования хелатов в гравиметрическом, фотометрическом и комплексонометрическом методах анализа.

В первой, общей части обсуждены аналитически важные свойства хелатов: устойчивость, растворимость, свойство избирательного поглощения света, а также методы разделения металлов. Некоторые разделы этой части в настоящее время могли быть написаны на более высоком теоретическом уровне, но авторы сознательно отказались от этого, адресуя книгу прежде всего практикам и, видимо, полагая, что современная теория аналитической химии, хорошо объясняя многие факты, редко позволяет пойти дальше в предсказаниях по сравнению с эмпирически полученными закономерностями. В то же время большинство затронутых проблем изложено очень подробно и иллюстрировано интересными примерами; особенно это относится к проблеме устойчивости хелатов — едва ли не основному вопросу в химии хелатов. Прочитать эту часть книги необходимо любому химику, который хочет сознательно использовать хелаты в своей работе. Здесь же обсуждается структура гетерополикислот, которые авторы рассматривают как пример «неорганических хелатов», поведение «эфирных хелатов» [хелаты ванадия(V), молибдена(VI), бора(III)], т. е. вопросы, которые в монографической литературе по аналитической химии, насколько нам известно, обсуждаются впервые.

В практической части описаны гравиметрический, фотометрический, экстракционно-фотометрический, комплексонометрический, а также флуоресцентный методы определения элементов. Необходимо подчеркнуть, что читатель найдет для каждого элемента не только несколько подробных методик — сначала дан краткий обзор литературы по методу определения, подробно разобраны реакции и особенности метода.

В первой части книги много внимания уделено методам разделения и концентрирования элементов (экстракции, ионному обмену на обычных и хелатных смолах). Разделы, посвященные этим вопросам, имеют самостоятельное значение, так как методы разделения и концентрирования широко используются в сочетании с последующим определением элементов в концентрате физическими методами анализа, такими, как спектральный, атомно-абсорбционный, пламенно-фотометрический и др. Причем применение предварительного концентрирования позволяет не только повысить чувствительность определения, но и решить ряд других задач: усреднение анализируемой пробы, устранение влияния основы и стандартизация анализа разнородных по составу проб.

Наконец, следует отметить, что книга будет интересной не только химикам-аналитикам. Так, хорошо известно, что многие экстракционные технологические методы разделения основаны на аналитических методах. Например, избирательными реагентами на медь являются оксиоксимы; реагенты этого же класса используют для технологического выделения меди. Поэтому обширный опыт аналитиков, накопленный в поиске избирательных хелатов для осаждения и экстракции металлов и обобщенный авторами книги, будет полезен всем специалистам, использующим хелаты в своей работе.

Книга написана так, что отдельные части носят самостоятельный характер и могут использоваться без знания других. Это привело к некоторому повторению материала и увеличению объема книги; иногда для обозначения одних и тех же явлений используются разные термины. При переводе по возможности была проведена унификация терминологии и сделаны необходимые примечания с учетом новых данных.

Можно надеяться, что эта книга будет широко использоваться и теми читателями, для которых исследование и применение хелатов — повседневная практика, и теми, кто впервые знакомится с этим интересным классом соединений.

О. Петрухин

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

За последние 20 лет область применения хелатообразующих реагентов в количественном анализе, особенно при определении микропримесей, значительно расширилась. По крайней мере третья часть аналитических работ так или иначе связана с хелатами, хелатообразующими реагентами или подобными соединениями. Понятие «хелат» однозначно определяется как циклическое соединение, цикл которого содержит атом металла или металлоида. Однако хелаты представляют собой лишь часть комплексных соединений. Поэтому с практической точки зрения нецелесообразно четко отделять хелаты от соединений, которые, строго говоря, не могут быть отнесены к хелатам, но, подобно хелатам, применяются для решения таких же задач. Попытка ограничить рамки книги только хелатами привела бы к необходимости исключить из рассмотрения комплексы с монодентатными лигандами (широко используемыми, например, для маскирования и при разделении металлов), ионные ассоциаты, солеобразные и адсорбционные соединения.

В настоящее время существует много хороших книг по химии комплексных и хелатных соединений. В большинстве из них преимущественно рассмотрены теоретические аспекты, в то время как проблема аналитического применения обсуждается вскользь. Другие посвящены отдельным областям применения хелатов. Нам казалось, что химикам необходима книга, в которой требования аналитической практики были бы связаны с достижениями последних 20 лет. И когда издательство предложило нам написать книгу о хелатах (в рамках серии «Методы химического анализа»), мы увидели в этом возможность реализовать собственные представления о том, какой должна быть эта книга.

Нам хотелось, чтобы эта книга была полезной возможно более широкому кругу химиков-аналитиков. Мы поставили перед собой цель выбрать из известных к настоящему времени хелатообразующих реагентов наиболее удобные для решения аналитических задач, критически просмотрев имеющуюся литературу, и показать границы применимости современных методов. Нам хотелось также дать доступное и по возможности обстоятельное введение в эту интересную область, а также стимулировать специалистов к разработке новых методов. С другой стороны, книга должна была быть написана так, чтобы аналитики-практики могли выбирать удобные реагенты и методы, не прибегая к дополнительным литературным источникам.

Основное внимание мы уделяли требованиям практической полезности данных и простоты изложения материала. Это привело к отказу от «математической роскоши» в «общей и теоретической части» и, наоборот, к возвращению к наглядным представлениям. Например, качественное деление катионов металлов и донорных атомов хелатообразующих реагентов на соответствующие группы позволяет читателю сразу же определить, среди каких хелатообразующих реагентов он может найти аналитически наиболее удобные реагенты для данных катионов; при этом нет необходимости использовать представления теории поля лигандов. Читатели, интересующиеся этим направлением исследований, могут обратиться к соответствующей литературе. Такой же подход принят при

обсуждении аналитически важных физических свойств хелатов, например растворимости и окраски.

В практической части, которая посвящена гравиметрическому, объемному, фотометрическому и флуоресцентному методам анализа, сравниваются важнейшие и наиболее часто рекомендуемые хелатообразующие реагенты для каждого элемента. На основании надежных литературных данных и собственных опытных данных мы привели до трех «гарантированных» методик (в зависимости от элемента и метода), которые написаны кратко, но достаточно подробно, чтобы специалист-химик или опытный лаборант мог непосредственно использовать эти методики и при необходимости заменить реагенты на близкие по свойствам. Данные по чувствительности, селективности, ошибке определения и мешающем влиянии элементов облегчают выбор реагентов. Сведения о приборах, методе работы и измерении содержатся в соответствующих главах. Для того чтобы иметь наглядное представление о существующих методах определения, книга дополнена таблицами, в которых сопоставлены элементы и использующиеся для их определения хелатные реагенты, а также ссылки на соответствующие литературные источники. Чтобы указать заряд элемента, мы по возможности использовали различные символы для обозначения определенного иона (например, Sn^{2+}) и валентного состояния вообще (например, Sn^{II}).

Торговые названия реагентов, используемые фирмами для обозначения своих продуктов, снабжены в табл. 32—34 значком ^{R}; при этом мы ориентировались на «Химический словарь» Херманна Рёмппа (6-е изд., изд-во «Франк», Штутгарт, 1966 г.). Сделанные в этом справочнике ограничения как в отношении полноты, так и в отношении условий использования торговых названий реагентов и разного рода торговых знаков справедливы и здесь. В тексте символ ^{R} не использовался.

Эта книга предназначена как для специалистов смежных областей и студентов, так и для практиков и исследователей, специализирующихся в области применения хелатов в аналитической химии. Поэтому мы сочли целесообразным провести необходимое сопоставление новых и удобных реагентов и указать области применения этих реагентов. Мы будем благодарны читателям за полезную критику.

Мы выражаем благодарность профессору Гехту за предложение написать эту книгу и издательству за то, что нам была предоставлена полная свобода в выборе и расположении материала.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Потребность в новых высокочувствительных реагентах и интерес к ним за последние несколько лет резко возросли. Это объясняется прежде всего тем, что все новые и новые элементы начинают использоваться в технике и промышленности и становится известно все больше фактов о влиянии следов элементов на свойства полупроводников, высокочистых металлов, о роли таких количеств веществ в минералогии и в биосфере. Согласно Фишеру [642, 2231] (статья «Тенденции в аналитической химии, 1965 г.»), приблизительно четвертая часть всех аналитических исследований связана с применением хелатов в фотометрическом анализе. Если, кроме того, учесть относительно небольшое число работ по гравиметрическому, флуоресцентному, титриметрическому и другим методам, то можно считать, что к 1965 г. было опубликовано приблизительно 10 000 аналитических работ, среди которых по крайней мере 3000 были связаны с использованием хелатов.

Иметь для каждого элемента по возможности более специфичные реагенты — давняя мечта химика-аналитика. Хотя и нельзя считать, что эта мечта осуществилась, учитывая все разнообразие аналитических задач, но крайне высокая возможность варьирования основанных на использовании хелатов методик приблизила нас к ее реализации. Если, несмотря на конкуренцию со стороны очень быстро развивающихся инструментальных методов анализа, химия комплексов и хелатов вообще занимает такое исключительное место в анализе, то это, несомненно, объясняется повышением селективности реагентов и введением более удобных методов разделения и определения (таких, как экстракционно-фотометрический), что позволяет при помощи хелатов также очень быстро проводить аналитическое определение. Естественно, при этом можно использовать любые характеристические свойства элементов или соединений. Однако ценность представляют такие реакции и свойства, которые удовлетворяют не только требованию точности, но позволяют проводить определение просто и быстро. Трудоемкие и сложные методы интересны лишь в том случае, если их использование приводит к существенному повышению точности, селективности или к значительному сокращению продолжительности анализа для инструментальных методов. При выборе методик анализа (которые приведены в главах, посвященных практическим методам) мы по возможности исходили из этой точки зрения, хотя это и не исключает некоторой свободы выбора [623, 624, 950, 1639].

Понятие «хелат», введенное в 1920 г. Морганом и Дрю [1140], происходит от греческого слова *chele* (коготь, клешня краба) и первоначально должно было обозначать, что лиганд охватывает центральный атом двумя или несколькими «зубцами» (донорными атомами), как клешней. Хелаты часто встречаются в природе. Многочисленные растительные красители представляют собой хелаты. Растения содержат также хелатообразующие реагенты, и потому не удивительно, что для давно известных цветных аналитических реакций, которые, как мы знаем сейчас, протекают с образованием хелатов, использовали растительные экстракты. Речь идет о реакции открытия борной кислоты при помощи куркуминовой бумаги, описанной уже в 1815 г. Фогелем [2288]. Эта ре-

акция до сих пор не потеряла своего значения и в улучшенном варианте [2256] относится к наиболее чувствительным фотометрическим методикам. Первый в аналитической химии искусственно синтезированный реагент был рекомендован Ильинским [946, 947], в то время работавшим в химической лаборатории Королевской Академии в Мюнстере. Ильинский предложил использовать для отделения кобальта от никеля осаждение кобальта α-нитрозо-β-нафтолом. Эта реакция также не утратила значения до настоящего времени, хотя методика ее проведения изменилась. Третьим из давно известных хелатообразующих реагентов является 8-оксихинолин. Комплексы этого лиганда с металлами были описаны Скраупом [2010] в 1883 г., хотя этот реагент под названием «оксина» введен в аналитическую химию в качестве реагента для осаждения металлов лишь в 1926—1927 гг. Ханом [831, 833] и Бергом [186, 187, 192]. Чугаев [2198—2200] в 1905 г. сообщил о комплексах α-диоксимов, которые стали применяться для определения никеля, палладия и платины.

То, что хелаты представляют собой циклические структуры, включающие атом металла, предполагал уже в 1901 г. Вернер [2332], основываясь на результатах своих исследований ацетилацетонатов платины. Однако особое значение комплексных соединений с циклическими структурами первым, по-видимому, осознал Лей [1224] в 1904 г. при исследовании гликолевых соединений меди. Эти исследования заложили основы химии хелатов. Правда, понадобилось еще более 20 лет, прежде чем появились первые, сначала робкие, примеры аналитического применения эмпирически найденных хелатных соединений. Ван Клостер [1108] первым использовал хелатообразующий реагент в качестве колориметрического реагента для определения кобальта на основе данных фон Хоффмана [915], который в свою очередь обнаружил, что нитрозонафтолсульфокислоты образуют с некоторыми катионами растворимые окрашенные соединения. При этом он имел дело всего лишь с одним из вариантов уже описанных Ильинским реагентов.

Современные работы, посвященные новым реагентам или модернизации уже известных хелатных реагентов, включают систематические исследования их устойчивости, растворимости, изменения окраски и селективности в зависимости от введения заместителей. Цель таких работ — создание новых реагентов и дальнейшее развитие этой области на основе определенных теоретических предпосылок. Так, например, введение хромофорных групп в селективные хелатные реагенты представляет собой хорошо отработанный практический прием получения удобных фотометрических реагентов. Этот принцип, вероятно, первым применил Файгль [622]; взяв за основу роданин, этот автор синтезировал *п*-диметиламинобензилиденроданин, который и сейчас используется в качестве селективного реагента на серебро. Благодаря книге Файгля «Химия специфичных, селективных и чувствительных реакций» [623] область разработки новых реагентов была в известной мере систематизирована. Обычные для настоящего времени систематические исследования получили признание не сразу. По мнению Белчера [157], Смит [2014] был первым исследователем, который на основе систематического изучения 1,10-фенантролина сделал определенные предположения, позднее подтвержденные теоретическими работами.

1. ОБЩАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

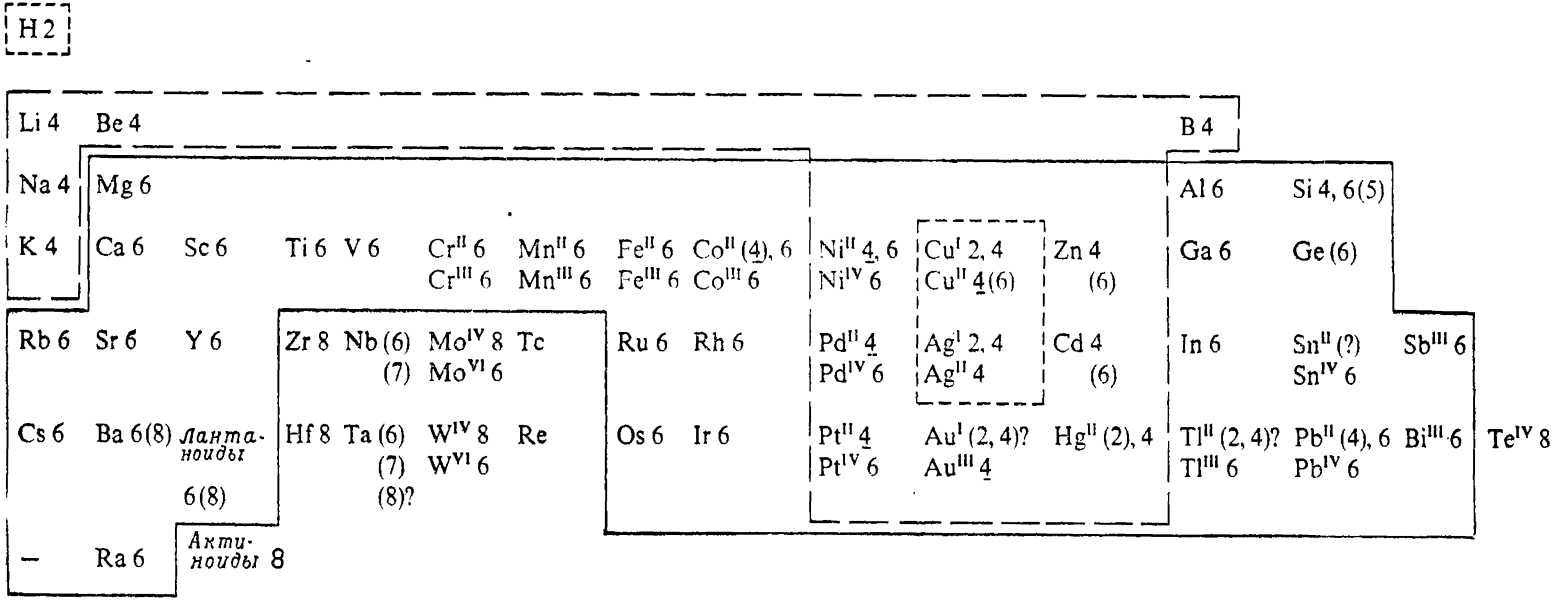
1.1. РАЗВИТИЕ ПОНЯТИЙ КООРДИНАЦИОННОЙ ТЕОРИИ

В 1891 г. Альфред Вернер [1056, 2331, 2333, 2335] в работе «К теории сродства и валентности» (представленной на конкурс на замещение вакантной преподавательской должности) объяснил образование так называемых «молекулярных комплексов» из стабильных валентно-насыщенных соединений, чего не могла объяснить ранее распространенная и признанная унитарная теория валентности. Теория Вернера основывалась на предположении, что химическое сродство представляет собой равномерно распространяющуюся во все стороны от центрального атома силу притяжения. Из этого предположения следовало, что каждый атом может взаимодействовать с определенным, максимальным числом других атомов, молекул, ионов или радикалов, которое определяется пространственными соотношениями. Это максимально возможное число присоединяемых лигандов называется *координационным числом* (КЧ); оно изменяется в зависимости от типа *центрального атома* (М), а для одного и того же центрального атома — в зависимости от валентности атома и типа *лиганда* L (табл. 1). Наиболее часто встречается координационное число шесть (октаэдрическая конфигурация), менее часто — четыре (тетраэдрические или плоские квадратные структуры), иногда — два и восемь (додекаэдр или антипризма) и очень редко — три, пять, семь и др. Революционизирующее значение идеи Вернера состояло также в том, что, согласно его теории, ближайшие к центральному атому М лиганды L распределяются в трехмерном пространстве. Структура из центрального атома М и «первой координационной», или «лигандной сферы», ближайших лигандов L называется *комплексом* и при написании формулы соединения заключается в квадратные скобки. Исходя из стехиометрической валентности центрального атома и «координированных» лигандов, такая формула может быть неполной. Для насыщения избыточных лигандов первой координационной сферы во внешней, *второй координационной сфере* комплекса должны находиться противоположно заряженные лиганды. Поэтому, например, формулы трех «молекулярных комплексов» $CrCl_3 \cdot 6NH_3$, $CrCl_3 \cdot 5NH_3$ и $CrCl_3 \cdot 4NH_3$ записываются следующим образом: $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$ и $[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$. Ионы хлора, связанные в первой и второй сфере, можно различить при помощи простых химических реакций: нитратом серебра при сравнительно низкой температуре осаждаются только ионы хлора, связанные во второй сфере, в то время как лиганды, связанные в первой координационной сфере, можно удалить энергичной обработкой, например нагреванием с сильными основаниями. Однако во второй сфере комплекса могут находиться не только ионы, но и нейтральные частицы. В качестве примера можно привести соответствующие хлороаквокомплексы хрома(III): $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ и $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$. По-видимому, молекулы воды, связанные во второй координационной сфере (возможно, мостиковыми водородными связями), образуют еще одну сферу, в данном случае вокруг ионов хлора, что можно отразить, записав формулу комплексов следующим образом [804, 2223]: $[Cr(Cl \cdot H_2O)(H_2O)_5]Cl_2$ и $[Cr(Cl \cdot H_2O)_2(H_2O)_4]Cl$.

Согласно концепции Вернера о *пространственной «координационной сфере»*, предполагается существование многочисленных теоретически

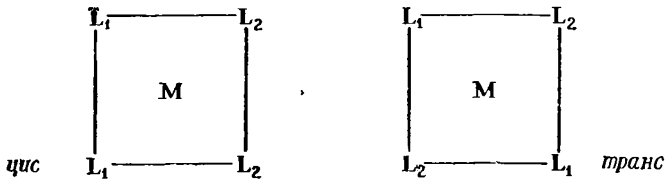
Таблица 1

Наиболее распространенные координационные числа элементов в хелатах



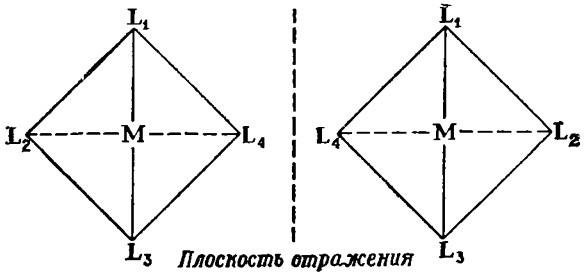
- - - - - - - - КЧ=2
— — — — КЧ=4 *(тетраэдр)*
КЧ=4 *(плоский квадрат)*
———— КЧ=6

предсказываемых изомерных соединений; было показано, что в данном случае теория в общем согласуется с экспериментальными данными. Можно привести следующий характерный пример. Для *плоских квадратных комплексов* (КЧ=4), образованных с двумя различными лигандами L_1 и L_2, можно выделить два *цис-транс*-изомера:



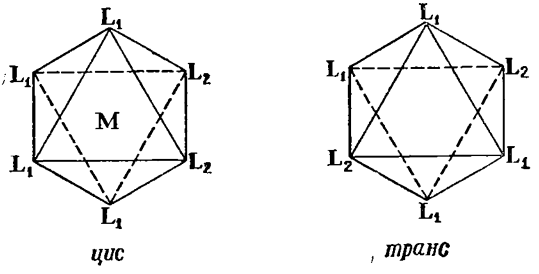
Оптические изомеры в этом случае не образуются. Такие комплексы известны для Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}, Co^{II} и Cu^{II} (Ag^{II}, Au^{III}).

Тетраэдрические комплексы (КЧ=4) с четырьмя различными лигандами образуют оптические изомеры, но не дают *цис-транс*-изомеров, как этого и требует теория:

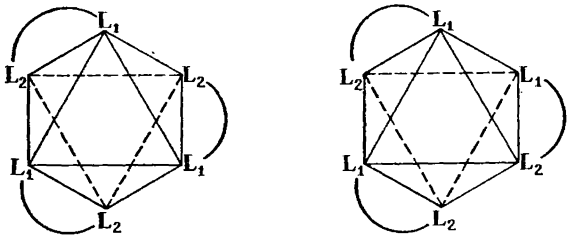


Тетраэдрические комплексы особенно часто образуют B, Be, Zn, Cd и Hg.

Октаэдрические комплексы (КЧ=6) образуют как *цис-транс*-изомеры



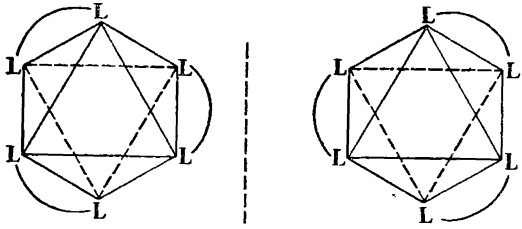
изомеры октаэдрических комплексов с монодентатными лигандами



цис (*цис-цис*) *транс* (*цис-цис*)

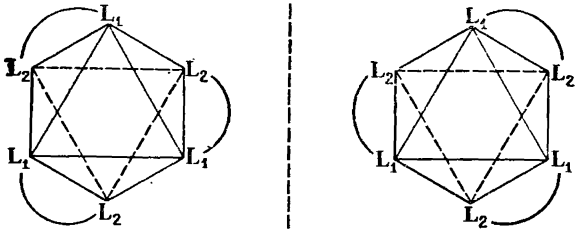
изомеры октаэдрических хелатов с бидентатными лигандами и различными донорными атомами (L_1 и L_2) [2222]

так и *оптические изомеры* с бидентатными лигандами.



Плоскость отражения

оптические изомеры октаэдрических хелатов с бидентатными лигандами и одинаковыми донорными атомами [2223]



Плоскость отражения

оптические изомеры октаэдрических хелатов с бидентатными лигандами и различными донорными атомами, расположенными в полностью *цис*-положениях

Существование и выделение геометрических и оптически активных изомеров служат наиболее существенным подтверждением справедливости координационной теории. Однако для аналитической химии *оптическая изомерия* не имеет значения, если не учитывать особые, очень немногие случаи использования этого явления; например, использование абсорбции оптически активных при хроматографическом разделении комплексов или разделение оптических антиподов с оптически активными ионами. *Геометрические изомеры* часто различаются по окраске [10, 2222]; и, следовательно, образование таких изомеров может влиять на фотометрическое определение. Однако это необходимо учитывать только при образовании инертных комплексов (стр. 62), для которых характерна низкая скорость превращения форм.

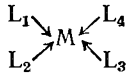
Координационные соединения в твердом виде, растворах и газовой фазе могут быть как *моноядерными*, так и *полиядерными*. Как правило, в аналитической химии имеют дело с моноядерными хелатами (*моноядерными комплексами*) и гораздо реже — с низшими *олигомерами*

(*двух-, трех-* или *четырехъядерными комплексами*). В полиядерных комплексах по крайней мере один донорный атом лиганда должен одновременно принадлежать к координационным сферам двух центральных атомов*. Это имеет место в известных 1 : 1-хелатах (так называемые «вторичные хелаты») — α-оксиоксимов (стр. 80) и, вероятно, в дитизонатах (стр. 86), а также в смешанных хелатах, в основном в таких, которые, помимо хелатообразующих группировок, содержат ОН-группы в роли мостиковых лигандов (стр. 70). Такие *полиядерные хелаты* плохо растворимы в любых растворителях. Предельным случаем полиядерных координационных соединений, в которых нельзя выделить индивидуальные координационные группы, являются труднорастворимые сульфиды — «сульфооснования» (например, $\{(Hg_3S_2)X_2\}_n$), оксиды, гидроокиси и некоторые производные аммиака (например, основание Миллона) и их соли $\{(Hg_2N)X\}_n$. Обсуждение таких соединений выходит за рамки этой книги. Полиядерные оксиды и гидроокиси, однако, близки к так называемым «окрашенным лакам», которые находят широкое применение в аналитической химии и поэтому заслуживают внимания.

Важный принцип химии комплексных соединений и химии хелатов — структурное единство центрального атома и лиганда. Возможность практически неограниченного выбора среди комбинаций металл — лиганд имеет большое значение для аналитического применения хелатов и обусловлена природой и зарядом центрального атома, числом, типом и расположением донорных атомов в молекуле хелатного лиганда, а также координацией центрального атома. В табл. 1 приведены наиболее распространенные координационные числа элементов в их хелатных соединениях, которые сопоставлены с положением элемента в периодической системе. Другие аспекты этой проблемы являются предметом обсуждения следующих глав.

1.2. СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ

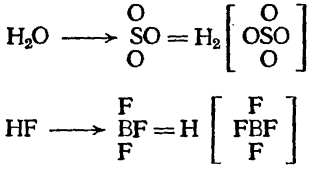
В координационной теории Вернера вопрос о типе связи донорного атома с центральным атомом комплекса не обсуждается. Эта связь в водных растворах не изменяется или почти не изменяется, т. е. комплекс не диссоциирует или диссоциирует в очень небольшой степени, поэтому координационные связи имеют предпочтительно ковалентный характер. С другой стороны, все атомы или группировки атомов, которые могут выступать в роли лигандов, имеют свободную пару электронов. *Координационную связь* можно определить также как вид ковалентной связи, при образовании которой оба связывающих электрона предоставляются донорным атомом. Для ее обозначения часто используют стрелку:



Следует подчеркнуть, что такой способ обозначения указывает только на источник электронной пары и ничего не говорит о типе связей в комплексе. Это особенно ярко проявляется при сравнении комплексных

* Полиядерные комплексы образуют также лиганды с активными группами, расположенными так, что они не могут координироваться одним металлом, и лиганды, содержащие активных групп больше, чем необходимо для насыщения координационных возможностей одного металла. См., например, *Бек М.*, Химия реакций комплексообразования, изд-во «Мир», М., 1973, стр. 250 и сл. — *Прим. перев.*

анионов с одинаковыми лигандами:



В комплексе все связи одинаковы; например, в тетрафторборанионе нельзя отличить связь, образующуюся благодаря присоединению молекулы HF, от трех других ковалентных связей. В общем можно сказать, что координационная связь ничем не отличается от других ковалентных связей.

Образование комплексов особенно хорошо описывается *электронной теорией кислот и оснований Льюиса* [1221]. Согласной это теории, при образовании координационной связи *акцептор электронов* (кислота Льюиса) взаимодействует с *донором электронов* (основанием Льюиса):

Кислота Льюиса (акцептор)	+	Основание Льюиса (донор)	=	Координационное соединение
M^{n+}	+	xL	=	$[ML_x]^{n+}$
SO_3	+	O^{2-}	=	$[SO_4]^{2-}$
BF_3	+	F^-	=	$[BF_4]^-$
$CoCl_3$	+	$3Cl^-$	=	$[CoCl_6]^{3-}$
Cu^{2+}	+	$4NH_3$	=	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
Cu^+	+	$4CN^-$	=	$[Cu(CN)_4]^{3-}$
Fe^{2+}	+	$6CN^-$	=	$[Fe(CN)_6]^{4-}$

По Льюису, в результате «реакции нейтрализации» заполняется свободная электронная оболочка акцептора; при этом особенно устойчивы комплексы, центральный атом которых имеет электронную конфигурацию инертного газа. Например, двухвалентное железо имеет 14 электронов на *M*- и *N*-оболочках*. Присоединяя 6 электронных пар от 6 ионов CN^-, оболочка достраивается до электронной конфигурации криптона с 18 электронами на *M*-оболочке и 8 электронами на *N*-оболочке. Таким же примером может служить реакция Cu^{+1} (18 электронов) с 4 ионами CN^- (8 электронов) с образованием комплекса $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (26 электронов). Довольно устойчивые комплексы образуются и в том случае, когда центральный атом имеет меньше (например, Fe^{3+} в $[Fe(CN)_6]^{3-}$) или больше (например, некоторые комплексы Co^{2+} и Ni^{2+}) электронов, чем в оболочке ближайшего инертного газа. Теория «кислот и оснований» Льюиса используется также в разд. 1.4.3 и 1.4.4.

Выше незначительная диссоциация комплексов в водных растворах рассматривалась как аргумент в пользу утверждения, что координационные связи имеют предпочтительно ковалентный характер. Однако характер связи (разд. 1.4.2—1.4.4) сильно зависит от типа комплекса. Поэтому целесообразно сначала формально разделить комплексы и хелаты на две группы в зависимости от характера связей и затем рассмотреть, как характер связи влияет на пространственное расположение лигандов:

а) комплексы с преимущественно ионным характером связей;

б) комплексы с преимущественно ковалентным характером связей.

* Не совсем точно: двухвалентное железо имеет 14 электронов на *M*-оболочке. — *Прим. перев.*

В комплексах с преимущественно ионным характером связей донорные атомы, координированные вокруг положительно заряженного центрального атома, отрицательно заряжены и, следовательно, должны отталкиваться друг от друга. Поэтому лиганды в таких комплексах должны быть расположены на равных расстояниях друг от друга. Для четырех лигандов это соответствует тетраэдрической, а для шести — октаэдрической координации центрального атома. В хелатах донорные атомы связаны друг с другом мостиковыми группами, и в этом случае могут иметь место отклонения от идеальной тетраэдрической или октаэдрической координации. В предельном случае чисто ионных соединений эти отклонения полностью объясняются типом и последовательностью атомов, связывающих донорные атомы.

В комплексах с преимущественно ковалентным характером связей расположение донорных атомов зависит от пространственных характеристик электронных орбиталей центрального атома, участвующих в образовании связей. Например, в ионе Fe^{2+} имеется 2 спаренных и 4 неспаренных *d*-электрона. Влияние лигандов может привести к спариванию электронов и освобождению первоначально занятых ими *d*-состояний. Поскольку эти орбитали расположены на более низком энергетическом уровне, чем *s*- и *p*-состояния выше лежащей оболочки, то благодаря гибридизации *d*-, *s*- и *p*-орбиталей могут образоваться новые общие гибридные орбитали, которые и будут заняты электронами лигандов. Гибридизация приводит к образованию пространственно направленных связей. В результате гибридизации двух *d*-орбиталей с одной *s*- и тремя *p*-орбиталями (d^2sp^3-гибридизации) образуются шесть связей, направленных в вершины углов правильного октаэдра. Соответственно sp^3-гибридизация приводит к тетраэдрическому, а dsp^2-гибридизация — к плоскостному расположению связей. Пространственное расположение ковалентных тетраэдрических sp^3-связей и октаэдрических d^2sp^3- и sp^3d^2-связей не отличается от пространственного расположения соответствующих ионных связей. Однако плоскостное расположение лигандов, соответствующее *ковалентным* dsp^2*-связям*, в ионных соединениях не встречается. В табл. 2 для ковалентных комплексов некоторых важных катионов приведены типы координации и участвующие в образовании связей электронные орбитали.

Ионы металлов Pt^{2+}, Pd^{2+}, Au^{3+} и Cu^{2+} образуют почти исключительно плоские квадратные структуры, в то время как для Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+} и Mn^{2+} структуры этого типа вообще встречаются гораздо реже и в приведенном ряду металлов распространенность плоских структур снижается. В ковалентных плоских квадратных хелатах этих металлов предпочтительна конфигурация со спаренными электронами (dsp^2-гибридизация), поэтому они представляют собой диамагнитные соединения, например *бис*-(диметилглиоксимато)никель. Для комплексов этого типа менее характерно присоединение дополнительных лигандов, таких, как пиридин или аммиак, с образованием октаэдрических структур. И наоборот, полярный, тетраэдрический парамагнитный *бис*-(ацетилацетонато)никель* очень легко реагирует с пиридином, образуя октаэдрический аддукт. Плоские квадратные комплексы с неспаренными электронами, например комплексы Cu^{2+} (1 электрон), Co^{2+} (1 электрон), Fe^{2+}

* Парамагнитный *бис*-(ацетилацетонато)никель(II) в твердом состоянии представляет собой тример $[Ni(acac)_2]_3$ с октаэдрической конфигурацией никеля(II) [*Bullen G. J., Mason R., Pauling P.*, Inorgan. Chem., 4, 456 (1965)]. В неординирующихся растворителях имеет место равновесие между плоским диамагнитным мономерным и парамагнитным тримерным комплексами; состояние равновесия зависит от температуры и концентрации раствора [*Cotton F. A., Fackler J. P.*, Jr., J. Am. Chem. Soc., 83, 2818 (1961)]. — *Прим. перев.*

Научная
Физ
инв. №

Таблица 2

Структуры ковалентных комплексов металлов

Ион металла	Электронные уровни: занятые	Электронные уровни: свободные	КЧ	Тип координации
Be^{2+}	$1s^2$	$2s^22p^6$	4	sp^3-Гибридизация, тетраэдр
B^{3+}	$1s^2$	$2s^22p^6$	4	
Zn^{2+}	$3d^{10}$	$4s^24p^6$	4	
Cd^{2+}	$4d^{10}$	$5s^25p^6$	4	
Hg^{2+}	$5d^{10}$	$6s^26p^6$	4	
Cu^{2+}	$3d^9/3d^84p^1$	$3d^24s^24p^4$	4	dsp^2-Гибридизация, плоский квадрат
Au^{3+}	$5d^8$	$5d^26s^26p^4$	4	
Co^{2+}	$3d^7$	$3d^24s^24p^4$	4	
Ni^{2+}	$3d^8$	$3d^24s^24p^4$	4	
Pd^{2+}	$4d^8$	$4d^25s^25p^4$	4	
Pt^{2+}	$5d^8$	$5d^26s^26p^4$	4	
Al^{3+}	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^4$	6	sp^3d^2-Гибридизация, октаэдр
Si^{4+}	$2s^22p^6$	$3s^23p^63d^4$	6	
Ge^{4+}	$3d^{10}$	$4s^24p^64d^4$	6	
Sn^{4+}	$4d^{10}$	$5s^25p^65d^4$	6	
Pb^{4+}	$5d^{10}$	$6s^26p^66d^4$	6	
Cr^{3+}	$3d^3$	$3d^44s^24p^6$	6	d^2sp^3-Гибридизация, октаэдр
Mn^{3+}	$3d^4$	$3d^44s^24p^6$	6	
Fe^{2+}	$3d^6$	$3d^44s^24p^6$	6	
Fe^{3+}	$3d^5$	$3d^44s^24p^6$	6	
Co^{2+}	$3d^7/3d^65s^1$	$3d^44s^24p^6$	6	
Co^{3+}	$3d^6$	$3d^44s^24p^6$	6	
Ru^{3+}	$4d^5$	$4d^45s^25p^6$	6	
Ru^{4+}	$4d^4$	$4d^45s^25p^6$	6	
Rh^{3+}	$4d^6$	$4d^45s^25p^6$	6	
Pd^{4+}	$4d^6$	$4d^45s^25p^6$	6	
Ir^{3+}	$5d^6$	$5d^46s^26p^6$	6	
Ir^{4+}	$5d^5$	$5d^46s^26p^6$	6	
Mo^{4+}	$4d^2$	$4d^85s^25p^6$	8	d^4sp^3-Гибридизация, додекаэдр
W^{4+}	$5d^2$	$5d^86s^26p^6$	8	

(2 электрона) и Mn^{2+} (3 электрона), легче присоединяют дополнительные лиганды. В комплексах меди дополнительные лиганды находятся на большом расстоянии от центрального атома по сравнению с плоскостными лигандами; в данном случае говорят об октаэдрическом (4+2) расположении лигандов. Однако существует ряд квазиплоских хелатов Cu^{2+} только с одним дополнительным лигандом. Например, плоский *бис*-(диметилглиоксиматодифенилбор)медь(II) (стр. 107) присоединяет только одну молекулу пиридина. В этом комплексе Cu^{2+} имеет координационное число пять [(4+1)-координация], и центральный атом выступает над плоскостью цикла *бис*-(глиоксиматодифенилбора) в направлении пятого лиганда. Кобальт(II) имеет один неспаренный электрон как в плоских квадратных, так и в октаэдрических комплексах. Но, поскольку в октаэдрических комплексах он расположен на более высоком энергетическом уровне, октаэдрическая структура встречается чаще. Тип структуры очень сильно зависит от природы лиганда. В плоских квадратных комплексах Fe^{2+} и Mn^{2+} имеют два и три неспаренных электрона соответственно, а в октаэдрических — ни одного или один. И действительно, эти металлы очень редко образуют плоские структуры.

Пространственное расположение донорных атомов в хелатных лигандах может обуславливать определенную координацию металла и тем самым исключать возможность другой. Используя специфичность стереохимических требований металлов, можно разрабатывать высокоселективные реагенты.

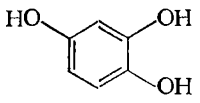
1.3. ТИПЫ КОМПЛЕКСОВ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЙ)

Большинство многочисленных координационных соединений, возможность синтеза которых можно теоретически предсказать, представляют интерес только с научной точки зрения. В аналитической химии находят применение лишь некоторые типы комплексов. Эти комплексы и их важные аналитические свойства кратко описаны ниже.

1.3.1. ДЕНТАТНОСТЬ ЛИГАНДОВ

Соединения, которые образуются при взаимодействии акцепторов и доноров электронов, называют *комплексами,* или *координационными соединениями.* Если взаимодействующий с акцептором реагент, который называют *лигандом* или *лигандной группой,* содержит два или более атомов с донорными свойствами, *лигандных атомов,* то образующееся соединение содержит один или несколько циклов. Соединение этого типа называют *хелатом,* а лиганд — *хелатообразующим реагентом,* или хелатным лигандом. Однако не всякий лиганд, содержащий несколько *донорных атомов,* является хелатообразующим реагентом. Для этого необходимо такое расположение *донорных атомов,* чтобы они могли координироваться одним и тем же центральным атомом. Так, например, гидразин $H_2N—NH_2$ с двумя донорными атомами координируется только одним атомом азота, в то время как этилендиамин $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ — одновременно обоими атомами азота. Естественно, это реализуется при соответствующей валентности центрального атома (и донорных атомов). В гидразине расстояние между двумя донорными атомами слишком мало для того, чтобы была возможна координация обоих атомов азота без искажения связи между ними, в то время как в этилендиамине это расстояние достаточно велико. Таким образом, это требует вполне определенного размера хелатного цикла (разд. 1.4.6).

Однако хелатный лиганд может иметь ряд донорных атомов, из которых при образовании соединений из-за несоответствия между координационными или структурными требованиями металла и лиганда могут координироваться не все донорные атомы или даже только один. Так, в полифеноле



одним центральным атомом координируются только две находящиеся в *орто*-положении ОН-группы.

Для обозначения числа донорных, или лигандных, атомов хелатообразующего реагента, связанных с одним центральным атомом, используют понятие «дентатность». Монодентатными являются такие лиганды, как H_2O, OH^-, F^-, а также гидразин. Этилендиамин представляет собой пример бидентатного хелатного лиганда, диэтилентриамин был бы тридентатным лигандом. Дентатность лигандов и число связей лигандных донорных атомов определяют число возможных хелатных циклов.

Если не все донорные атомы полидентатного хелатного лиганда связаны с центральным атомом (хотя структура лиганда и стехиометрические требования металла не противоречат этому), то говорят об «откры-

той хелатной структуре»; в противоположном случае используют термин «закрытая структура».

Термин «дентатность» («Zähnigkeit», «Zähligkeit», «Zähnig» — *нем.*) связан с образным понятием «хелат» (chele — клешня) и соответствует интернациональному международному словоупотреблению (dentate — *англ.*).

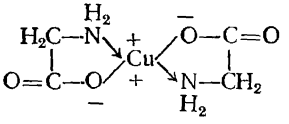
1.3.2. КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ

Как следует из определения, образование комплекса не всегда сопровождается насыщением заряда катиона металла. При присоединении нейтральных лигандов положительно заряженным центральным атомом металла образующийся комплекс имеет заряд, равный заряду исходного катиона. Такая реакция приводит к комплексному, или хелатному, катиону. И наоборот, при присоединении большего числа отрицательно заряженных лигандов, чем необходимо для компенсации положительного заряда катионов, образуются комплексные, или хелатные, анионы. Существуют также комплексные кислоты и основания.

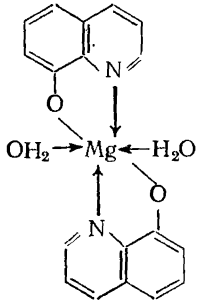
Комплексные ионы другого типа образуются, когда хелатный лиганд содержит кислотные или основные не координируемые металлом группы. Особенно часто встречаются хелатные лиганды, содержащие сульфогруппу SO_3^-. В этом случае лучше использовать понятие «анионный хелат». Оба типа комплексных или хелатных ионов влияют на растворимость хелатов и образование ионных ассоциатов (разд. 1.3.5).

1.3.3. ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Понятие «внутрикомплексная соль» введено Леем [1224] и означает, что при образовании хелата положительный заряд центрального атома нейтрализуется присоединением равного числа отрицательно заряженных лигандов с образованием «внутренней соли». В качестве примера можно привести описанный Леем гликолят меди



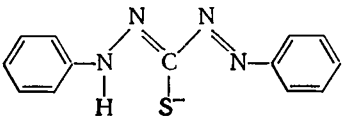
при образовании которого положительный заряд меди нейтрализуется ацетатными группами хелатообразующего реагента, в то время как незаряженные аминогруппы координационно связаны. Внутрикомплексные соединения представляют собой нейтральные хелаты. Все бидентатные хелатные лиганды с одной незаряженной и одной заряженной донорными группами образуют внутрикомплексные соединения, если координационное число металла равно его удвоенному положительному заряду. Если же положительный заряд катиона металла меньше, то внутрикомплексное соединение образуется, когда свободные координационные места занимают нейтральные лиганды, как, например, при образовании *бис*-(8-оксихинолинато)диаквомагния $[MgOx_2(H_2O)_2]$.



К таким комплексным соединениям очень близки по своему поведению некоторые комплексные кислоты (например, экстрагируемый оксихинолинат никеля $H[NiOx_3]$), поскольку они диссоциируют в очень незначительной степени и третью молекулу оксина можно рассматривать как бидентатный нейтральный лиганд $[NiOx_2(HOx)]$ (разд. 1.3.7).

Однако, если при образовании хелата положительный заряд хелатного катиона нейтрализуется присоединением отрицательно заряженных сульфогрупп, такое соединение нельзя считать истинным внутрикомплексным, хотя и в этом случае образуется нейтральный хелат. Нейтральные хелаты такого типа отличаются от истинных внутрикомплексных соединений гораздо лучшей растворимостью в водных растворах. Между двумя предельными типами существует ряд промежуточных соединений. В диметилглиоксимате никеля (формулу см. на стр. 107) с центральным атомом связаны четыре нейтральных атома азота. Нейтрализация положительного заряда осуществляется благодаря отщеплению двух оксимных протонов. Атомы кислорода оксимов связаны водородными мостиковыми связями и образуют два дополнительных хелатных цикла, поэтому еще можно говорить о «внутрикомплексном соединении», хотя его образование осуществляется не при прямом взаимодействии с донорными атомами. Это же справедливо и в отношении трехъядерного *бис*-(дифенилборного)производного диметилглиоксимата никеля (стр. 107), в котором оба положительных заряда никеля компенсируются присоединением отрицательно заряженных тетракоординированных комплексов бора.

Некоторые хелатные лиганды дают два типа внутрикомплексных соединений. Например, дитизон

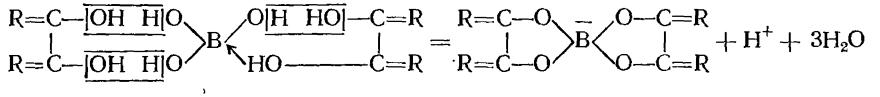


обычно реагирует как бидентатный хелатный лиганд с образованием «первичных дитизонатов», таких, как $Pb(HDz)_2$. Однако катионы некоторых металлов (Ag^+, Pd^{2+}) в сильнощелочных растворах взаимодействуют с отщеплением еще одного протона азота и с образованием «вторичных дитизонатов» (Ag_2Dz, $PbDz$), которые, вероятно, представляют собой полиядерные комплексы с дитизоном в качестве двухосновного тридентатного лиганда.

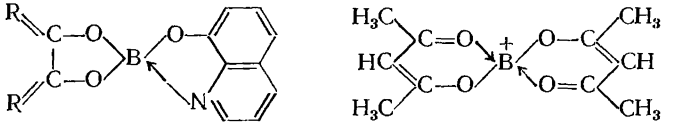
1.3.4. ЭФИРНЫЕ ХЕЛАТЫ

Обычно предполагают, что при образовании хелата акволиганды гидратированного катиона вытесняются донорными атомами хелатного лиганда (стр. 49 и сл.). Эти представления нельзя непосредственно перенести на высокозаряженные катионы небольшого размера, которые в водных растворах находятся не в виде гидратированных катионов, а образуют оксо- или гидроксокомплексы, или, другими словами, присутствуют в растворах в виде оксоанионов или оксокислот. Оксо- и гидроксолиганды вытесняются из координационной сферы лишь немногими некислородными лигандами, например ионом F^- (стр. 60). Несмотря на это, высокозаряженные центральные атомы иногда образуют истинные, довольно стабильные хелаты; однако их химическое поведение отличается от обычных хелатов. Хелаты этого типа устойчивы только в сильнокислых растворах, часто образуются даже в концентрированных кислотах (например, некоторые хелаты бора, стр. 277) и быстро разрушаются в щелочных растворах.

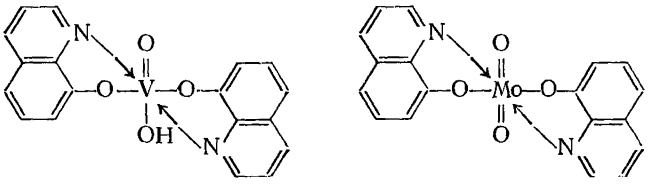
Образование хелатов высокозаряженными катионами металлов небольшого размера можно представить как образование эфира недиссоциированной гидроксокислоты со спиртовыми или фенольными ОН-группами хелатного лиганда. Следующая ступень реакции комплексообразования — взаимодействие другого донорного атома хелатного лиганда с вакантным местом в координационной сфере центрального иона. Типичный пример такой реакции — взаимодействие полиспиртов или полифенолов с борной кислотой:



Такой хелат можно рассматривать и как циклический эфир ортоборной кислоты*. В случае двухосновных спиртов и фенолов образуются сильные одноосновные борорганические кислоты; смешанные хелаты являются нейтральными соединениями, а при взаимодействии с катионами дают хелатные катионы (ср. также стр. 20):



Что касается характера связей, эти соединения не отличаются от бициклических эфирных анионов [стрелка указывает только на происхождение свободной пары электронов, а не на различия в характере связей (стр. 15)]. Бициклические эфиры борной кислоты можно считать также хелатами. Однако для того, чтобы отличить их от обычных «нормальных» хелатов, мы будем называть их «эфирными хелатами». Эфирные хелаты образуются и с другими слабыми или сравнительно сильными кислотами. Хелаты, образованные оксогидроксованадием(IV), диоксомолибденом, диоксовольфрамом и диоксоураном(VI), можно также рассматривать как хелаты, образованные соответствующими ортокислотами.



Свободная ОН-группа в *бис*-(8-оксихинолин)ванадиевой кислоте (стр. 75) имеет еще более кислотный характер. Осторожной нейтрализацией фиолетовой кислоты можно получить желтые щелочные соли, а с одноосновными спиртами — эфиры, окрашенные в красный цвет. В щелочных растворах хелатный лиганд отщепляется с образованием оксоанионов. Различие эфирных и «нормальных» хелатов состоит в том, что эффективная устойчивость (стр. 45 и сл.) обычных хелатов обусловливается конкуренцией между ионами металла и протоном раствора за анион хелатного лиганда и поэтому возрастает с повышением значения pH раствора. В случае эфирных хелатов устойчивость повышается с уменьшением pH раствора, так как она определяется конкуренцией меж-

* Исследования, проведенные Кноком и Тейлором [1114a], показали, что с маннитом реагирует ортоборат-анион $B(OH)_4^-$, а не свободная борная кислота. Результаты этого исследования объяснили, почему диманнитоборная кислота и другие подобные соединения ведут себя необычно и устойчивы в щелочных растворах.

ду гидроксо- и оксоанионами и анионом хелатного лиганда за центральный атом.

Таким образом, тип реакций образования, близость химических свойств со свойствами эфиров и то, что эти хелаты предпочтительно образуются в кислых растворах, оправдывает их выделение в отдельную группу *эфирных хелатов* (*эфирных комплексов*).

С точки зрения аналитика, необычное поведение эфирных хелатов представляет большую ценность. Можно сформулировать общее правило: в кислых растворах образованию эфирных хелатов едва ли будет мешать образование хелатов других металлов и, наоборот, элементы, для которых характерно образование эфирных хелатов, не будут мешать образованию обычных хелатов в щелочных растворах. Однако различие между обычными и эфирными хелатами всего лишь качественное. Например, *трис*-(8-оксихинолинато)алюминий, который рассматривается как обычный хелат, в сильнощелочных растворах также разрушается с образованием анионов оксина и алюминия. Область существования этого хелата в кислых растворах также определяется конкуренцией между ионом металла и протоном за анион оксина, а в щелочных — конкуренцией между анионом оксина с гидроксоионом как лигандом за алюминий. И наоборот, далеко не все эфирные хелаты устойчивы в очень кислых растворах. Так, диоксинатованадиевая и молибденовая кислоты разрушаются уже при pH ниже 2, т. е. они не более устойчивы по отношению к кислотам, чем «нормальные» оксинаты, например оксинаты меди или железа [2219]. Это приводит к сужению области существования таких хелатов так же, как и образование изополикислот этими элементами. Поэтому наряду с образованием изополикислот конкуренция с протоном за оксин, который при этом переходит в катион оксиния, также ограничивает область существования хелатов такого типа. При разрушении кислотами комплекса ванадия был обнаружен оксиниумдекаванадат в качестве промежуточного продукта. Использование хелатообразующих реагентов, сродство к протону у которых менее выражено, таких, как полиспирты, фенолы, производные гидроксиламина, например купферона, и других реагентов, расширяет область существования хелатов в кислых растворах.

1.3.5. ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ

Ионные ассоциаты, или *ионные пары,* представляют собой солеобразные соединения, которые диссоциируют неполностью. Однозначно отнести их к комплексам или координационным соединениям не представляется возможным. Например, галогениды ртути слабо диссоциируют в водных растворах и формально также могут быть отнесены к ионным парам. Галоген соединен с атомом ртути ковалентной связью. В то же время галогениды ртути легко присоединяют дополнительные ионы галогенов, и в этом случае говорят уже о галогенортутных комплексах. Недиссоциированные нейтральные галогениды и комплексы различаются только реакцией образования, но отнюдь не характером связи металл — галоген.

Галогенортутные анионы образуют ионные пары с замещенными аммониевыми, оксониевыми или хелатными катионами. В этом случае говорят о *комплексных,* или *хелатных, ионных ассоциатах.* Эти соединения четко отличаются от собственно координационных соединений (внутрисферных комплексов) тем, что лиганды, образующие ионные пары, не связаны непосредственно с центральным атомом комплексной частицы. Комплексные или хелатные ионные ассоциаты в основном используются в аналитической химии.

При изображении образования ионной пары в виде формулы оба партнера можно разделить точкой с запятой, а весь ассоциат заключить в фигурные скобки:

$$\{(RH)^+;\ [ML_n]^-\}.$$

Комплексные ионные ассоциаты, как правило, довольно хорошо растворимы в органических растворителях. Часто протонированные молекулы полярных органических растворителей («ониевые катионы») играют роль катиона ионной пары. Однако слабо диссоциирующие «соли» (галогениды или псевдогалогениды ртути(II), железа(III) и многих других элементов) также растворяются в органических растворителях. При экстракции металлов могут извлекаться одновременно соединения двух типов, например HgX_2 и $\{(RH)^+; [HgX_3]^-\}$ (стр. 129). Синергетический эффект (стр. 28) многих экстракционных систем можно объяснить образованием ионных пар, поскольку сольватирующие молекулы могут не только непосредственно координироваться центральным атомом, но и входить в состав ионного ассоциата в виде ониевых катионов. Некоторые хелатные или комплексные ионы, которые сами по себе не экстрагируются, можно извлечь, используя образование ионных пар с катионами или соответственно анионами большого размера. В данном случае можно привести большое число примеров экстракции как простых комплексов с монодентатными лигандами, так и хелатов.

При добавлении к водным растворам роданида кобальта(II) ацетона [527—529, 620, 1131] или других кетонов, спиртов и альдегидов [1805, 2289] растворы приобретают интенсивное голубое окрашивание. Появление окрашивания объясняется образованием ионных пар анионом тетрароданидокобальта(II) с «ониевым» катионом $\left[\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!\!OH\right]^+$ $[Co(SCN)_4]^{2-}$. Эта реакция, известная очень давно, была использована для экстракции кобальта [1682]. При этом оксониевый катион был заменен на замещенный аммониевый, фосфониевый, арсониевый или стибониевый катион. На основе этой реакции разработан очень чувствительный фотометрический метод определения кобальта [2442, 2447, 2448]. Псевдогалогенидные комплексы многих других металлов (Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, UO_2^{2+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{3+}) также экстрагируются в виде ионных пар этого типа [2443]. С другой стороны, простые неорганические анионы (Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, MnO_4^-, ReO_4^-, ClO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$) экстрагируются органическими растворителями в виде ионных ассоциатов с катионами тетрафениларсония [254], тетрафенилфосфония [259], трифенилсульфония [257], трифенилолова [261] и трифенилсвинца [254].

Вместо замещенных ониевых или металлоорганических катионов часто используют хелатные катионы, например катион *трис*-(*о*-фенантролин)железа(II) $[Fe(phen)_3]^{2+}$. Последняя реакция применяется для определения и железа, и анионов (стр. 83). Соответственно хелатные анионы образуют экстрагируемые ионные пары с катионами большого размера. При этом часто применяются ионные пары, в которые входят окрашенные катионы метиленового голубого, родамина Б и т. д.; таким образом, бесцветные хелаты переводятся в соединения, которые можно использовать в фотометрическом анализе. Хелаты, содержащие сульфогруппы и благодаря этому растворимые в водных растворах, например образованные нитрозо-R-солью (стр. 348) или ферроном (стр. 302), также образуют экстрагируемые ионные пары с катионами большого размера и могут быть отделены от других элементов и избытка свободного реагента [2444]. Даже образующиеся в концентрированных кислотах эфирные хелаты, например *бис*-(куркуминато)боросульфат [2167], можно извлечь подходящим органическим растворителем [2167]. Оказалось,

что лучшими являются растворители со средними значениями (6—30) диэлектрической проницаемости (ДП $\approx$ 20). По Бьерруму, образование ионных пар способствует повышению ДП растворителя. Однако, очевидно, что при экстракции не очень гидрофобных ионных ассоциатов, таких, как куркуминатоборобисульфат (см. формулу на стр. 147), следует применять достаточно полярные растворители, чтобы обеспечить хорошую сольватацию ассоциата. Экстрагируемость и растворимость изменяются отнюдь не параллельно с образованием ионных пар и существенно зависят также от гидрофильности (или гидрофобности) групп в ионном ассоциате.

Согласно Бьерруму [231], константа ассоциации ионных пар определяется следующей формулой:

$$K = \frac{4\pi N}{1000}\left[\frac{|z_1 \cdot z_2|\, e^2}{(\text{ДП})\, kT}\right]^3 f\left(\frac{|z_1 \cdot z_2|\, e^2}{a\,(\text{ДП})\, kT}\right),$$

где z_1 и z_2 — заряды ионов ассоциата, a — эффективный радиус ионной пары ($r_к + r_а$), ДП — диэлектрическая проницаемость растворителя и e — элементарный заряд. Остальные обозначения общеприняты; функция f представляет собой сложный интеграл. Из табулированных значений этой функции следует [1223], что при 25 °C в 0,01 М растворе соль трехзарядного катиона и однозарядного аниона полностью находится в ассоциированном состоянии. Характерна также сильная зависимость константы ассоциации от диэлектрической проницаемости растворителя.

Образование ионных пар наряду с кинетическими эффектами существенно влияет на эффективную устойчивость комплексных ионов. Например, известно, что скорость реакций замещения отрицательного лиганда на воду

$$[M^{n+}(NH_3)X^{m-}]^{(n-m)+} + H_2O \longrightarrow [M^{n+}(NH_3)(H_2O)]^{n+} + X^{m-}$$

$$(M = Co,\ Cr; \quad X = Cl^-,\ SCN^-,\ SO_4^{2-})\ .$$

[11, 730, 945, 1680, 1680a, 2151] в присутствии двухзарядного аниона SO_4^{2-}) возрастает приблизительно в два раза больше, чем в присутствии однозарядных анионов (NO_3^-, SCN^-). И наоборот, диссоциация $[Fe(phen)_3]^{3+}$ (замена молекулы phen на молекулу H_2O) в присутствии анионов замедляется, например, с $6 \cdot 10^{-3}$ до $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ в 1 М HSO_4^- и до $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ в 1 М NO_3^- (25 °C), в то время как скорость диссоциации $[Fe(phen)_3]^{2+}$ в растворах с равными концентрациями анионов замедляется всего лишь примерно на 10% [513]. Аналогичные закономерности обнаружены и для хелата никеля [500]. Рассмотренные особенности ионных ассоциатов следует объяснять электростатическими эффектами. Влияние на кинетику обмена лигандов ионного ассоциата связано со степенью ассоциации по Бьерруму и, следовательно, как и ассоциация, возрастает с увеличением заряда аниона, образующего соответствующую ионную пару. При этом предполагается, что поле ассоциированных анионов способствует повышению электронной плотности связи M—L в комплексах. В результате скорость реакции обмена незаряженных лигандов (phen) снижается. В случае отрицательных лигандов сила отталкивания между лигандами комплекса и ионной пары приводит к увеличению скорости обмена. Для хелатного катиона, например $[Fe(phen)_3]^{2+}$, вода из гидратной оболочки может вытесняться ассоциированным анионом, что приводит к снижению скорости гидратации исходного катионного хелата. В настоящее время экспериментальных данных еще недостаточно для того, чтобы делать какие-либо общие выводы. Во всяком случае, образование ионных пар может влиять на устой-

чивость или, что более правильно, «инертность» (стр. 62) некоторых хелатов. По-видимому, существует связь между каталитической и биологической активностью хелатов и их поведением по отношению к электролитам и протеинам, для которых наблюдали подобные эффекты [563].

1.3.6. ЖИДКИЕ ИОНООБМЕННИКИ

Если высокомолекулярный несмешивающийся с водой амин привести в контакт с кислым водным раствором, то часть кислоты перейдет в органическую фазу с образованием «аммонийной соли». Очевидно, что из-за гораздо меньшей диэлектрической проницаемости органической фазы ионы аммонийной соли в этой фазе будут представлены в виде ассоциатов большого размера (разд. 1.3.5). Такие несмешивающиеся с водой ионные ассоциаты могут при перемешивании с водными растворами обратимо обмениваться с анионами водного раствора. Например, при контактировании раствора аммонийнохлоридного ассоциата с концентрированным водным раствором нитрата натрия хлорид-ион практически полностью переходит в водную фазу с одновременным образованием ионной пары нитрата аммония в органической фазе. И наоборот, в соответствии с равновесием $\{R_2NH_2^+;\ Cl^-\} + NO_3^- \rightleftarrows \{R_2NH_2^+;\ NO_3^-\} + Cl^-$ нитрат-ион можно заменить на хлорид-ион, перемешивая органическую фазу с концентрированным водным раствором NaCl. Такие ионные ассоциаты с высокомолекулярными катионами ониевого типа ведут себя точно так же, как и твердые ионообменники. Именно поэтому их называют «жидкими ионообменниками». Соответственно высокомолекулярные несмешивающиеся с водой органические замещенные кислоты могут обменивать протон на металл или комплексный катион водного раствора. Эти соединения называют «жидкими катионообменниками». Применение жидких ионообменников позволяет реализовать такие же методы разделения, как и в случае твердых ионообменных смол.

Методика работы при использовании жидких ионообменных смол аналогична используемой при экстракции [960] (стр. 129). Преимущество экстракционного варианта состоит в его быстроте, недостаток — в том, что реализуется однократное распределение между водной и органической фазами, так что полное разделение возможно только в системах с сильно различающимися коэффициентами распределения. Ионы с близким химическим поведением, например ионы редкоземельных элементов [2159], можно разделить, используя распределительную хроматографию; в этом случае жидкий ионообменник наносят на инертный носитель, например целлюлозу. Бумагу, пропитанную жидким ионообменником, можно использовать для разделения металлов методом хроматографии на бумаге [392, 2158].

Наиболее распространенные жидкие ионообменники — соединения с молекулярным весом от 250 до 500 в основном с одной реакционной группой в молекуле [1181]. В качестве жидких анионообменников чаще всего используют первичные, вторичные или третичные амины: триалкилметиламин (праймен ДМ), N-додецил-N-триметиламин (амберлит ЛА-1), N-лаурил-N-триалкилметиламин (амберлит ЛА-2), три-N-гексиламин (ТГА), тризооктиламин (ТИОА) [1071, 1338, 2286] и др. В качестве жидких катионообменников применяют монододецилфосфорную кислоту, ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и динонилнафталинсульфокислоту (ДНС) [1689]. Колеман с сотр. [453] исследовал 24 разных жидких катионообменника, из которых два последних из вышеперечисленных нашли аналитическое применение. Другие жидкие ионообменники и их применение описаны Джианнотти [752, 753].

Первые работы по использованию длинноцепочечных аминов для разделения анионов были выполнены Смитом и Пэйджем в 1948 г. [2022]. Обзор аналитических методов разделения с использованием жидких ионообменников опубликован Грином [799]*. В настоящее время обстоятельно исследовано только разделение хлорокомплексов металлов с жидкими анионообменниками. Интересно, что в этом случае появляется возможность разделения очень близких по свойствам тантала и ниобия, так как только ниобий дает оксохлорокомплексы $[NbOCl_4]^-$ или $[NbOCl_5]^{2-}$, которые образуют ионные ассоциаты с амином [953, 1215]. Очень подробно исследована экстракция урана [2272].

Недостаток экстракционных методов разделения с применением жидких ионообменников — необходимость в большинстве случаев последующей реэкстракции и использование для определения металла какого-либо дополнительного метода, например титриметрического. Именно поэтому жидкие ионообменники очень часто применяются в радиохимическом анализе; в этом случае можно использовать прямое измерение активности органической фазы [369, 370, 1215, 1363, 2358, 2359]. Окрашенные анионы, например, $Cr_2O_7^{2-}$, можно экстрагировать из 1 М HCl [614] с последующим фотометрированием органической фазы. Такой подход может быть использован при определении комплексных анионов, например упоминавшегося выше иона $[Co(SCN)_4]^{2-}$ [1940]. Описан косвенный метод определения анионов, основанный на использовании интенсивно-окрашенного анионообменника, включающего анионы $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ и катионы тетра-*н*-гексиламмония [488]. При этом концентрацию неокрашенного экстрагируемого аниона в водной фазе определяют по окраске перешедшего в водную фазу комплексного аниона кобальта(II).

До сих пор жидкие катионообменники в основном применяются для разделения трудноразделяемых ионов, например ионов редкоземельных элементов [1617], кальция и стронция-90 [1363], а также для решения других аналогичных задач.

Ионные ассоциаты довольно хорошо растворимы в инертных растворителях, и в этом случае чаще всего используют разбавленные растворы экстракционного реагента в четыреххлористом углероде, углеводородах и других подобных растворителях. Технически методы разделения с применением жидких ионообменников не отличаются от экстракции ионных ассоциатов инертными растворителями, тем более что при использовании жидких анионообменных смол собственно анионообменный реагент — анионный ассоциат с ониевым катионом — часто образуется лишь в результате протонирования исходного реагента при контактировании с кислой водной фазой. Поэтому все описанные в предыдущем разделе примеры экстракции ионных пар могут быть отнесены к *системам с жидкими ионообменниками,* хотя это понятие, как правило, используется только для описания систем с высокомолекулярными реагентами.

С некоторым приближением к этой группе можно отнести *реакции вытеснения.* Под реакциями вытеснения в аналитической химии подразумевают реакции обратимого обмена катиона хелата, такие, как реакции замещенных дитиокарбаминатов [273]. Обменные реакции между достаточно сильно различающимися по устойчивости хелатами часто используются для повышения селективности разделения или для того,

---

* См. также *Шмидт В. С.,* Экстракция аминами, Атомиздат, М., 1970; *Блюм И. А.,* Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей, изд-во «Наука», М., 1970. — *Прим. перев.*

чтобы перевести бесцветный хелат в окрашенный (стр. 222)*. Обменные экстракционные реакции хелатов и реакции обмена ионов с ионными ассоциатами отличаются тем, что при диссоциации хелатов разрушается большее число связей, чем при диссоциации ионных ассоциатов. Поэтому обменные реакции хелатов по сравнению с жидкими ионообменниками проходят с большей затратой энергии и органичены только быстро диссоциирующимися хелатами (в обычном смысле). Эти реакции неприменимы в случае инертных хелатов и поэтому наиболее успешно применяются к хелатам с преимущественно ионным характером связей. Как обменные реакции, так и реакции с жидкими ионообменниками могут использоваться не только в двухфазных системах. Например, реакции титрования по методу замещения (стр. 218) представляют собой реакции вытеснения в жидкой гомогенной фазе. Соли полифосфорных кислот с щелочными металлами, например, соль Грэхема $(NaPO_3)_x$ и соль Куролша $(KPO_3)_x$, образуют очень вязкие водные растворы со свойствами ионообменника. Такие системы эффективно поглощают ионы Ca^{2+} и могут использоваться для смягчения воды.

1.3.7. СИНЕРГИЗМ

Понятие «синергизм» определяет одновременное (совместное) действие двух веществ, результат которого отличается от простой суммы результатов воздействия каждого вещества отдельно. Обычно это понятие используется в смысле *положительного синергизма* при описании экстракционных реакций распределения.

В общем синергетические эффекты не ограничены экстракционными реакциями. Это явление также с положительным результатом имеет место при реакциях осаждения. Например, добавление менее гидрофильного катиона хинолиния или 8-оксихинолиния приводит к уменьшению растворимости гетерополикислоты $H_4[Si(Mo_8O_{10})_4]$. К синергетическим относятся также «эффекты утяжеления» (стр. 127). Можно отметить синергетические эффекты и в фотометрии, такие, как реакция углубления окраски при добавлении солей Ca^{2+} в случае определения алюминия с ализарином (стр. 269) или при действии тиогликолевой кислоты при определении серебра (стр. 384). Число подобных примеров можно было бы без труда увеличить.

Однако наибольшее значение синергетические (синергистические) эффекты имеют в случае экстракции. Впервые это явление было обнаружено Блейком и сотр. [240]. Эти авторы полагали, что синергетическая экстракция ограничивается только ураном и вполне определенной комбинацией реагентов — смесью диалкилфосфорной кислоты с нейтральными экстракционными реагентами. Ирвинг и Эджингтон [957] обнаружили ряд синергетических реакций и показали, что синергизм при экстракции металлов имеет общее значение и может проявляться в самых разных формах. Были сформулированы условия, при которых в экстракционных системах проявляются синергетические эффекты:

а) Один из активных компонентов смеси должен обладать способностью нейтрализовать заряд экстрагируемого иона металла. Это имеет место предпочтительно при образовании внутрикомплексного соединения или хелата вообще.

б) Второй активный компонент должен обладать способностью вытеснять оставшиеся координированные молекулы воды из координационной сферы формально нейтрального комплекса и, таким образом, делать его менее гидрофильным.

---

* См. также обзор по использованию обменных экстракционных реакций хелатов для определения элементов: *Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А.*, Журн. аналит. химии, **23**, 1124 (1968). — *Прим. перев.*

в) Второй активный компонент смеси не должен быть гидрофильным и должен образовывать менее прочную связь по сравнению с первым.

г) Экстрагируемые соединения должны быть координационно-насыщенными.

д) Стереохимия лигандов не должна приводить к стерическим затруднениям при образовании смешанных соединений.

Приведенные требования к системам могут модифицироваться и не обязательно должны выполняться одновременно. Так, например, второй активный партнер, роль которого сводится к вытеснению молекул воды из координационной сферы металла, может быть идентичен первому, хелатообразующему реагенту. Нейтрализация положительного заряда центрального иона, а также нейтрализация отрицательного хелатного аниона может осуществляться другим реагентом. Две последние реакции являются типичными реакциями образования ионных ассоциатов; таким образом, в этом случае повышение эффективности извлечения также можно отнести к синергизму.

Ниже приведены примеры наиболее важных типов синергетических экстракционных реакций.

Экстракция соединений урана с хелатными лигандами типа $(RO)_2POOH$ становится гораздо эффективней в присутствии нейтральных лигандов типа $(RO)_3PO$ или R_3PO; при этом образуются комплексы $[UO_2((RO)_2RO_2)_2(R_3PO)_2]$. Ирвинг и Эджингтон в качестве модельной системы исследовали экстракцию UO_2^{2+} с 1,1,1,-трифтор-3-[теноил-(2′)]-ацетоном (ТТА) в присутствии синергетического реагента три-*н*-бутилфосфата (ТБФ) и нашли, что в этой системе образуются соединения $[UO_2(TTA)_2ТБФ]$ и $[UO_2(TTA)_2(ТБФ)_3]$. Синергизмом можно объяснить также повышение эффективности извлечения в приведенных ниже экстракционных системах. Оксихинолинаты щелочноземельных металлов, например $SrOx_2 \cdot 2H_2O$, не экстрагируются, поскольку они содержат гидрофильный лиганд H_2O. Однако в присутствии очень большого избытка оксина экстрагируются соединения состава $H[SrOx_3]$ [2230] или $SrOx_2 \cdot 2HOx$ [569]. Образованием экстрагируемых комплексов состава $H[MOx_3]$ [2219] можно также объяснить экстракцию Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, так как из водного раствора эти металлы осаждаются в виде соединений $MOx_2 \cdot 2H_2O$ и только Fe^{2+} в этих условиях окисляется и осаждается в виде $FeOx_3$. Еще одним примером синергетической экстракции служит реакция вытеснения спиртом или амином одной или двух молекул воды из соединений $ZnOx_2 \cdot (H_2O)_2$, $CdOx_2 \cdot (H_2O)_2$ [2228] (стр. 78). Тридентатные основания Шиффа, которые образуются при реакции расщепления тиазолинов (стр. 85), а также тетрадентатный реагент ГБОА (стр. 313) занимают не все координационные места в координационной сфере центральных атомов, и поэтому хелаты, образуемые этими лигандами, также лучше экстрагируются в присутствии синергических нейтральных реагентов. Такой подход позволяет составлять многочисленные комбинации из хелатообразующих реагентов, содержащих недостаточное число донорных атомов для того, чтобы занять все координационные места центрального атома и нейтральных донорных реагентов. Например, хелаты ГБОА с двухзарядными катионами металлов M^{2+} можно извлекать в присутствии высших спиртов [2237], поскольку при этом образуются экстрагируемые комплексы $[M(ГБОА)(ROH)_2]$. Что касается UO_2^{2+}, для которого особенно подробно описаны другие синергетические системы, то в данном случае этот элемент экстрагируется сравнительно плохо, так как хелат уранила с ГБОА не координирует молекул спирта.

Примеры стерических затруднений при синергетических реакциях описаны Шпеккером и сотр. (стр. 122). Использование стерических эф-

фектов позволило также показать, что синергетические эффекты могут быть обусловлены как координацией второго партнера, так и образованием ионных пар. Например, Mg^{2+} экстрагируется оксином в присутствии диалкиламина [2226] (стр. 331) и даже тетраалкиламмонийиодида [994] (который не может присоединяться координационно). В случае оксината цинка молекула амина связана координационно (стр. 78) и добавление солей тетраалкиламмония, напротив, не влияет на экстракцию.

По-видимому, синергетические эффекты, наблюдаемые очень во многих экстракционных системах со смешанными растворителями, также объясняются координацией активного растворителя катионом металла или образованием ионных пар.

1.3.8. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ИОНООБМЕННИКИ

В разд. 1.3.6 рассмотрены жидкие ионообменники. Этот раздел полностью посвящен *твердым ионообменникам* — полиэлектролитам, которые могут извлекать из раствора электролита ионы, одновременно отдавая в раствор эквивалентное количество ионов этого же знака. В зависимости от типа обменивающихся ионов различают *катионо-* и *анионообменные смолы* (катиониты и аниониты соответственно) и *амфотерные анионообменные смолы* (амфолиты), которые связывают как анионы, так и катионы. Твердая основа может быть неорганическим материалом; например, γ-Al_2O_3 [2218], SiO_2 [2233], фосфат циркония и другие неорганические соединения [48]. Однако в настоящее время гораздо большие значения имеют твердые ионообменные смолы на фенолформальдегидной, полистирольной или другой основе с определенными *функциональными группами*, например $-SO_3^-$, $-PO_3^{2-}$, $-COO^-$, $-O^-$ (в случае катионитов) и $-NR_3^+$ (в случае анионитов). Теория действия и области применения таких ионообменных смол общеизвестны и подробно обсуждены в многочисленных монографиях и учебниках [242, 531, 882, 1160, 1180, 1476, 1558, 1791, 1809, 1838, 2311], поэтому останавливаться здесь на деталях метода нецелесообразно. В связи с комплексообразованием и, в частности, хелатообразованием наибольший интерес представляют *селективные* и *специфичные ионообменники.* В первую очередь к таким ионообменным смолам относятся *хелатообразующие ионообменные смолы,* известные в литературе также под названием *хелатных,* или *хелонных* смол; сообщение об их синтезе впервые опубликовано в 1956 г. [843]. Несмотря на все возрастающий интерес к хелатным ионообменным смолам, до сих пор опубликовано всего лишь несколько обзорных работ на эту тему [1405, 1783, 1894]*.

Селективность обычных ионообменных смол не очень высокая и определяется следующими факторами [882]:

а) *Валентностью противоиона* (*электроселективностью*). В равновесии с разбавленным раствором ионообменник предпочтительно сорбирует противоионы с более высоким зарядом, что объясняется доннановским потенциалом.

б) *Сольватацией и набуханием ячейки.* Ионообменник предпочтительно сорбирует противоионы, эквивалентный объем которых в сольватированном состоянии относительно небольшой, что приводит к меньшему набуханию. Этому процессу способствует увеличение разности эквивалентных объемов, емкости и степени сшивки ионита, а также снижение общей концентрации раствора и эквивалентной доли ионов относительно меньшего размера.

* Этому вопросу посвящена книга *Херинг Р.,* Хелатообразующие ионообменники, изд-во «Мир», М., 1971. — *Прим. перев.*

в) *Сетчатым эффектом.* При увеличении степени сшивки матрицы отдельные области или даже весь ионит из-за пространственных препятствий становится недоступным для ионов большого размера.

г) *Специфичным обменом на ионитах.* Селективность ионитов обычно выше по отношению к ионам, которые образуют с функциональными группами ионообменника ковалентные связи, т. е. специфические соединения или ионные ассоциаты.

д) *Электростатические силы притяжения* могут привести к локализации противоиона вблизи функциональной группы обменника. Эти силы, как и для доннановского потенциала [п. «а»], проявляются предпочтительно в случае многозарядных ионов, а иногда, так же как и для избирательности, обусловленной набуханием смолы, для ионов небольшого размера [п. «б»]. Иногда имеют место интересные случаи обращения. Так, например, при приблизительно одинаковом эквивалентном объеме Ag^+ и Tl^+ поглощаются сульфосмолами лучше, чем ионы щелочных металлов, так как эти ионы благодаря более высокой поляризуемости могут подойти ближе к функциональным группам обменника.

е) *Ассоциация и комплексообразование* снижают активность ионов в растворе и поэтому сдвигают положение ионов в ионообменных рядах. Из этого следует, что катиониты предпочтительно сорбируют такие катионы, которые в растворах не образуют с анионами комплексов с меньшим положительным зарядом или отрицательно заряженных комплексов. Аниониты, наоборот, предпочтительно сорбируют катионы, образующие в растворах с анионами более отрицательно заряженные комплексы. На этой основе разработано большое число аналитических методов разделения [1159, 1160]. В качестве типичного примера можно привести метод отделения катионов, образующих хлорокомплексы, на анионитах. При хроматографировании концентрированных солянокислых растворов сорбируются все хлорокомплексы, и только ионы металлов, не образующие комплексы, например Al^{3+}, остаются в элюате. При элюации раствором соляной кислоты с уменьшающейся концентрацией соляной кислоты (градиентное элюирование) сначала вымываются катионы, образующие наименее прочные хлорокомплексы, затем остальные катионы в последовательности, соответствующей возрастанию устойчивости комплексов.

Этот принцип разделения имеет многочисленные варианты и в основном используется при разделении на обычных ионитах, а также может использоваться в случае всех тех комплексообразующих и хелатообразующих реагентов, которые дают растворимые в воде комплексы. При этом разделение однозначно определяется константами устойчивости комплексов и хелатов [1791] в той мере, в какой можно пренебречь указанными выше вторичными эффектами. Так, 0,01 М раствор ДЦТА (1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислоты) элюирует Ba^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+} в соответствии с рядом значений для комплексов [1684]:

Некоторые измеряемые величины	Ba^{2+}	Ca^{3+}	Mg^{2+}
$pK_{M-ДЦТА}$	8,0	12,5	16,8
pH полного элюирования	7,4	4,6	2,0
pH 50%-ной сорбции	8,9	5,3	2,0
pH полной сорбции	10,1	6,7	4,7

Таким образом, если не учитывать эффект сшивки, селективность обычных ионитов определяется, как правило, каким-либо процессом образования ассоциата или соединения с ионитом или с лигандами в растворе, т. е. процессом сольватации, образованием ионного ассоциата, комплекса или хелата.

Образование ионных ассоциатов сильно зависит от диэлектрической проницаемости растворителя (разд. 1.3.5), поэтому на селективность сорбции влияет также *изменение состава растворителя.* Исследованием влияния состава растворителя на избирательность сорбции особенно много занимался Коркиш и сотр. [1144—1146]. Эти авторы описали селективные методы выделения урана, тория и других элементов из растворов, содержащих спирты, эфиры, кетоны и низшие органические кислоты. При добавлении к водной фазе органического растворителя сорбируемость неорганических ионов и селективность поглощения резко возрастают. По Коркишу, это определяется следующими причинами:

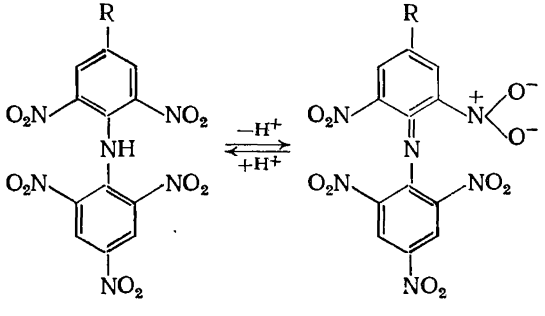
а) Ионообменные смолы в растворителях с более низкой диэлектрической проницаемостью, как правило, набухают меньше. Это способствует образованию ионных пар функциональными группами ионита, благодаря чему снижается эффективное число осмотически сорбируемых ионов. Снижение набухаемости (что однозначно более высокой степени сшивки) также приводит к повышению селективности сорбции.

б) При повышении концентрации органического растворителя в растворе вследствие частичной дегидратации ионов усиливается межионное обменное взаимодействие, ассоциация ионов и образование комплексов. Поскольку устойчивость заряженных комплексов при добавлении органических растворителей повышается (для отрицательно заряженных комплексных ионов см. [1161]), можно, например, из органических растворителей сорбировать анионитами даже такие катионы, которые в обычных условиях образуют лишь очень слабые анионные комплексы.

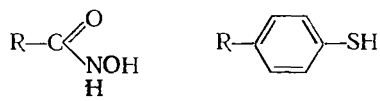
в) При хроматографировании смесью растворителей фаза смолы значительно обогащается водой. Это приводит к дополнительному обогащению смолы гидрофильными электролитами благодаря эффекту распределения («нейтральная адсорбция»).

Селективность ионитов особенно сильно возрастает при введении *специальных функциональных групп,* которые взаимодействуют только с определенными ионами. Например, по отношению к протону H^+ селективными являются слабокислые катиониты с карбоксильными и фенольными OH-группами. Аналогично слабым комплексообразующим реагентам, которые более селективны по сравнению с сильными, потому что они взаимодействуют с меньшим числом ионов, слабокислые или слабощелочные иониты более селективны по сравнению с сильнокислыми или сильнощелочными.

Исключительно плодотворным для разработки специфичных ионитов явилось предложение вводить в основу такие функциональные группы, которые особенно сильно взаимодействуют с определенными противоионами. Высокая энергия взаимодействия характерна для групп, которые образуют труднорастворимые осадки или устойчивые комплексы с определенными ионами. Первым синтетическим ионитом с органической основой, синтезированным с этой целью, был ионит, содержащий фрагмент, напоминающий реагент на калий, — *дипикриламин* [1386, 2007]:



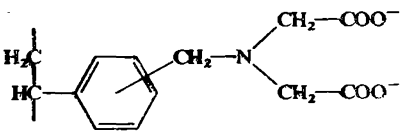
Этот обменник представляет собой очень слабокислый катионит, который действует только в сравнительно щелочной области. Однако избирательность обменника на K^+ значительно выше, чем на более легкие ионы щелочных металлов [2007]. Иониты, содержащие *группировки гидроксамовой кислоты,* селективно сорбируют ионы Fe^{3+} [385]



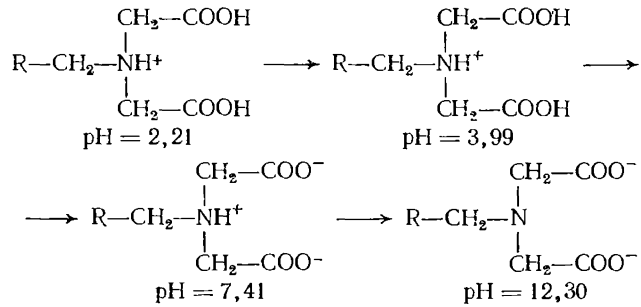
в то время как иониты с *тиольными группировками* селективны на ртуть [281, 711], а иониты с *группировками фосфоновой кислоты* $R—OCH_2—PO_3^{2-}$ и другими подобными группировками [1342, 1462] — на элементы, образующие труднорастворимые фосфаты (Th, U, Fe [1342]).

Можно привести еще пример следующих ионитов с хелатообразующими группировками: с *дитизоновыми группировками* на карбоксиметилцеллюлозной основе (селективность совпадает с селективностью мономера [140]); с *группировкой антраниловой кислоты* [710, 818] (иониты, селективные на Zn и другие переходные металлы); с *о-аминофенолом, м-фенилендиглицином* [710]; с *8-оксихинолином* [212, 1616] (позволяет разделять Cu и Ni); с *группировкой антраниловой кислоты,* содержащей два остатка *уксусной кислоты в N,N′-положениях,* и с группировкой *м-фенилендиаминтетрауксусной кислоты* [139]. Последние из названных ионитов содержат комплексонатные группировки. Эффективность сорбции ионов этими смолами сильно зависит от значения pH раствора.

Хелатная смола с *иминодиуксусными группировками* на стирольно-дивинилбензольной основе [1179] выпускается промышленностью — «хелатная смола дауэкс А-1» (дауэкс А-1) и «келекс 100» [532]. Эта смола очень сильно набухает; ее объем увеличивается более чем на



100% при переходе из H^+- в Na^+-форму*. На основе спектроскопических данных Шварц [1906] пришел к выводу о существовании следующих групп:



* Недавно предложен хелатообменник, который представляет собой шарики из пористого стекла, покрытого слоем хелатообразующего реагента. Для этого шарики сначала обрабатывают аминопропилтриэтоксисиланом и затем, используя реакцию азосочетания, закрепляют на поверхности хелатообразующий реагент. Такой хелатообменник практически не изменяется в объеме, хотя емкость его невелика [*Sugawara K. F., Weetall H. H., Schucker G. D.,* Anal. Chem., **46**, 489 (1974)]. — *Прим. перев.*

Поведение смолы полностью аналогично мономерным комплексам, например, метиламинодиуксусной кислоте (стр. 54). В сильнокислых растворах дауэкс А-1 играет роль анионита. Шмуклер [1893] сравнил сорбцию Pb и Cu на смоле дауэкс А-1 и обычном ионите дауэкс 50 и установил, что емкость хелатной смолы значительно выше. Бергер и сотр. [204, 205] использовали суспензию из 5 г целлюлозы и 30 г ионита келекс 100 в Na^+-форме для приготовления тонких фильтрующих пластинок. Эти авторы разделяли Ca, Sr и Ba и показали, что имеется четкая зависимость между подвижностью и устойчивостью комплексов металлов с ЭДТА. Соответствие селективности смолы по отношению к ионам M^{2+} с устойчивостью комплексов ЭДТА установил также Россе [1804] и другие исследователи [1987].

Иониты этого типа, но с другими функциональными аминокислотными группировками были приготовлены Моррисом с сотр. [1442], Герингом [886, 887, 889, 2386] («хелоновые смолы»), Блазиусом [243, 250] и другими авторами [221, 1616, 1172—1176] и использованы для разработки методов разделения. Для хелатных смол с саркозиновыми [887], иминодиуксусными и иминодиуксуснопропионовыми группировками характерна обычная последовательность сорбции: $Cu^{2+} > UO_2^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Be^{2+} > Mn^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. Для других, особенно высокозаряженных катионов (Pd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, VO^{2+}) бо́льшую роль играют кинетические характеристики хелатообразования [888]. В этом случае также проявляется «инертность» комплексов.

Другие аномалии при сорбции объясняются сдвигом окислительно-восстановительных потенциалов (Au^{3+}, Hg_2^{2+}, Co^{3+}, V^{2+}, VO_2^+, Fe^{2+}) или образованием нерастворимых соединений на частичках смолы (Sn^{2+}, ZrO^{2+}, Th^{4+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}). Такие аномальные явления удается использовать для разработки специальных методов разделения, повышая температуру эксперимента и (или) используя для элюирования концентрированные кислоты [889]. Ионит на основе *N-метил-β-аминопропионовой кислоты* из-за меньшей устойчивости алифатического 6-членного цикла (стр. 47 и сл.), обусловленной индукционными эффектами метильной группы, является слабым хелатным лигандом с преимущественно амфолитным характером [934]. Эта смола сорбирует Cu^{2+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, Fe^{3+}, UO_2^{2+}, $[AuCl_4]^-$, VO_3^- и не сорбирует Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Tl^+, редкоземельные и щелочноземельные элементы; при pH=1—2 этот ионит селективно сорбирует Bi^{3+}. Смола удобна также для концентрирования благородных металлов из очень разбавленных растворов.

β,β′,β″-*Триаминотриэтиленамин* (tetren) с 1,2-дибромэтаном образует полимер [2419], который сорбирует металлы в последовательности Cu>Ni>Co>Zn, в то время как при элюировании последовательность изменяется:

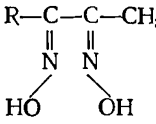
$$\underset{\text{pH=2}}{Co} > \underset{\text{pH=1}}{Cu} > \underset{\text{1 н. HCl}}{Zn} > \underset{\text{конц. HCl}}{Ni}$$

что объясняется образованием инертных комплексов.

При полимеризации винилметилкетона и одновременной конденсации с уксусным антидридом получается хелатная смола, функциональная группа которой соответствует *ацетилацетону* $R—CH_2—CO—CH_2—CO—CH_3$ [911]; этот ионит образует сравнительно устойчивые хелаты с UO_2^{+2} ($pK=8{,}8$) и Cu^{2+} ($pK=7{,}0$).

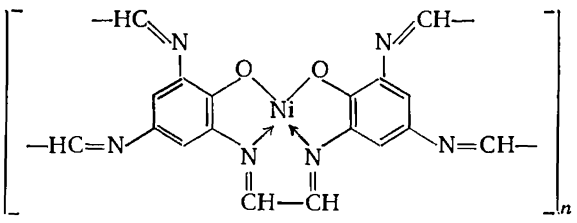
Андельман и Хоэшл [51] приготовили хелатную смолу с *диоксимной группировкой* и сравнили способность ионита и мономерного диметилглиоксима образовывать хелаты. Из полученных данных следует, что

UO_2^{2+} образует одинаково устойчивые хелаты с ионитом и мономерным лигандом; Ni сорбируется слабее, чем UO^{2+}, но прочнее, чем Nd^{3+} и Pr^{3+}.



Очень селективный ионит на благородные металлы (Sel-K3) синтезировали Левандовский и Щепаник [1219], введя в качестве функциональной группы реагент Файгля *п-диметиламинобензилиденроданин*. Этот ионит сорбирует Cu^{I}, Ag^{I}, Hg^{II}, Au^{III}, OsO_4, Pt^{IV}, Pd^{II}; все остальные ионы вымываются 0,01 н. кислотой. Введением в качестве функциональной группы *морина* [1220] получена хелатная смола (Sel-K2), которая избирательно сорбирует Zr и Hf и позволяет селективно отделять их от других металлов.

Почти специфичный хелатный сорбент удалось приготовить Байеру и сотр. [141—143], которые ввели в *полимерное основание Шиффа* функциональную группу, аналогичную ГБОА (стр. 67), использовав конденсацию 2,6-диамино-*п*-крезола и 2,4,6-триаминофенола с глиоксалем в слабощелочной среде при большом избытке глиоксаля. Чтобы повысить емкость, поликонденсацию проводили в присутствии солей никеля; при этом образовывался полимерный комплекс никеля с защищенными функциональными группировками [145]; затем никель вымывался разбавленной соляной кислотой (pH=1—1,5).



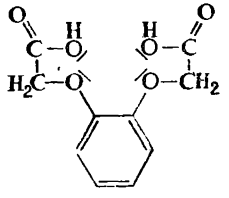
Этот полимерный хелатный лиганд образует менее устойчивые хелаты по сравнению с мономерным лигандом ГБОА и поэтому несравнимо более избирателен. При pH>5 ионит сорбирует только $Cu^{2+}>UO_2^{2+}>Co^{2+}$, Ni^{2+}; Ni^{2+} элюируется уже ацетатным буферным раствором с pH=3,4; остальные ионы элюируются разбавленным раствором минеральной кислоты (UO_2^{2+} раствором с pH=2,2, Cu^{2+} — с pH=1,8). Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+} и другие двухзарядные катионы металлов заметно сорбируются только при pH>5. Полихелаты такого типа, очевидно, не образуют инертных комплексов и поэтому имеют значительное преимущество по сравнению со многими другими хелатными смолами. Они находят применение для определения UO^{2+} и Cu^{2+} в морской воде, причем при этом достигается 100 000-кратное обогащение [144]. Глубина обогащения сравнима с примерами концентрирования элементов живыми организмами, например такая же степень обогащения Cu характерна для крови каракатицы по отношению к концентрации Cu в морской воде*. Высокая специфичность по отношению к Ag, Au и Hg достигается при использовании ионита с группировкой *глиоксаль-бис-2-меркаптоанила*

* Интересно отметить, что в настоящее время в аналитической химии все шире начинают использовать биополимеры, которые в определенном смысле представляют собой очень избирательные хелатообразующие реагенты и хелатообменники; см., например, *Townshend A.*, Process Biochemistry, 8, 22 (1973). — *Прим. перев.*

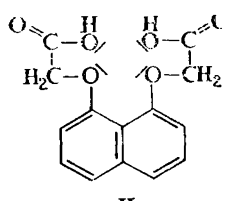
[145]; при помощи этого сорбента удается извлекать 1,4 мкг Au из 100 л морской воды.

Селективные и специфичные хелатные смолы на основе гидразина приготовлены Блазиусом и Лазером [249] конденсацией *гидразина малеиновой кислоты* с резорцином и формальдегидом. Этот ионит при pH=1 специфичен по отношению к Hg^{I} и Hg^{II}. Другие ионы легко вымываются 2%-ной уксусной кислотой; Hg элюируется 1 н. $HClO_4$. Конденсацией ангидрида малеиновой кислоты, стирола, дивинилбензола и последующей обработкой аммиачно-аммонийным буферным раствором (pH=9—10) получают ионит, который в этой форме сорбирует катионы тяжелых металлов, но не сорбирует щелочные и щелочноземельные металлы. После обработки гидразингидратом и хлоргидратом этилового эфира щавелевой кислоты получают ионит, который в кислой форме специфически сорбирует из 0,1 н. HCl ионы Cu^{2+}. Хелатная смола на основе *дигидразида дипиколиновой кислоты* селективна по отношению к двухзарядным ионам побочных групп [243]. Хелатный сорбент с остатками *пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты* (*дипиколиновой кислоты*) и *4-оксипиридин-2,6-дикарбоновой кислоты* (*хелидамовой кислоты*) дает хелидамовый ионит (конденсацией с резорцином и формальдегидом), для которого характерна большая разница в устойчивости хелатных циклов [244]. Этот сорбент позволяет проводить очень четкое разделение Ca^{2+}, Sr^{2+}, Y^{3+}, поэтому он удобен для выделения ^{90}Sr из смеси. Ионит с группировкой *4-диметиламинопиридин-2,6-дикарбоновой кислоты* удобен для разделения щелочноземельных металлов, так как для него, как и для соответствующего мономерного лиганда, характерно большое различие в значениях pK комплексов этих металлов [243, 245, 246].

Специфичный ионит на Zr [247] содержит группировки *пирокатехин-О,О-диуксусной кислоты* (I). Zr элюируется только щавелевой кислотой.



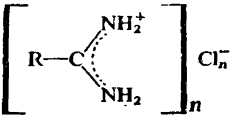
I



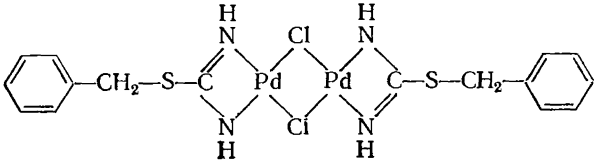
II

в то время как другие, также прочно сорбирующиеся ионы (Ti^{IV}, U^{VI}, Fe^{III}, Nb^{V}, La^{3+}, Y^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и др.) можно элюировать 2 н. HCl. Этот ионит удобен для разделения радиоизотопов ^{95}Zr и ^{95}Nb. Для хелатного сорбента, содержащего группировки *пери-динафтол-О,О-диуксусной кислоты* (II), характерна настолько большая разница в сорбции Zr и Hf, что этот ионит может использоваться для их разделения [248]; Hf элюируется на 95% 2 н. HCl, оставшиеся 5% элюируются вместе с Zr щавелевой кислотой.

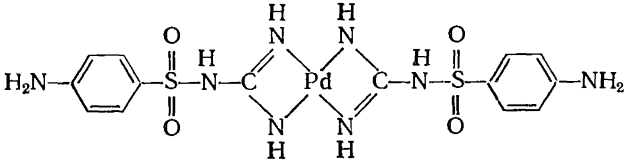
Костер и Шмуклер [1150] разработали структурно специфические хелатные смолы, которые только с благородными металлами образуют комплексы с плоской квадратной структурой и стабилизируют следующие состояния окисления: Pt^{2+}, Ir^{+}, $Os^{\pm 0}$, Pd^{2+}, Rh^{+}, Au^{3+}. Этот ионит, синтезированный на стирольнодибензоильной основе, содержит две аминогруппы, сопряженные с одним атомом углерода:



Тип хелатной группировки определяется природой заместителя R. Катион Pd^{2+} с *бензилизотиомочевинной группировкой (БТМ)* образует двухъядерный хелат с мостиковыми атомами хлора



в то время как с *сульфгуанидиновой (N'-амидиносульфаниламидной) группировкой* образуется моноядерный хелат



Смола обладает восстановительными свойствами и восстанавливает платиновые металлы до определенной, предпочтительной для образования комплекса валентности. Именно поэтому емкость смолы, за исключением емкости по золоту, ниже рассчитанной, исходя из содержания азотных групп. Для золота емкость смолы, наоборот, выше расчетной, так как золото частично восстанавливается до металлического и осаждается на смоле.

Многие ионообменники с карбоксильными или аминогруппами, в том числе с хелатообразующими, например с иминодиуксусными группировками (дауэкс А-1), сорбируют с образованием комплексов Cu^{2+}, Cu^{+}, Ni^{2+}, Ag^{+}, Co^{2+} и другие катионы. Обработанные таким образом ионообменные смолы, насыщенные комплексно-связанными катионами металлов, можно в свою очередь использовать в качестве *сорбентов лигандов* [883]. Применение таких сорбентов позволяет выделять, разделять или концентрировать из сильноразбавленных растворов аммиак, органические амины, полиспирты, олефины, производные ацетилена, органические кислоты и аминокислоты. Специфичность метода очень высокая и может изменяться в зависимости от сорбированного металла*.

Хелатообразующие иониты обладают, как правило, такой же специфичностью, как и соответствующие мономерные хелатные лиганды, а иногда специфичность смол превышает специфичность мономерных лигандов. Поэтому хелатные иониты уже находят применение во многих областях и имеют хорошие перспективы для использования в будущем. Пока эта область исследований находится в начальной стадии своего развития. Однако не следует забывать, что высокая энергия взаимодей-

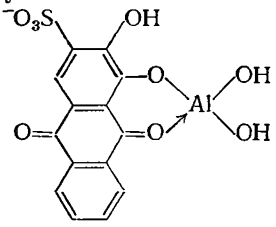
* В настоящее время вышло несколько обзоров, посвященных лигандной обменной хроматографии: *Даванков В. А., Рогожин С. В., Семечкин А. В.,* Лигандообменная хроматография, в кн. «Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений», т. 4, ВИНИТИ АН СССР, М., 1973, стр. 5; *Davies C. D., Makin E. C.,* Jr., Hydrocarbon separation using Ligan Exchange Reactions, in "Separation and Purification Methods" (ed. Perry E. S., Van Oss C. E.), Vol. I., Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1973, p. 199; *Walton H. F.,* Ligand Exchange Chromatography, in "Ion Exchange and Solvent Extraction" (ed. Marinsky J. A., Marcus Y.), Vol. 4, Marcel Dekker, Inc., N. Y., 1973, p. 122. — *Прим. перев.*

ствия между активными группами и противоионами, которая и обуславливает желаемую высокую специфичность ионита, неизбежно приводит к снижению подвижности иона в ионите, так что в большинстве случаев за выигрыш в селективности приходится расплачиваться снижением рабочей скорости. Поэтому преимущество имеют такие иониты, которые образуют относительно малоустойчивые хелаты и которые можно регенерировать промыванием растворами кислот.

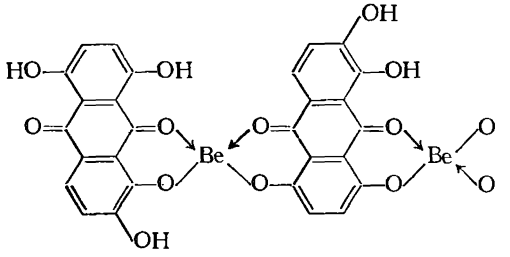
1.3.9. ОКРАШЕННЫЕ ЛАКИ И ЗОЛИ

В химии красителей «окрашенными лаками» называют пигменты, образующиеся при осаждении растворимых в воде красителей с ионами металлов, органическими или неорганическими кислотами или основаниями. В качественном анализе это понятие давно используется для обозначения реакций [227, 990], в результате которых растворимый краситель с коллоидной гидроокисью образует труднорастворимое окрашенное адсорбционное соединение, что позволяет определять очень небольшие количества неокрашенной гидроокиси. В качестве типичных примеров здесь можно привести реакции определения алюминия, циркония, бериллия, магния и других металлов с ализарином S, алюминоном, морином, хинализирином, магнезоном, титановым желтым и т. д.

Тип связи металла с красителем исследовался неоднократно, но до сих пор точно не установлен. Если красители имеют хелатообразующие группировки, то вероятнее всего образуются хелатные связи, причем хелаты отнюдь не должны быть стехиометрического состава. Например, *окрашенный лак,* образующийся из *алюминия и ализарина S,*



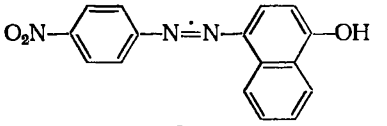
можно представить как полиядерный алюминиевогидроксидный комплекс, в котором на поверхности мицеллы отдельные атомы алюминия образуют соединения хелатного типа с ализарином S. При этом не обязательно, чтобы все атомы алюминия на поверхности образовывали связи с ализарином S; с другой стороны, некоторые атомы алюминия могут быть связаны одновременно с двумя молекулами ализарина S без разрушения связи с полиядерной молекулой гидроокиси. Даже нейтральный хелат алюминия с ализарином S состава 1 : 3 может оставаться связанным с мицеллой гидрофильными группами органической молекулы реагента. По-видимому, на поверхности мицеллы в этом случае образуются также полиядерные комплексы, особенно при использовании красителей, содержащих несколько хелатообразующих группировок:



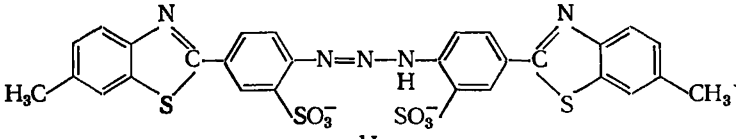
окрашенный лак Be с хинализарином

например, *хинализарина.* Давно известно, что хелатообразующие реагенты закрепляются на поверхности полиядерных образований, таких, как гидроокиси, окситидраты, основные соли и оксиды, с образованием хелатных циклов. Так, известно, что алифатические α-оксикарбоновые кислоты из-за образования хелатных циклов гораздо прочнее сорбируются при хроматографировании на окиси алюминия по сравнению с простыми карбоновыми кислотами [793]. Из спектроскопических данных следует, что даже ацетилацетон сорбируется на тонких пленках железа и никеля с образованием хелатных циклов [1096].

Однако некоторые красители, образующие окрашенные лаки, не имеют хелатных группировок, например *магнезон (п-нитробензолазо-α-нафтол)* (I) или *титановый желтый (тиазогелб)* (II), которые дают окрашенные лаки с гидроокисью магния.



I



II

И в этом случае возможно образование комплексов. Оба красителя взаимодействуют с магнием только в сильнощелочных растворах. Поэтому можно предположить, что в роли лигандов выступают их депротонированные формы. В том и другом случае на хромофорные группы красителей влияет образование лака. Образующие лак соединения такого типа ведут себя почти так же, как адсорбционные индикаторы Фаянса при осадительном аргентометрическом титровании.

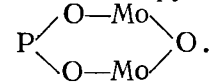
Многие известные в качественном анализе окрашенные лаки находят применение в количественном фотометрическом анализе. В этом случае окрашенные лаки необходимо удержать в растворе в виде «золя», поэтому лучше их называть «окрашенные золи». Понятие «окрашенные золи» включает не только адсорбционные соединения, образующиеся на гидроокисях, но и все труднорастворимые в воде моно- и полиядерные стехиометрические хелаты.

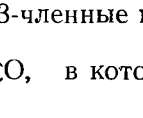
Фотометрия окрашенных золей в противоположность фотометрии истинных растворов требует особых предосторожностей, так как вследствие флокуляции и в зависимости от метода приготовления образуются коллоидные частицы различного размера, что сильно влияет на результаты определения. При фотометрировании коллоидных растворов рассеивание света составляет существенную часть от поглощения света и возрастает в зависимости λ^{-4} (стр. 261), поэтому фотометрические измерения окрашенных золей ограничены видимой областью и лучше использовать длинноволновую область. В принципе для определения концентрации окрашенных лаков, так же как и неокрашенных золей, можно использовать нефелометрию и турбидиметрию. Однако эти методы в аналитической химии хелатов оказались неконкурентоспособными и не получили широкого распространения. Следует все же упомянуть здесь нефелометрический метод определения эквивалентной точки титрования при *гетерометрическом титровании,* который был разработан Бобтельским [253] и его школой.

. При фотометрировании окрашенных золей почти всегда требуется вводить защитные коллоиды и очень точно соблюдать условия определения для того, чтобы образовывались коллоидные частицы одинакового размера. Для этого, как правило, применяют сильногидрофильные полисахара (растворимый крахмал), полимерные сахарные и другие кислоты (гуммиарабик, альгиновую кислоту, пектин), белковые вещества (желатину, клей, альбумин) и многочисленные естественные и искусственные полиспирты или полифенолы (таннин). Часто удается стабилизировать окрашенные золи добавлением к системе смешивающихся с водой низших сортов, кетонов или гликолевых эфиров, особенно если низкая растворимость окрашенного лака в воде обусловлена гидрофобностью хелатного лиганда.

1.3.10. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ХЕЛАТЫ (ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ)*

Образование хелатов в основном характерно для органических хелатообразующих реагентов, но не ограничивается только ими. Образованные органическими реагентами «неорганические» (не содержащие углерода) хелатные циклы встречаются достаточно часто; примеры таких циклов приведены в разд. 1.4.6. Чисто неорганические хелатные циклы имеются в тиофосфатах, полифосфатах (стр. 28) и некоторых поликислотах, например в $H_2[V(SO_4)_2]$, и других подобных соединениях, которые в аналитической химии применяются очень редко или не применяются совсем.

Из обсужденных в этом разделе соединений широкое применение в аналитической химии находят гетерополикислоты типа *додекамолибдатофосфорной кислоты* $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$. Однако обычно эти соединения не относят к хелатам, но, если исходить из аналитической и структурной точек зрения, можно найти много общего между гетерополикислотами и хелатами. Помимо гетерополикислот с отношением центральный атом — лиганд, равным 1 : 12, известны гетерополикислоты другого состава, особенно с отношениями 1 : 6, 1 : 9, 1 : 11 и др. Однако для аналитической химии имеют значение гетерополикислоты состава 1 : 12 (предельный ряд) главным образом потому, что другие гетерополикислоты существуют только в очень узких областях значений pH и концентраций [1311, 2048]. В приведенной выше в качестве примера гетерополикислоте $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ центральный атом фосфора окружает тетраэдр из четырех атомов кислорода. Эти атомы кислорода одновременно являются вершинами трех октаэдров MoO_6, которые в свою очередь имеют общее ребро. Оба других периферийных атома кислорода каждого октаэдра MoO_6 одновременно принадлежат другой октаэдрической группе MoO_6 [2048], так что образуется полностью замкнутая клеточная структура, в средине которой расположен центральный атом. Общим в структуре хелата и гетерополикислоты является то, что в обеих структурах имеется цикл, включающий центральный атом  .

Далее, каждые три 3-членные молибденовые группировки объединяются в цикл  , в котором каждый атом Mo связан мостиковыми атомами кислорода с двумя другими циклами Mo_3O_6. В качестве «хе-

* См. также обзор Казанского Л. П., Торченковой Е. А. и Спицына В. И. «Структурные принципы в химии гетерополисоединений» [Усп. химии, **43**, 1137 (1974)]. — *Прим. перев.*

латного реагента» в этом случае можно рассматривать простую изополикислоту.

Достоверных данных о механизме образования гетерополикислот из мономерных или полимерных анионных лигандов пока имеется очень мало (стр. 408). Додекагетерополивольфрамат, по-видимому, образуется не из структурного аналога додекаметавольфрамовой кислоты, а из гексавольфрамата («паравольфрамата») $[W_6O_{20}OH]^{5-}$. До недавнего времени оставалось неясным, существует ли додекаизомолибденовая кислота; однако исследования Яара с сотр. [988] показали, что такое соединение не только существует, но и что в нем может замещаться центральный атом. И все-таки необходимо учитывать, что надежное доказательство очень затруднено из-за высокой лабильности систем с изополикислотами и очень небольшого различия в свойствах полимеров.

Однако это требование совсем не обязательно для того, чтобы гетерополикислоты могли быть отнесены к хелатам. Действительно, для многих хелатов с би- или тридентатными органическими хелатными реагентами хелат и хелатный лиганд имеют различную структуру. Некоторые хелатные лиганды, например 1,1-дикетоны и ГБОА (стр. 67), имеют в свободном состоянии совершенно другую молекулярную структуру по сравнению со структурой хелата, а некоторые хелатные лиганды вообще не существуют в свободном состоянии, например салицилальдимин (стр. 119), хотя и те и другие образуют хорошо идентифицированные хелаты.

Гетерополикислоты могут образовывать многие элементы. Только галогены, сера, азот, углерод, щелочноземельные металлы и элементы первой группы периодической системы не образуют соответствующих соединений. В качестве лигандов при образовании гетерополикислот выступают оксо-анионы Mo^{VI}, Mo^{V}, W^{VI}, W^{V} и V^{V}; в известных пределах эти ионы могут заменять друг друга [1311]. Некоторые гетерополивольфрамовые кислоты относятся к инертным комплексам; они образуются и разлагаются очень медленно и поэтому не могут использоваться в аналитической химии. Менее инертными являются гетерополимолибдато- и смешанные гетерополимолибдатованадиевые кислоты с P, As, Si и Ge в качестве центрального атома. Но даже для этих кислот скорости образования и разложения существенно различаются, что иногда используется для аналитического разделения (стр. 323 и 412). Известно, что некоторые гетерополимолибденовые кислоты существуют в двух изомерных формах, которые обозначают α и β соответственно [2099]. В области длин волн $> \sim 350$ нм нестабильный β-изомер имеет более высокие молярные коэффициенты поглощения по сравнению с α-изомером и поэтому более интересен для фотометрического определения следов элементов. Спонтанное необратимое превращение β- в α-форму можно предотвратить (стр. 324) использованием полярных органических растворителей [393, 394].

Подобно хелатным анионам, додекагетерополианионы экстрагируются полярными органическими растворителями: спиртами $\approx$ кетонами $>$ $>$ сложными эфирами $>$ простыми эфирами [2263]. Эти анионы также образуют экстрагируемые ионные ассоциаты с аминами, пиридинами и другими образующими соединениями и могут быть, таким образом, отделены как от других элементов, так и от исходных «хелатообразующих реагентов», мономерных кислот и изополикислот. Отношение центральный атом — лиганд в гетерополикислоте (1 : 12) позволяет определять с исключительно высокой чувствительностью элементы, играющие роль центральных атомов гетерополикислоты, если после разложения гетерополикислоты металл лигандной группы (Mo) определить с каким-либо чувствительным реагентом [2262]. Такой прием получил название «реакции умножения».

Изменение металла лигандной группы приводит к изменению устойчивости, растворимости и оптических свойств гетерополикислоты. На-

пример, если в бледно-желтой молибдатофосфорной кислоте заменить два атома Mo^{VI} на V^{V}, то окраска соединения переходит в интенсивную оранжево-красную. При этом формальный отрицательный заряд гетерополианиона возрастает и становится равным двум, растворимость в воде увеличивается, а экстрагируемость уменьшается; устойчивость же соединения снижается.

Свойства гетерополикислот чрезвычайно разнообразны, что позволяет использовать их для решения различных аналитических задач. Аналитиков всегда привлекало также то, что интересные с аналитической точки зрения и достаточно лабильные гетерополисоединения образуются как раз с такими элементами, как P, As и Si, которые образуют соединения с очень немногими органическими хелатными лигандами (As, Ge) или не взаимодействуют с ними совсем.

1.4. УСТОЙЧИВОСТЬ ХЕЛАТОВ

1.4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ

Константы устойчивости имеют исключительно большое значение для аналитической химии. Возможность оценки устойчивости соединения способствует не только более глубокому пониманию существа хелатов, их структуры, природы связей, но позволяет, если ограничиться лабильными комплексами, предвидеть возможность разделения или вытеснения ионов, а также мешающее влияние ионов и возможность его устранения при помощи реакции маскирования. Поэтому за последние 10—15 лет были определены константы устойчивости большого числа комплексов; эти данные собраны в ряде справочников [976, 1791, 1993]*.

Обычно, записывая реакцию образования комплекса или хелата, при определении понятия «константа устойчивости» не учитывают участие растворителя в реакции. Исключение делают только для реакций некоторых ионных ассоциатов (стр. 23) и синергетических реакций, так как в этом случае молекулы растворителя выступают в роли лигандов и остаются в комплексном экстрагируемом соединении. Не учитывают также координационно-присоединенные металлом и вытесняемые при образовании комплекса молекулы растворителя, хотя эти молекулы и имеют существенное значение для хелатного эффекта.

За немногими исключениями, реакции образования комплексов имеют ступенчатый характер, поэтому в растворе, кроме свободного лиганда L и иона M, находятся все промежуточные комплексы

$$ML,\ ML_2,\ ML_3 \ldots ML_n \ldots M_N,$$

где N — максимальное число координированных лигандов. Если допустить, что в системе устанавливается равновесное состояние, определяемое стехиометрическими коэффициентами, то будут справедливы следующие равновесия:

$$M + L \rightleftarrows ML, \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M]\,[L]}, \qquad \lg K_1 = pK_1;$$

$$ML + L \rightleftarrows ML_2, \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML]\,[L]}, \qquad \lg K_2 = pK_2;$$

* В настоящее время имеется первое дополнение ко второму изданию справочника по константам устойчивости. В дополнении использована литература, вышедшая до конца 1968 г. Stability constants of metal-ion complexes, Supplement No. I, Part I. Part II. Comp. *Sillen L. G., Martell A. E.,* Chem. Soc. Spec. Publ., No. 25, Suppl. No. I spec. publ., No. 17, London, 1971. — *Прим. перев.*

$$ML_{n-1} + L \rightleftarrows ML_n, \quad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}, \quad \lg K = pK_n;$$

$$ML_{N-1} + L \rightleftarrows ML_N, \quad K_N = \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]}, \quad \lg K = pK_N.$$

Константы K_n называют *ступенчатыми константами устойчивости.*

Ниже, как правило, состав комплекса ML_n будет указываться подстрочным индексом: K_{ML_n}, pK_{ML_n}. По мере необходимости для обозначения лигандов будут использоваться другие буквенные обозначения или общепринятые для некоторых лигандов сокращения: A — аммиак, Y — алкилдиаминтетрауксусная кислота, X — нитрилотриуксусная кислота, en — этилендиамин и т. д. (например, pK_{Men}, pK_{Men_2} и т. д.).

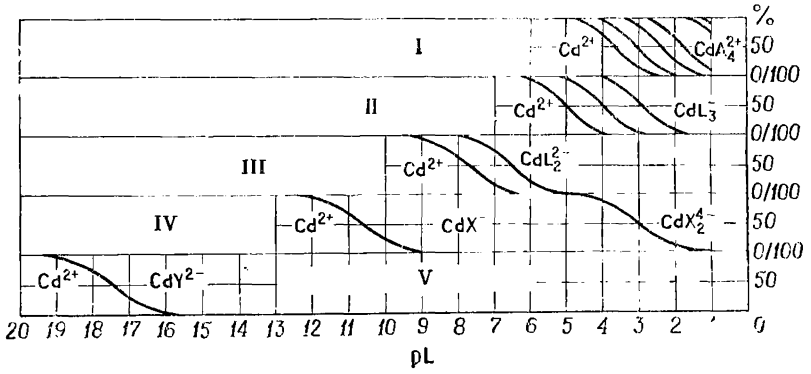


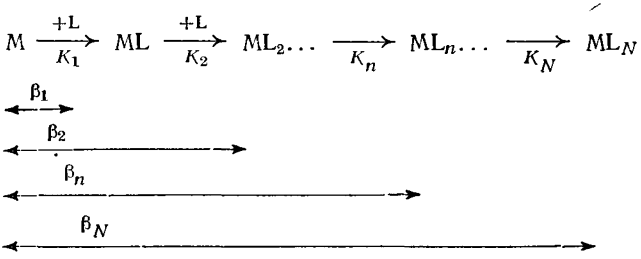
Рис. 1. Образование комплексов Cd^{2+} с лигандами различной дентатности.

I — аммиакат; II — аминоацетат; III — метиламинодиацетат; IV — нитрилотриацетат; V — этилендиаминтетраацетат.

Графическое представление зависимости K_n от значений pL (pL = $-\lg[L]$) (рис. 1) показывает изменение устойчивости лиганда [1919]. Для точки, соответствующей 50%-ному образованию комплекса, справедливо соотношение $pK_n = pL$, так как $[ML_n] = [ML_{n-1}]$. При увеличении дентатности лиганда устойчивость комплекса возрастает, т. е. кривые образования комплексов смещаются в область больших значений pL. В то время как для монодентатного лиганда (NH_3) область существования всех соединений относительно мала, для полидентатных лигандов область существования хелатов резко расширяется; прежде всего это относится к хелатам, в которых металлы имеют максимальное координационное число. Хелат кадмия состава 1 : 2, образованный нитрилотриуксусной кислотой, относительно малоустойчив, так как в этом случае координируются только два донорных атома лиганда из четырех. Однако устойчивость хелата одинакова с устойчивостью комплекса аминоацетата кадмия состава 1 : 3. Этот пример ясно показывает, что полидентатные лиганды образуют гораздо более устойчивые комплексы, чем объясняется их большее значение (см. следующую главу).

Произведение ступенчатых констант устойчивости $K_1 \cdot K_2 \ldots K_n = \overline{K}_n$ называется *полной, или общей, константой устойчивости;* отрицательный логарифм обозначают $p\overline{K}_{ML_n}$. При обсуждении равновесий, например, в случае комплексометрического титрования при различных значениях pH часто используют *общую константу устойчивости промежуточных комплексов.* Поэтому целесообразно ввести отдельный символ β для обозначения этой константы.

Таким образом, используются следующие обозначения:



Можно записать также, что

$$\beta_1 = K_1,$$
$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2,$$
$$\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3,$$
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \ldots K_n.$$

Значение β_n определяется равновесием реакции

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n, \qquad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M]\,[L]_n}.$$

Существуют три принципиально различных подхода к определению константы устойчивости. Наиболее существенный вклад в развитие этой области внес Бьеррум [233, 712, 1808, 1888, 1919]. Так называемые pL-методы (pL = —lg[L]) основаны на измерении концентрации свободного лиганда. Если определить «концентрацию» $\bar{n}$ связанных лигандов, то из нескольких пар значений $\bar{n}$ и [L] можно рассчитать набор значений β_n и соответственно K_n. pM-методы предполагают определение концентрации свободного металла M. Эти методы пригодны только для исследования малоустойчивых комплексов. В этом случае в первом приближении концентрацию свободного лиганда можно считать равной общей исходной концентрации; методы позволяют определять значения $\bar{n}$, β_1, β_2 и т. д. И, наконец, при использовании pML-методов определяют концентрацию комплекса $[ML_n]$. pML-Методы особенно часто используют при обработке результатов исследования двухфазных систем, поскольку при экстракции (стр. 130) в органической фазе, как правило, присутствует только одно соединение и концентрацию всех остальных компонентов, за исключением [M] и [L], можно считать пренебрежимо малой. Многочисленные варианты методов определения состава и констант устойчивости растворимых комплексов основаны на этих трех принципах [62a, 177, 583, 863, 949, 954, 1016, 1431, 2119, 2228, 2230, 2292, 2337, 2411].

Во многих случаях образование комплексов необходимо рассматривать совместно с другими равновесиями в растворе. Например, при исследовании экстракционных реакций равновесия образования комплексов комбинируются с равновесиями распределения комплексов между двумя фазами по Нернсту (разд. 1.5.6).

Чувствительность реакций осаждения можно выразить через *произведение растворимости*

$$K_L = [M]\,[L]^n.$$

Иногда произведение растворимости используют для сравнения устойчивости комплексов, хотя это очень грубое приближение, поскольку не учитывается образование промежуточных комплексов и комплексных анионов при дополнительной координации лигандов.

При обсуждении равновесий с хелатообразующими реагентами необходимо учитывать *равновесия протонирования* в растворах, а именно

протонирование и соответственно депротонирование хелатов, хелатных и других комплексообразующих реагентов. *Протонирование* и *депротонирование* хелатов имеет большое значение, хотя в аналитических целях используется редко*. Приведем ряд примеров протонирования в аналитически важных системах. При образовании комплексонатов, например, хелатов ЭДТА, иногда наблюдается частичное протонирование отдельных групп лиганда, которые после этого теряют способность к координации, что приводит к образованию относительно менее устойчивых хелатов. Оксинаты металлов протонируются как кислородсодержащие соединения с последующим разложением. В случае очень устойчивого и инертного хелата хрома(III) $CrOx_3$ удается доказать существование в солянокислых растворах оптически активного красного промежуточного комплекса $[Cr(HOx)_3]^{3+}$, который медленно превращается в комплекс $[CrCl_2OxHOx]^{\pm 0}$ с отщеплением одной молекулы лиганда [10]. Дитизон в кислых и нейтральных растворах образует экстрагируемые органическими растворителями «первичные» дитизонаты, такие, как AgHDz, $Pd(HDz)_2$ и др. В то же время в щелочных растворах дитизонаты некоторых металлов депротонируются с образованием неэкстрагируемых и труднорастворимых «вторичных» дитизонатов, которые, вероятно, представляют собой двухъ- или многоядерные комплексы.

Большое значение, особенно для комплексонометрического титрования с полидентатными лигандами, которые являются многоосновными кислотами, имеет протонирование хелатообразующих реагентов. Приведенные в справочниках константы устойчивости, о которых шла речь выше, непосредственно могут использоваться для оценки равновесий только в таких условиях, когда лиганд полностью депротонируется. Например, в случае ЭДТА, когда образуется четырехзарядный анион Y^{4-}, а в случае НТА — при образовании трехзарядного аниона X^{-3}, т. е. лишь в растворах с pH > 10. В растворах с меньшим значением pH эффективная концентрация лиганда $[Y^{4-}]$ ниже концентрации введенного хелатообразующего реагента $[Y]'_H$; следовательно,

$$[Y]'_H = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [HY^{2-}] + \cdots.$$

Концентрацию $[Y^{4-}]$ при любой концентрации ионов H^+ можно рассчитать, исходя из констант кислотной диссоциации. При этом по аналогии с константами устойчивости целесообразно использовать величины, обратные константам диссоциации:

$$Y + H \rightleftarrows HY, \qquad K_{HY} = \frac{[HY]}{[H][Y]};$$

$$H_{n-1}Y + H = H_nY, \qquad K_{H_nY} = \frac{[H_nY]}{[H][H_{n-1}Y]},$$

$$pK_{H_nY} = \lg K_{H_nY}.$$

Для оценки *эффективной устойчивости хелатов* при определенном заданном значении pH целесообразно ввести понятие «эффективная константа устойчивости» $(K^{эфф}_{MY})_H$

$$(K^{эфф}_{MY})_H = \frac{[MY]}{[Y]'_H[M]} = \frac{[MY]}{[Y]\alpha_H[M]}.$$

Можно записать также следующее равенство:

$$(K^{эфф}_{MY})_H = \frac{K_{MY}}{\alpha_H}.$$

* О протонировании хелатов см. также книгу *Бек М.*, Химия равновесий реакций комплексообразования, изд-во «Мир», М., 1973, стр. 164 и сл. — *Прим. перев.*

Величина α_H рассчитывается из константы диссоциации хелатообразующего реагента. Если так же, как и для констант устойчивости комплексов, принять, что $K_{HY}=k_1$, $K_{HY}\cdot K_{H_2Y}=k_2$, можно записать выражение

$$[Y]'_H = [Y](1 + k_1[H] + k_2[H]^2 + k_3[H]^3 + \ldots + k_n[H]^n),$$

$$[Y]'_H = [Y]\cdot\alpha_H.$$

Для важнейших комплексов зависимость $\lg\alpha$ от pH представлена графически на стр. 213; она позволяет быстро рассчитывать эффективные константы устойчивости хелатов при определенных значениях pH.

Преимущество такого подхода состоит в том, что возможно сразу же оценить влияние других комплексообразующих, в частности, маскирующих реагентов в растворе, если для них известны константы устойчивости с соответствующим катионом, т. е. значения β_n. Обозначим вспомогательный реагент — Z; тогда для определенной концентрации [Z] общая концентрация металла $[M]'_Z$ будет иметь вид

$$[M]'_Z = [M] + [MZ] + [MZ_2] + \cdots + [MZ_n].$$

При равновесных условиях справедливы следующие выражения:

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]}, \qquad K_{MZ_2} = \frac{[MZ_2]}{[MZ][Z]}, \ldots, K_{MZ_n} = \frac{[MZ_n]}{[MZ_{n-1}][Z]};$$

$$\beta_1 = K_{MZ}, \qquad \beta_2 = K_{MZ}\cdot K_{MZ_2}, \ldots, \beta_n = K_{MZ_n};$$

$$[M]'_Z = [M](1 + \beta_1[Z] + \beta_2[Z]^2 + \cdots + \beta_n[Z]^n),$$

$$[M]'_Z = [M]\cdot\beta_Z.$$

Если выражение в квадратных скобках принять равным β_Z, то эффективная константа устойчивости комплекса MY в присутствии еще одного комплексообразующего реагента будет определяться выражением

$$(K^{эфф}_{MY})_Z = \frac{[MY]}{[Y][M]'_Z} = \frac{[MY]}{[Y][M]\cdot\beta_Z} = \frac{K_{MY}}{\beta_Z}.$$

Для кислых растворов с определенным значением pH в присутствии вспомогательного комплексообразующего реагента Z справедливо следующее выражение:

$$(K^{эфф}_{MY})_{H,Z} = \frac{M_{MY}}{\alpha_H\cdot\beta_Z}.$$

Это уравнение может быть обобщено на произвольно большое число вспомогательных реагентов при условии, если известны соответствующие константы устойчивости β_Z (рис. 12).

Аналогичный подход может быть развит для *реакций замещения или вытеснения,* в результате которых один катион вытесняет другой из его комплексов. Различие состоит только в том, что в этом случае в растворе в избытке находится не хелатообразующий реагент, а ион металла. Так как оба металла конкурируют за обладание одним и тем же хелатообразующим реагентом, то так же, как при учете равновесий протонирования, нужно вычислять α_{MY} для вытесняемого катиона M′. В результате получим

$$[Y]'_{M'} = [Y][1 + [M'](\beta_1 + \beta_2[Y] + \beta_3[Y]^2 + \cdots + \beta_n[Y]^{n-1})],$$

$$[Y]'_{M'} = [Y]\cdot\alpha_{M',Y},$$

откуда следует, что

$$(K_{MY}^{эфф})_{M',H} = \frac{K_{MY}}{\alpha_H \cdot \alpha_{M'Y}}.$$

Определить $\alpha_{M',H}$ довольно сложно, поскольку выражение для α включает концентрацию лиганда [Y] в высоких степенях. Однако, так как при обменных реакциях концентрация свободного лиганда очень низка, можно ограничить ряд вторым членом (при образовании хелатов состава 1 : 1 этот член является основным), следовательно,

$$\alpha_{M'Y} = 1 + \beta_1 [M'].$$

Если реакция обмена проходит практически полностью, [M'] приблизительно равна исходной концентрации определяемого иона. Значение $\alpha_{M'Y}$ можно легко рассчитать для конкретного случая, если известно β_1.

1.4.2. ХЕЛАТНЫЙ ЭФФЕКТ

Понятие «хелатный эффект» было введено Шварценбахом в 1952 г. [1916]' для того, чтобы отразить явление относительно более высокой устойчивости хелата металла по сравнению с аналогичными комплексами металлов с монодентатными лигандами или с хелатообразующими реагентами, но с меньшим числом хелатных циклов. Хелатный эффект (ХЭ) определяется разностью величин pK для сравнимых комплексов

$$ХЭ \equiv pK_{MZ} - p\overline{K}_{MA_m}, \qquad (1.4.2\text{-}1)$$

где pK_{MZ} — логарифм константы устойчивости K_{MZ} хелата MZ, образованного металлом и m-дентатным лигандом, p$\overline{K}_{MA_m}$ — логарифм общей константы $\overline{K}_{MA_m}$ комплекса MA_m, образованного тем же металлом и m молекулами лиганда A, донорные атомы которого однотипны с донорными атомами лиганда Z. Значение p$\overline{K}_{MA_m}$ определяется выражением

$$p\overline{K}_{MA_m} = \lg \overline{K}_{MA_m} = \lg K_{MA_1} + \lg K_{MA_2} + \cdots + \lg K_{MA_m}.$$

Соответственно хелатный эффект при сравнении двух хелатов с различным числом циклов можно оценить при помощи выражения

$$ХЭ \equiv pK_{MZ} - pK_{MB_{m/n}}, \qquad (1.4.2\text{-}2)$$

где B — n-дентатный лиганд и $m > n$, причем имеет смысл сравнивать хелатный эффект только для таких пар хелатов, для которых отношение m/n имеет целочисленные значения.

Более высокую устойчивость хелатов к реакциям сольволиза по сравнению с обычными комплексами, образованными монодентатными лигандами, отмечали еще в период «препаративной химии» комплексных соединений (см., например, работу [1916]'). Так, известно, что комплексы с этилендиамином более устойчивы по сравнению с аммиакатами, а оксалаты устойчивее ацетатов. Кроме того, показано, что для хелатов, образованных лигандами без двойных связей C=C, 5-членные хелатные циклы более устойчивы, чем 6-членные. Это следует, в частности, из сравнения хелатов *этилендиамина* (en) и *пропилендиамина* (pn), *оксалатных* и *малонатных* комплексов и комплексов, образованных α- и β-аминокарбоновыми кислотами. Некоторые примеры, иллюстрирующие это положение, приведены в табл. 3 (см. также табл. 15).

Известно, что сумма pK_{MA} + pK_{MA_2} = lg β_2(A) существенно меньше, чем сумма pK_{Men} и pK_{Mpn}; однако хелатный эффект для 6-членного хелата, образованного пропилендиамином, более слабый, чем для 5-членных хелатов, образованных этилендиамином.

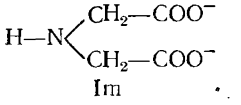
Таблица 3

Значения pK и хелатный эффект для некоторых хелатов, образованных этилендиамином (en), пропилендиамином (pn), щавелевой (oxal) и малоновой (mal) кислотами, по сравнению с аммиаком (A) и уксусной кислотой (Ac) соответственно

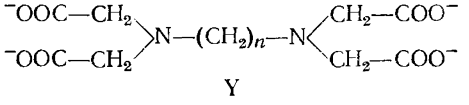
pK	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Mg^{2+}	La^{3+}
pK_{MA}	2,1	2,8	4,2	2,3	2,6	—	—
pK_{MA_2}	1,6	2,2	3,5	2,4	2,1	—	—
$\lg \beta_2$ (A)	3,7	5,0	7,7	4,7	4,7	—	—
pK_{Men}	6,0	7,5	10,7	5,9	5,6	—	—
ХЭ (en/2A)	2,3	2,5	3,0	1,2	0,9	—	—
pK_{Mpn}	—	6,4	10,0	—	—	—	—
ХЭ (pn/2A)	—	1,4	2,3	—	—	—	—
$\lg \beta_2$ (Ac)	—	1,3	2,6	1,5	—	0,5	2,7
pK_{Moxal}	—	—	6,0	4,7	—	3,4	7,2
ХЭ(oxal/2Ac)	—	—	3,4	3,2	—	2,9	4,5
pK_{Mmal}	—	4,0	5,3	3,3	—	1,9	4,9
ХЭ (mal/2Ac)	—	2,7	2,7	1,8	—	1,4	2,2

В данном случае, чтобы учесть электронодонорный эффект алкильной группы, следует проводить сравнение с метил- или этиламином, а не с аммиаком. Однако данных по устойчивости комплексов с алкиламинами очень мало. Известно, что значения pK для комплексов метиламина и аммиака различаются на 0—0,4 единицы. Различие очень небольшие, так что хелатный эффект при сравнении комплексов en с 2 молекулами NH_3 правильно передает порядок величины.

Вклад хелатного эффекта в устойчивость хелатов показывает также сравнение ацетатных комплексов (Ac) с 5-членными оксалатными (oxal) и 6-членными малонатными (mal) и 3-членных хелатов иминодиуксусной кислоты (Im) с 6-членными, образованными полиметилендиаминтетрауксусной кислотой (Y) (табл. 4; см. также табл. 14).



Im



Y

Таблица 4

Зависимость pK и хелатного эффекта для хелатов Ca с иминодиуксусной (Im) и полиметилендиаминтетрауксусными (Y) кислотами от числа метиленовых групп n

pK	Значение pK	Хелатный эффект	n
$\lg \beta_2 CaIm_2$	5,4	—	—
pK_{CaY}	10,5	5,1	2
	7,1	1,7	3
	5,0	0,4	4
	4,6	—0,8	5

Данные табл. 4 показывают, что хелатный эффект с увеличением числа метиленовых групп в лиганде Y быстро убывает и при образовании 7-членного хелатного кольца практически равен нулю. Образование дополнительного хелатного цикла путем введения мостиковой группы,

связывающей две аминогруппы, дает выигрыш в устойчивости только для 5- и 6-членных хелатных циклов.

Для объяснения необычно высокой устойчивости хелатов, особенно хелатов ЭДТА с щелочноземельными металлами (лиганд Y с $n=2$), Шварценбах и Кальвин с сотр. [378, 1345] сделали предположение, согласно которому относительно высокая устойчивость хелатов связана с увеличением энтропийного вклада в свободную энергию образования комплекса

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K = \Delta H - T\Delta S, \qquad (1.4.2\text{-}3)$$

тогда как тепловой эффект ΔH при образовании комплексов с моно- и полидентатными лигандами практически не меняется. Эти авторы, чтобы подчеркнуть роль энтропии системы в стабилизирующем влиянии образования хелатных циклов при комплексообразовании с полидентатными реагентами, предложили называть этот эффект «энтропийным эффектом». Этот эффект прежде всего обусловлен тем, что при образовании комплексов с монодентатными лигандами (такими, как NH_3, ацетат-ион и др.) из гидратной оболочки катиона вытесняется ровно столько молекул воды, сколько присоединяется монодентатных лигандов, в то время как одна молекула полифункционального лиганда способна вытеснить в среду несколько акволигандов. Благодаря этому в растворе увеличивается число несвязанных свободно колеблющихся частиц, что и приводит к возрастанию энтропии системы. Тепловой эффект не обязательно должен существенно меняться, так как природа растворенной и вновь образующейся частицы одинакова или по крайней мере отличается несущественно. Фактически нуклеофильные участки цепи влияют на основность донорных атомов лигандов (см. выше, а также стр. 112 и сл.), однако в первом приближении это влияние можно не учитывать.

Шварценбах [1916] предложил простую модель, которая объясняет относительное увеличение устойчивости хелатных связей на основе следующих простых представлений. Все положения в координационной сфере катиона равноценны, и если одно или несколько координационных мест занято, то это никак не должно отражаться на свойствах вакантных координационных мест. Донорные атомы полифункционального Z и монодентатного A лигандов неразличимы. Предполагается также ступенчатое присоединение не только моно-, но и полидентатного лиганда. Если полидентатный лиганд с однотипными донорными атомами присоединяется к катиону, то концентрация (и соответственно активность) донорных атомов лиганда в непосредственной близости к катиону резко повышается, причем тем больше, чем короче длина цепи, связывающей донорные атомы. Например, если этилендиамин присоединяется одним атомом азота к катиону, то при повороте на 109° молекула этилендиамина опишет тело вращения объемом ~ 150 Å^3. Вторая активная группа лиганда на конце 4-членной цепи занимает приблизительно $^1/_{10}$ часть этого объема, 15 Å^3; это соответствует приблизительно 1 молю на ~ 10 см^3, или концентрации 100 моль/л. Логарифм этого значения равен 2, т. е. приблизительно равен хелатному эффекту для кобальта Co^{2+} (табл. 3). Однако в случае Cu^{2+} и некоторых других катионов хелатный эффект значительно больше. Шварценбах предположил, что молекулы этилендиамина в промежуточном комплексе жестко закреплены и благодаря этому подвижность свободного конца цепи уменьшается. И наоборот, если использовать величину хелатного эффекта для расчета свободного объема, который имеет в распоряжении второй лиганд, то из этого расчета следует исключительно высокая концентрация лиганда, 1 моль/см^3. Можно быть уверенным в том, что при столь высокой концентрации должны наблюдаться значительные отклонения между кон-

центрацией и активностью. Поэтому гидратационное состояние свободной аминогруппы, закрепленной одним концом молекулы этилендиамина, принципиально отличается от гидратационного состояния свободно колеблющихся молекул аммиака и ее активность значительно выше активности молекул аммиака. Таким образом, вероятность того, что второй донорный атом хелатного лиганда займет свободное координационное место катиона, значительно выше по сравнению с вероятностью «пробиться» к катиону другому лиганду из раствора. Кроме того, если учитывать, что для образования ненапряженного кольца длина цепи должна быть достаточно велика, то, очевидно, что оптимальным является образование 4-членного цикла.

Из модели Шварценбаха следует, что величина хелатного эффекта должна быть постоянна для каждого последующего лиганда в координационной сфере и является мерой прочности его связи. Следовательно, хелатный эффект должен приводить к повышению устойчивости как малопрочных аддуктов, так и стабильных комплексов. Экспериментальные данные согласуются с этим выводом. Ионы щелочноземельных металлов образуют с аммиаком и ацетат-ионом очень неустойчивые ассоциаты. Однако если эти лиганды объединить в молекулу полифункционального комплексообразующего лиганда — комплексоната, то комплексы этих металлов стабилизируются почти в той же мере (табл. 4), что и комплексы ионов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} и Co^{3+}. Константы устойчивости гексамминных комплексов Co^{II} и Co^{III} различаются почти на 30 порядков величины. Но если шесть молекул аммиака заменить тремя молекулами этилендиамина, «прирост» устойчивости как для комплексов Co^{II}, так и для комплексов Co^{III} будет одинаков. Такое «безразличие» хелатного эффекта к прочности связи с отдельным донорным атомом можно объяснить только тем, что он обусловлен энтропийным эффектом.

Простые представления Шварценбаха, согласно которым выигрыш энтропии поступательного движения используется для оценки порядка величины хелатного эффекта, отнюдь не бесспорны. Вильямс [2371] опубликовал ряд данных, которые показывают, что более высокая устойчивость хелатов по отношению к простым комплексам с монодентатными лигандами в основном может быть объяснена изменением энтальпии комплексообразования. В табл. 5 приведены некоторые сравнительные

Таблица 5

Энтальпия и энтропия образования комплексов с аммиаком и этилендиамином по Вильямсу (ккал/моль)

Реакция	$-\Delta H$	$T\Delta S$	Реакция	$-\Delta H$	$T\Delta S$
$Cu^{2+}+2NH_3$	11,5	—0,9	$Cu^{2+}+en$	12,8	—1,5
$Cu^{2+}+4NH_3$	20,0	1,4	$Cu^{2+}+2en$	25,1	—1,5
$Ni^{2+}+2NH_3$	7,6	—0,6	$Ni^{2+}+en$	9,5	0,6
$Ni^{2+}+4NH_3$	13,7	—4,1	$Ni^{2+}+2en$	17,0	1,5
$Ni^{2+}+6NH_3$	21,0	—7,5	$Ni^{2+}+3en$	25,7	—1,2
$Cd^{2+}+2NH_3$	7,5	—0,9	$Cd^{2+}+en$	6,6	—0,9
$Cd^{2+}+4NH_3$	12,5	—2,6	$Cd^{2+}+2en$	13,5	0,6

данные по термодинамике образования комплексов этилендиамина и аммиака.

Вильямс объясняет более высокую энтальпию образования хелатов тем, что объединение полярных лигандов при образовании хелатного

лиганда приводит к снижению энергии отталкивания, в то время как образование комплексов с монодентатными лигандами с необходимостью должно компенсировать взаимное отталкивание полярных групп. Эти данные можно сопоставить с более поздними результатами (табл. 6), которые вновь подтверждают, что образование комплексов

Таблица 6

Энтальпия и энтропия образования комплексов с аммиаком и этилендиамином по Шнейдеру [1895] (ккал/моль при 25 °С)

Реакция	$-\Delta H$	$T\Delta S$	Реакция	$-\Delta H$	$T\Delta S$
$Cu^{2+}+2NH_3$	12,0	—1,3	$Cu^{2+}+en$	14,6	+0,4
$Zn^{2+}+2NH_3$	6,7	+0,1	$Zn^{2+}+en$	6,6	+1,8
$Cd^{2+}+2CH_3NH_2$	7,0	—0,5	$Cd^{2+}+en$	7,0	+0,9

ионами сопровождается значительным дополнительным энтальпийным эффектом. Однако во всех трех случаях величина энтропийного эффекта остается приблизительно постоянной и изменяется от 1,4 до 1,7 ккал/моль.

Позднее Мартел [1347] критически сопоставил различные точки зрения и пришел к выводу, что *«внутренний» энтальпийный эффект* играет важную роль при комплексообразовании катионов, образующих очень прочные координационные связи, однако энтропийный эффект также является важным стабилизирующим фактором. Мартел сопоставил оба эффекта.

В известном смысле можно различать хелатный эффект *энтальпийного* и *энтропийного* типа. Энтальпийный эффект является дополнительным по отношению к энтропийному и имеет место при комплексообразовании катионов, для которых характерно образование очень прочных координационных связей (катионы группы Б и катионы переходных металлов; стр. 61 и сл.). Этот эффект никак не проявляется при комплексообразовании щелочноземельных металлов (катионы группы А, «жесткие кислоты»; стр. 60), которые не образуют прочных координационных связей. В этом случае хелатный эффект практически полностью обусловлен энтропийным фактором.

Запишем реакцию образования комплекса в водном растворе из гидратированного катиона и лиганда (L) в общем виде

$$M(H_2O)_x^{m+} + L(H_2O)_y^{n-} \rightleftarrows ML^{m-n}(H_2O)_z + (x+y-z)H_2O; \qquad (1.4.2\text{-}4)$$

из этого уравнения следует, что $x+y-z>1$, т. е. число частиц в правой части уравнения больше, так как ионы с меньшим объемом и более высоким зарядом оказывают большее влияние на поляризацию и ориентацию молекул воды. Комплексный ион большего объема и с меньшим зарядом менее сольватирован и поэтому обладает более высокой энтропией.

Мартел [1346] показал, что энтропия образования хелата между ионом M^{2+} и многими органическими лигандами для бесконечно разбавленных растворов определяется простым уравнением

$$\Delta S^0 = \frac{CZ_e}{r}, \qquad (1.4.2\text{-}5)$$

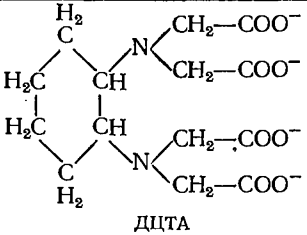
где C — постоянная, Z_e — отрицательный заряд лиганда и r — кристаллографический радиус иона металла. На рис. 2 показана зависимость

ΔS от Z_{eff} для реакций образования комплексов рядом металлов с аминоуксусными кислотами.

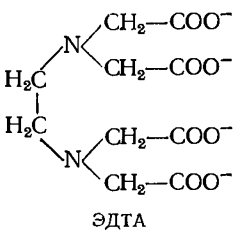
Сопоставление данных показывает, что в ряду лигандов увеличение числа карбоксильных групп приводит к увеличению энтропии комплексообразования приблизительно на $^{10}/_{r}$ энтр. ед. для каждой карбоксильной группы, что и следовало ожидать, исходя из уравнения (1.4.2-4) в соответствии с увеличением заряда и, следовательно, сольватации лиганда. Следует отметить также большее или меньшее возрастание энтропии при увеличении дентатности лиганда (переход от МАДА и ДМЭДДА), которое приводит к увеличению числа хелатных колец при образовании комплекса.

По Мартелу, согласно уравнениям (1.4.2-4) и (1.4.2-5), при образовании хелата увеличение энтропии прямо пропорционально положительному заряду катионов, отрицательному заряду лигандов и обратно пропорционально радиусу иона металлов. Увеличение энтропии с увеличением отрицательного заряда лигандов можно частично объяснить также трансляционным эффектом при образовании хелатного цикла по Шварценбаху. Мартел считал, что вклад этого эффекта менее значим, чем это следует из модели Шварценбаха и по данным Адамсона [12], и оценивал его в случае 5-членных хелатных циклов менее чем в 4 энтр. ед. При образовании хелатных циклов, больших чем 6-членные, энтропийный эффект по Мартелу пренебрежимо мал, так что в этом случае энтропийный эффект, вероятно, следует полностью объяснять выравниванием зарядов и вытеснением молекул воды.

Достаточно очевидно, что *стереохимия лигандов* должна влиять на величину хелатного эффекта. Это влияние может быть как положительным, так и отрицательным. Пример положительного влияния дал Шварценбах [1916, 1922]. В анионе 1,2-диаминциклогексантетрауксусной кислоты (ДЦТА) подвижность донорных атомов, по-видимому, ограничена по сравнению с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).



ДЦТА



ЭДТА

Именно поэтому ДЦТА образует с щелочноземельными элементами более устойчивые хелаты, чем ЭДТА. Разница особенно велика для иона Ca^{2+}, размер которого в большей степени соответствует объему полости, образованной шестью донорными атомами лиганда, по сравнению с меньшим катионом Mg^{2+} и большим катионом Ba^{2+} (табл. 7).

Относительно большая устойчивость хелатов, образованных «тайроном» — пирокатехиндисульфокислотой (стр. 73), жестким дифункциональным лигандом, по сравнению с фенолом, который образует очень «рыхлые» ассоциаты, также объясняется «удачной» стереохимией лиганда [приведем в качестве примера значения pK некоторых хелатов катионов M^{2+} с тайроном (состав 1 : 1): Mg 7,2; Ca 6,4; Sr 4,5; Ba 4,1; Co 9,5; Ni 10,6; Cu 14,5; Zn 12,4]. Идеальной стереохимии лиганда соответствует такая структура, когда более чем два донорных атома образуют жесткий каркас, размер которого точно соответствует размеру иона металла. Примером такого строения координационной сферы могут служить порфирины и фталоцианины (стр. 108); эти хелаты не толь-

ко устойчивы, но и инертны (стр. 62). Они диссоциируют очень медленно, так как вероятность одновременного разрыва всех четырех связей очень мала [73а, 1816].

Таблица 7

Значения pK для хелатов щелочноземельных металлов с ЭДТА и ДЦТА

Катионы	ЭДТА	ДЦТА
Mg^{2+}	8,7	10,3
Ca^{2+}	10,6	12,5
Ba^{2+}	7,8	8,0

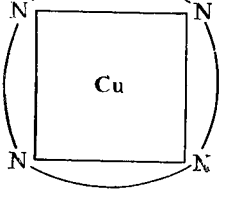
Отрицательного стерического эффекта следует ожидать в том случае, когда структура конформационного изомера лиганда не соответствует стереохимическому требованию соответствующего иона металла. Это может быть обусловлено как координационно-стерическими требованиями иона металла, так и специфической конформацией лиганда, часто обусловленной положением заместителей в самих хелатных лигандах (стр. 119). Хорошее представление о влиянии стерического эффекта может дать сравнение следующих тетрадентатных хелатообразующих аминов: $NH_2—CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—NH—CH_2—CH_2—NH_2$ (trien) и $N(CH_2—CH_2—NH_2)_3$ (tren). В табл. 8 приведены значения ΔH и $T\Delta S$ реакций образования хелатов Me_2 для трех катионов [1347].

Таблица 8

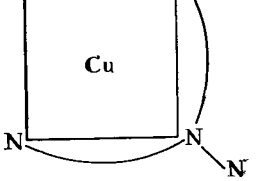
Энтальпия и энтропия образования некоторых хелатов Cu, Ni и Zn с полиаминами (ккал/моль)

Реакция	$-\Delta H$	$T\Delta S$
Cu^{2+}+2en	25,1	—1,5
Cu^{2+}+trien	21,5	5,8
Cu^{2+}+tren	15,7	9,6
Ni^{2+}+2en	17,0	1,5
Ni^{2+}+trien	14,0	4,8
Ni^{2+}+tren	15,2	—4,8
Zn^{2+}+2en	13,9	2,2
Zn^{2+}+trien	8,9	7
Zn^{2+}+tren	13,8	6

Сравнение теплот образования показывает, что разветвленный tren в комплексе меди занимает только три координационных места, как этого и можно было ожидать, учитывая, что ион Cu^{2+} предпочтительно образует плоские квадратные структуры



Cu-trien



Cu-tren

(структуры типа 4+2, см. также стр. 18); tren не удовлетворяет этому требованию. Ион Ni^{2+} по отношению к аминам выступает как гексако-

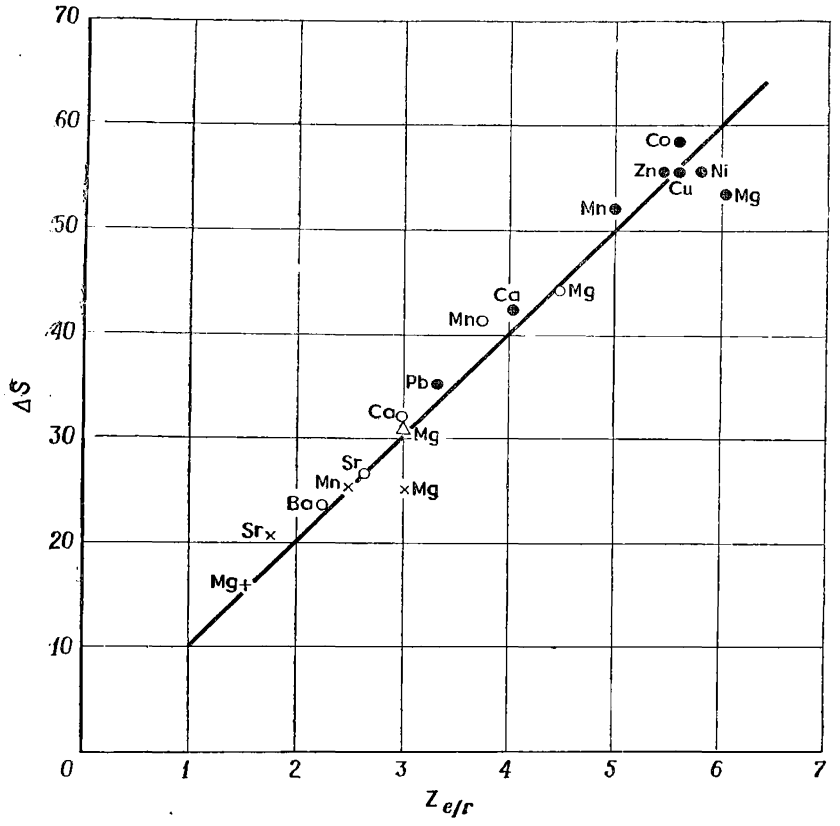
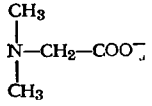


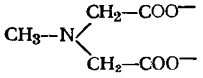
Рис. 2. Зависимость энтропии образования хелатов аминополиуксусных кислот от $Z_{e/r}$ ($\mu=0$, $t=25$ °C).

Z_e — число карбоксильных групп в лиганде; r — кристаллографический радиус иона M^{2+}(Å).

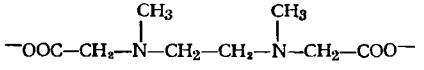
\+ ДМАА (диметиламиноацетат)



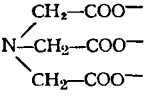
× МАДА (метиламинодиацетат)



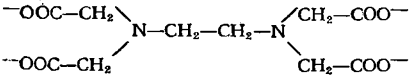
△ ДМЭДДА (диметилэтилендиаминодиацетат)



○ НТА (нитрилотриацетат)



● ЭДТА (этилендиаминотетраацетат)



ординированный атом, образующий шесть связей. Поэтому вокруг этого иона легко располагаются как tren, так и trien, что и отражается в соответствующих теплотах образования комплексов. Однако при образовании комплекса меди с tren энтропийный эффект значительно больше, чем при комплексообразовании с trien. При образовании комплекса никеля с этими аминами положение изменяется на обратное. Мартел [1347] объясняет это следующим образом. Структура свободной, некоординированной молекулы trien соответствует форме «скрученного клубка». При образовании комплекса с Cu^{2+} эта структура должна перейти в структуру, которая соответствует плоской квадратной конфигурации комплекса и которая отвечает стереохимическим требованиям иона Cu^{2+}. В то же время расположение двух этиленаминных групп с тремя донорными атомами азота в tren не требует большого изменения в конфигурации реагента. Однако в этом случае этилендиаминная группа сохраняет существенную часть колебательной энергии в хелате, что приводит к большему положительному изменению энтропии. К аналогичному выводу приводит сравнение констант образования комплексов с тридентатными хелатообразующими лигандами den и ptn (стр. 108 и табл. 15). Подробные сравнительные данные по образованию хелатов с многочисленными хелатными циклами приведены Шварценбахом [1916]. В табл. 9 сопоставлены значения

Таблица 9

Константы устойчивости некоторых аммиакатов и полиаминных комплексов (20 °C, μ=0,1)

Комплекс	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
MA			2,05	2,75	4,13	2,27	2,60
MA_2			1,57	2,20	3,48	2,34	2,05
MA_3			0,99	1,69	2,87	2,40	1,39
MA_4			0,70	1,15	2,11	2,05	0,88
MA_5			0,12	0,71			—0,32
MA_6			—0,14	—0,01			—1,66
M (en)	2,8	4,4	5,9	7,5	10,7	6,2	5,7
$M(en)_2$	2,1	3,3	4,9	6,6	9,4	5,2	4,6
$M(en)_3$	0,9	2,0	3,2	4,7	0,1	1,8	2,1
M (den)			8,1	10,7	16,0	8,9	8,5
$M(den)_2$			6,0	8,2	5,3	5,5	5,4
M (tren)	5,8	8,8	12,8	14,8	18,8	14,7	12,3
M (trien)	4,9	7,8	11,0	14,0	20,4	12,1	10,8
M (penten)	9,4	11,2	15,8	19,3	22,4	16,2	16,8

$pK(\lg K_{MZ})$ для различных аммиакатов (A=аммиак) и комплексов с полиаминами: en, den $[HN(CH_2—CH_2—NH_2)_2]$, tren, trien и penten $[(NH_2—CH_2—CH_2)_2N—CH_2—CH_2—N(CH_2—CH_2—NH_2)_2]$. Значения pK взяты из литературных данных и пересчитаны к одинаковым температуре и ионной силе, что, возможно, привело к некоторым ошибкам, но эти ошибки наверняка намного меньше наблюдаемых эффектов.

На основе простой модели Шварценбаха можно ожидать, что хелатный эффект должен возрастать приблизительно на одну и ту же величину при увеличении числа донорных атомов лиганда. Например, при образовании комплексов с тридентатным лигандом (den) хелатный эффект должен быть в два раза больше, чем для бидентатного лиганда, а в случае тетрадентатного лиганда (tren и trien) — в три раза. При образовании комплексов гексадентатным лигандом (penten) хелатный эф-

Таблица 10

Хелатный эффект при образовании комплексов некоторыми полифункциональными аминами

Хелатный эффект (разность значений pK)	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
$pK_{Men} - p\bar{K}_{MA_2}$	—	—	2,3	2,5	3,1	1,6	1,0
$pK_{Men_2} - p\bar{K}_{MA_4} + p\bar{K}_{MA_2}$	—	—	3,2	3,8	4,4	0,7	2,3
$pK_{Men_3} - p\bar{K}_{MA_6} + p\bar{K}_{MA_4}$	—	—	3,2	4,0	—	—	4,1
$pK_{Mden} - p\bar{K}_{MA_3}$	—	—	3,5	4,1	5,5	1,9	2,5
$pK_{Mden_2} - pK_{MA_6} + pK_{MA_3}$	—	—	5,3	6,3	—	—	6,5
$pK_{Mtren} - p\bar{K}_{MA_4}$	—	—	7,5	7,0	6,2	5,5	5,4
$pK_{Mtrien} - p\bar{K}_{MA_4}$	—	—	5,7	6,2	7,8	3,0	3,8
$pK_{Mpenten} - p\bar{K}_{MA_6}$	—	—	10,5	10,8	—	—	11,9
$pK_{Mtren} - p\bar{K}_{Men_2}$	0,9	1,1	2,0	0,7	—1,3	3,3	2,0
$pK_{Mtrien} - p\bar{K}_{Men_2}$	0,0	0,1	0,2	—0,1	0,3	0,7	0,5
$pK_{Mpenten} - p\bar{K}_{Men_2}$	3,6	1,5	1,8	0,5	2,2	3,0	4,4
$pK_{Mpenten} - pK_{Mden_2}$	—	—	1,7	0,4	1,1	1,8	2,9

фект должен быть в пять раз больше, чем для бидентатных лигандов. По Шварценбаху, отклонения от этого правила объясняются напряжением в кольце. Величины хелатного эффекта сопоставлены в табл. 10, данные которой рассчитаны по данным табл. 9.

Интересны следующие выводы, которые можно сделать, сопоставив экспериментальные данные, и которые прямо не следуют из модели Шварценбаха:

а) Хелатный эффект при замене третьей и четвертой (соответственно пятой и шестой) молекул аммиака на молекулу этилендиамина во всех случаях, кроме цинка, больше, чем при замене первой и второй молекул. Шварценбах объяснил это особенностью симметрии электронной оболочки катионов металлов.

Следует также учитывать эффект *транс*-влияния, или *транс*-действия. Явление *транс*-влияния было обнаружено Вернером в 1893 г. при исследовании диамминдихлороплатиновых комплексов и позднее Черняевым [2223] в 1926 г.* Из эффекта *транс*-влияния следует, что «кислый» лиганд способствует замещению лиганда в *транс*-положении, хотя NH_3 и соответственно NH_2—R не являются кислыми лигандами в этом смысле. Однако NH_3 обладает бо́льшим *транс*-влияющим действием по сравнению с H_2O, так что при конкуренции обоих лигандов при присоединении к диамминому комплексу *транс*-положение становится предпочтительным. Экспериментальные данные имеются только для ионов с координационным числом 2 (Ag^+ и Hg^{2+}). Значения pK для аммиакатов и комплексов с этилендиамином, особенно для Ag, близки по порядку величины (табл. 11).

Это означает, по крайней мере в случае Ag, что en играет роль монодентатного лиганда, поэтому формально рассчитанный хелатный эффект отрицателен. *транс*-Влияние также снижает эффект.

* А. Вернер при обсуждении реакций замещения в плоских квадратных комплексах допускал, что как стадия внедрения, так и стадия удаления лигандов должны включать стереоспецифические реакции. Однако только И. И. Черняев на основе обобщения большого экспериментального материала сформулировал и впервые систематически использовал при синтезе комплексных соединений закономерность *транс*-влияния, в частности предложил и само понятие «*транс*-влияние» [*Черняев И. И.*, Изв. института платины АН СССР, **4**, 261 (1926)]. — *Прим. перев.*

Таблица 11

Константы устойчивости комплексов Ag^+ и Hg^{2+} с аммиаком и этилендиамином

pK	$Ag^+(NH_3)$	$Ag^+(en)$	$Hg^{2+}(NH_3)$	$Hg^{2+}(en)$
pK_1	3,4	4,7	8,8	14,3
pK_2	3,8	3,0	8,7	9,1
$pK_2(=lg\beta_2)$	7,2	7,7	17,5	23,4
$ХЭ=pK_{Men_1} - p\bar{K}_{MA_2}$	—2,5		—3,2	

Вторая молекула NH_3 может замещать молекулу H_2O в *транс*-положение по отношению к первой, что невозможно в случае молекулы en. При замещении следующих лигандов *транс*-эффект уже не имеет значения, так как хелат с двумя или тремя молекулами en может быть полностью симметричным.

б) Согласно модели Шварценбаха, хелатный эффект при образовании комплексов с тридентатным лигандом den должен в два раза превышать хелатный эффект при образовании комплексов с en. Экспериментальные данные не согласуются с этим выводом. Кроме того, в этом случае также хелатный эффект больше при присоединении второй молекулы den, что можно объяснить требованиями симметрии.

в) Хелатный эффект при образовании комплексов Co^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Ni^{2+} с tren в три раза превышает хелатный эффект комплексообразования с en (в первом случае даже больше чем в три раза), в то время как при образовании хелатов с trien такое увеличение наблюдается только для Cd^{2+}. И в этом случае линейная структура trien, за исключением комплексообразования с Cu^{2+}, менее благоприятна. Этот стерический эффект правильно описывается простой моделью Шварценбаха (см. выше). Однако величины хелатного эффекта при замене двух молекул en на молекулу tren не соответствуют выводам модели; исключение составляет Zn. Здесь уместно отметить, что Zn, помимо образования октаэдрических комплексов, обладает значительной тенденцией к образованию тетраэдрических комплексов (стр. 12). Для Cu хелатный эффект при замене двух молекул en на молекулу tren, естественно, отрицателен. Во всех случаях хелатный эффект при замене двух молекул en на молекулу trien практически равен нулю. Дополнительный хелатный цикл, который образуется при комплексообразовании с trien, по сравнению с двумя молекулами en не дает выигрыша в хелатном эффекте.

г) Гексадентатный лиганд penten также не является таким хорошим хелатообразующим реагентом, как этого следовало ожидать на основе простой модели. Хотя и в этом случае образуются очень устойчивые комплексы, хелатный эффект не в пять раз превышает хелатный эффект при образовании комплексов с en. К этому же выводу приводит сравнение с хелатным эффектом при образовании комплексов с двумя молекулами den. Это означает, что при образовании комплексов с гексадентатным хелатообразующим реагентом образуются напряженные хелатные циклы (стр. 109).

Если учесть все известные факты, которые влияют на величину хелатного эффекта, то окажется, что энтропийный вклад в свободную энергию координации сильно зависит также от структуры, заряда и сольватации свободного лиганда в растворе, энергии конформационного перехода и, по Мартелу, от остаточной вращательной и колебательной энтропии лиганда в хелате. Например, высокая стабильность хела-

тов щелочноземельных металлов с ЭДТА, для которых хелатный эффект прежде всего определяется энтропией комплексообразования, по крайней мере частично можно объяснить благоприятными дополнительными эффектами такого типа. Уменьшению энергии взаимного отталкивания четырех отрицательно заряженных групп анионов ЭДТА способствует относительно удлиненная и жесткая форма молекул в растворе. Мартел считает, что в этом случае лиганд в хелате из-за низкой прочности координационных связей сохраняет значительную колебательную энергию, что наряду с сольватационным эффектом приводит к высокой энтропии комплексообразования. Точный учет влияния образования и ориентации циклов, внутреннего отталкивания донорных атомов, вращательной и колебательной энергий и других факторов на изменение энтальпии и энтропии образования хелатного цикла представляет собой очень сложную задачу, решение которой в настоящее время не представляется возможным [463, 961, 2345]. Величина хелатного эффекта определяется следующими факторами [1347]:

Энтропийный вклад

1) числом хелатных циклов;
2) размером хелатных циклов;
3) изменением сольватации частиц при образовании комплекса;
4) расположением хелатных циклов;
5) изменением энтропии некоординированных лигандов;
6) энтропийным вкладом, который определяется степенью свободы лигандов в комплексе;

Энтальпийный вклад

7) теплотой образования связи иона металла с лигандом, которая в свою очередь определяется электроотрицательностью иона металла и донорного атома и эффектом поля лигандов;
8) структурой лиганда;
9) стерическим и электростатическим отталкиванием между донорными группами лигандов в комплексе;
10) кулоновскими силами, определяющимися типом хелата металла.

Важнейшими факторами, которые характерны для образования хелатов и которые отличают хелатообразование от образования комплексов вообще, являются первый и второй факторы. С этой точки зрения первоначальная концепция хелатного эффекта, по Шварценбаху, все еще остается простейшей и наиболее ясной моделью хелатообразования, которая хорошо объясняет, почему хелаты энергетически более стабильны по сравнению с комплексами с монодентатными лигандами. Мнения же других авторов [1919] о дополнительных эффектах, влияющих на стабилизацию хелатов, расходятся. Например, имеются данные (см. выше) о том, что образование хелатов часто представляет собой всего лишь более экзотермичный процесс по сравнению с образованием комплексов с монодентатными лигандами; кроме того, хелаты поглощают свет в более коротковолновой области спектра, что указывает на большую силу поля лигандов. Таким образом, дополнительная стабилизация комплекса объясняется большим значением ΔH комплексообразования [1018, 1683].

1.4.3. ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА

При проведении аналитического разделения элементов или для более селективного их определения, как правило, используют несколько комплексообразующих реагентов одновременно. В первую очередь необходим реагент для собственно аналитической реакции, которая должна приве-

сти к изменению какого-либо аналитического свойства в системе (изменение окраски, появление осадка и т. д.), причем по возможности для одного катиона. Вспомогательные реагенты используют для предотвращения образования труднорастворимых соединений, для маскирования и т. д. Для маскирования обычно применяют групповые монодентатные неорганические комплексообразующие реагенты, такие, как F^-, PO_4^{3-}, CN^-. В принципе можно оценить степень разделения сравнением констант устойчивости всех комплексов, которые могут быть образованы в данной системе всеми присутствующими катионами со всеми добавленными хелатообразующими реагентами. Однако это не только утомительное и довольно смелое «предприятие», но часто практически нереальное из-за отсутствия всех необходимых данных. Поэтому целесообразно сразу же указать на возможность качественной оценки относительной устойчивости различных комплексов в зависимости от природы катиона. Катионы металлов по их способности к комплексообразованию можно разбить на определенные группы [1895, 1918, 1919], для разделения и маскирования которых можно использовать *групповые,* или *общие,* реагенты.

1.4.3.1. ГРУППЫ КАТИОНОВ

Группа 1а. *А-Катионы.* К этой группе относятся катионы с электронной оболочкой инертного газа:

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}			
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}			
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^V	Cr^{VI}
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^V	Mo^{VI}
Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}	Hf^{4+}	Ta^V	W^{VI}
			Th^{4+}	—	U^{VI}

Группа 1б. *Лантаноиды* и *актиноиды,* как известно, образуют отдельную группу элементов, для которых характерно заполнение *f*-оболочек, однако это не очень сильно влияет на устойчивость комплексов (особенно в случае лантаноидов).

Лантаноиды и актиноиды, так же как и металлы группы 2б, можно рассматривать как элементы, которые имеют от 1 до 13 электронов выше оболочки ближайшего инертного газа. Поведение актиноидов и лантаноидов существенно не отличается от катионов группы А.

Группа 2а. *Б-Катионы.* К этой группе относятся катионы с 10 или (10+2) электронами на валентной оболочке, а также элементы с электронными оболочками $Ni^{\pm 0}$, $Pd^{\pm 0}$, $Pt^{\pm 0}$, $Zn^{\pm 0}$, $Cd^{\pm 0}$, $Hg^{\pm 0}$:

Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}	(Ge^{4+})	(Ga^{2+})	(Ge^{2+})	As^{3+}	
Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{4+}	(In^+)	Sn^{2+}	Sb^{3+}	Se^{4+}
Au^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}	(Pb^{4+})	Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Te^{4+}

Группа 2б. *Это катионы переходных металлов трех больших периодов,* электронные оболочки которых, за исключением Hf^{4+}, содержат от 1 до 9 электронов выше структуры ближайшего инертного газа. Эти элементы могут давать катионы разных зарядов; ниже приведены заряды катионов только для первой группы с одним электроном и для последней — с девятью:

Ti^{3+}	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu^{2+}
(Zr^{3+})	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	(Ag^{2+})
(Hf^{3+})	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	(Au^{3+})

Поведение этих катионов до некоторой степени напоминает поведение Б-катионов, но в целом элементы этих групп существенно различаются.

Если рассматривать катионы металлов как кислоты Льюиса, которые взаимодействуют с комплексообразующими реагентами, в частности с хелатообразующими реагентами как с основаниями Льюиса, то катионы группы 1 (А-катионы) совпадают с «жесткими кислотами» и катионы группы 2 (Б-катионы) — с «мягкими кислотами» (по Пирсону [1610]). Следовательно, А-катионы с электронной оболочкой инертного газа можно рассматривать в первом приближении как «жесткие» недеформируемые шарики и, наоборот, легко поляризуемые Б-катионы — как «мягкие» и легко деформируемые шарики. Комплексы А-катионов в основном ионные, а комплексы Б-катионов — более ковалентные. Ковалентность комплексов возрастает с увеличением размера катиона. Поэтому понятия «А-катионы» и «жесткие кислоты» и соответственно «Б-катионы» и «мягкие кислоты» не полностью совпадают, так как А-катионы большого размера, например Cs^+, легко поляризуются и могут быть отнесены к «мягким кислотам». Лантаноиды, актиноиды и ряд катионов переходных металлов группы 2б (например, Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ir^{3+}) относятся к «жестким кислотам». Промежуточное положение занимают Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} и некоторые другие катионы.

Преимущество такого подхода состоит в том, что элементы групп 1а, 1б и 2а ведут себя одинаково по отношению к определенным комплексообразующим реагентам. Что касается катионов группы 2б и переходных металлов, то положение в данном случае более сложное.

1.4.3.2. ТИПИЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ А-КАТИОНОВ

А-Катионы, или жесткие кислоты, образуют в водном растворе устойчивые комплексы или труднорастворимые осадки, которые можно рассматривать как полиядерные комплексы со следующими лигандами: F^-, H_2O, OH^- или соответственно O^{2-}. Другие ионы или хелатообразующие реагенты, которые с А-катионами в водных растворах образуют труднорастворимые соединения (например, карбонаты, оксалаты, сульфаты, фосфаты), устойчивые легкорастворимые комплексы (винная и щавелевая кислоты, комплексон и др.) или труднорастворимые устойчивые комплексы (полифенолы, ацетилацетон, 8-оксихинолин), содержат кислород в качестве донорного атома. Эти элементы относят к элементам, проявляющим сродство к кислороду. Аналитически ценные *хелатообразующие реагенты для А-катионов* можно найти только среди таких реагентов, функциональные аналитические группы которых содержат по крайней мере один *атом кислорода* (>C=O, >C—OH, —COOH, >NOH, $—PO_3H_2$, $—AsO_3H_2$ и другие группировки).

И, наоборот, в качестве *маскирующих реагентов для А-катионов* можно использовать ион F^-, полиокси- и поликарбоновые кислоты. Ченг [414] составил таблицы наиболее распространенных маскирующих реагентов для катионов металлов (см. табл. 30).

А-Катионы сольватируются и растворяются только в таких растворителях, которые содержат в качестве донорного атома кислород, — воде, диметилсульфоксиде, низших спиртах, карбоновых кислотах, амидах карбоновых кислот.

Основные лиганды NH_3, HS^-, S^{2-}, CN^- не вытесняют из координационной сферы комплексов А-катионов F^- и O. А-Катионы в свою очередь не образуют ни труднорастворимых сульфидов, ни устойчивых аммиакатов и цианидных комплексов по Пирсону (это справедливо не для всех жестких кислот). Можно расположить комплексообразующие анионы в следующий эмпирический *ряд по возрастанию устойчивости соот-*

ветствующих комплексов с А-катионами: $F^- > O$-хелат $> OH^- > H_2O \gg$ $\gg N$-хелат $> Cl^- > Br^- > I^- > NH_3 > S$-хелат $> S^{2-}$ (X-хелат — анион хелатообразующего реагента с донорным атомом X).

По Пирсону, донорные атомы F и O относятся к «жестким основаниям».

Сформулированные для А-катионов закономерности комплексообразования в принципе справедливы и для лантаноидов и актиноидов. Это особенно хорошо видно на примере лантаноидов, для которых по мере уменьшения радиуса ионов от La^{3+} до Lu^{3+} (1,06 и 0,85 Å соответственно) устойчивость комплексов с аминополикарбоновыми кислотами (НТА, ЭДТА) возрастает. В целом это справедливо также для других хелатообразующих реагентов с кислородом в качестве донорного атома. С известными ограничениями это правило может быть перенесено на комплексообразование А-катионов (группа 1а). Устойчивость комплексов щелочноземельных металлов с аминополикарбоновыми кислотами возрастает при переходе от Ba^{2+} к Ca^{2+}, но снижается при переходе к Mg^{2+} (Ca/Mg-инверсия), в то время как при образовании хелатов с 8-оксихинолином устойчивость комплексов возрастает при переходе от Ba^{2+} к Mg^{2+} (Be^{2+}).

1.4.3.3. ТИПИЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ Б-КАТИОНОВ

Все Б-катионы также образуют комплексы с H_2O (акво-ионы) и OH^- (труднорастворимые гидроокиси, а также растворимые гидроксокомплексы). Таким образом, OH^- и H_2O следует считать неспецифичными общими лигандами. Вследствие этого Б-катионы образуют более или менее устойчивые хелаты с полиокси- и карбонильными соединениями, а также с поликарбоновыми кислотами.

Существенное различие в поведении Б-катионов по сравнению с А-катионами состоит в том, что в этом случае такие лиганды, как NH_3, S^{2-}, CN^- и ионы тяжелых галогенов, как правило, легко вытесняют лиганды H_2O, OH^- и O^{2-}. Это тем более справедливо для хелатообразующих реагентов с донорными атомами S и N. Поэтому говорят, что Б-катионы обладают *сродством к сере и азоту. В случае Б-катионов лиганды также можно расположить в ряд по устойчивости.* Устойчивость комплексов в целом возрастает с уменьшением электроотрицательности донорных атомов: S-хелат $> S^{2-} > N$-хелат $> I^- > Br^- > Cl^- \approx NH_3 > OH^- >$ $> H_2O > F^-$. Это правило не лишено исключений. Например, цианидный комплекс In^{3+} менее устойчив, чем гидроксокомплекс, а большинство ионов с электронной оболочкой (10+2), как правило, ведут себя как А-катионы; все ионы этого типа образуют, например, слабые цианидные комплексы. Ион Pb^{2+} по отношению к O-содержащим анионам (CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}) ведет себя как щелочноземельный металл и, наоборот, по отношению к галогенидам и сере так, как это можно было предполагать для Б-катиона. Такие отклонения в поведении катионов хотя и усложняют общую картину, но исключительно важны для практической аналитической химии, так как именно эти исключения из общего эмпирического правила наряду со стереоспецифичностью лигандов (разд. 1.4.8.3) позволяют разрабатывать высокоселективные методы определения при помощи различных комбинаций маскирующих реагентов. В общем можно считать, что все ионы группы 2а (Б-катионы) обладают сродством к сере и образуют устойчивые хелаты с S-лигандами. Наоборот, сродство к N-лигандам и CN^--иону значительно уменьшается при переходе слева направо по периоду и поведение элементов с оболочкой (10+2) по отношению к этим лигандам очень близко к поведению А-катионов.

1.4.3.4. КАТИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

О типичном поведении *катионов переходных металлов* (группа 2б) вообще не приходится говорить, так как большое разнообразие состояний окисления делает картину труднообозримой. Так, многие ионы (Ti^{3+}, Y^{3+}, Cr^{3+}) благодаря окислению переходят в катионы, поведение которых типично для А-катионов (Ti^{4+}, Y^{V}, Cr^{VI}), другие благодаря восстановлению (Cu^{2+}), наоборот, образуют типичные Б-катионы (Cu^{1+}). Кроме того, в результате окисления могут изменяться сами хелатообразующие реагенты (R—SH⟶R—S—S—R) и монодентатные комплексообразующие реагенты [$CN^- \longrightarrow (CN)_2$ при окислении ионом Cu^{2+}].

Однако если ограничиться определенной валентностью, то и в данном случае можно сформулировать правила. Все ионы типа M^{3+} и M^{2+} (а также Pt^{IV}, Au^{III}) образуют очень слабые фторидные комплексы, что соответствует поведению Б-катионов. Неоднозначным является поведение по отношению к NH_3 и H_2S: Cr^{3+} и Fe^{3+} образуют более устойчивые комплексы с кислородсодержащими реагентами, чем с N- и S-содержащими лигандами (NH_3 или H_2S осаждают гидроокиси этих металлов). За исключением этих катионов, а также Ti^{3+}, Nb и Ta, все остальные катионы группы 2б образуют труднорастворимые сульфиды и соответственно устойчивые хелаты с S-лигандами. Особенно это справедливо по отношению к платиновым металлам. Так же ведут себя катионы этой группы по отношению к NH_3 и хелатообразующим N-лигандам.

Платиновые металлы образуют особенно устойчивые комплексы с фосфинами, а также с хелатообразующими P-лигандами, такими, как $R_2P—CH_2—CH_2—PR_2$. Если об аналитическом применении фосфиновых комплексов есть какие-то данные, то хелатообразующие реагенты этого типа, которые могут быть реагентами на платиновые металлы, — дело будущего. Вообще можно сказать, что фосфиновые хелаты переходных металлов и Б-катионов более устойчивы по сравнению с хелатами, образованными N-лигандами.

Большинство катионов группы 2б образуют устойчивые цианидные комплексы, что позволяет легко маскировать эти катионы CN^--ионами [414]; исключение составляют Ti^{3+}, Nb, Ta, Cr^{3+}. Некоторые цианидные комплексы, например комплексы Fe^{2+} и Fe^{3+}, образуются очень медленно. Это справедливо и для образования некоторых других комплексов и хелатов катионами этой группы (Cr^{3+}, Co^{3+} и др.). Комплексы таких катионов, как правило, разрушаются с большим трудом. Состояние равновесия в этом случае достигается очень медленно. Такие комплексы называются *инертными комплексами*. Это явление может использоваться для аналитического разделения.

Для хелатов, образованных двухзарядными катионами M^{2+}, установлен следующий ряд устойчивости (ряд Ирвинга — Вильямса): $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. При отсутствии специфичных стерических эффектов этот ряд соблюдается для комплексообразования со следующими хелатообразующими реагентами: O,O-реагенты (*щавелевая кислота, салициловый альдегид, ацетилацетон*); N,O-реагенты (*8-оксихинолин, хинальдиновая кислота, пиридин-2-карбоновая кислота*); N,N-реагенты (*1,10-фенантролин, этилендиамин, дипиридил*); N,O,O-реагенты (*метиламиноуксусная кислота*); N,O,O,S-реагенты (*метилтиоэтиленаминодиуксусная кислота*); N,N,N,N-реагенты (*триаминоэтиленамин*). Изменение констант устойчивости комплексов ряда металлов с реагентами, названия которых набраны курсивом, графически показано на рис. 3. Последовательность, в которой выше перечислены функциональные группировки, приблизительно соответствует увеличению констант устойчивости (значений pK_1) для этих катионов. Исключе-

ние составляет ион Mn^{2+}, который образует с O,O-реагентами более устойчивые комплексы, чем с O,N-реагентами, и с N,O,O-реагентами более устойчивые комплексы, чем с N,O,O,S-реагентами. Некоторые отклонения для Cu^{2+} объясняются стерическими эффектами (вынужденная координация). Устойчивость хелатов Zn^{2+} приблизительно равна устойчивости хелатов Co^{2+}.

Координационное число (стр. 11 и сл., табл. 1) для подавляющего большинства катионов независимо от того, к какой группе они принадлежат, равно шести. КЧ=4 встречается в соединениях катионов небольшого размера, таких, как Be^{II}, B^{III}, а также Cu^{I}, Au^{I}, Au^{III}, Hg^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} и некоторых других. Три последних элемента, Au^{III} и Cu^{II} (стр. 17), со многими хелатообразующими реагентами образуют, как правило, плоские квадратные комплексы. Эта координация встречается также и в комплексах Fe, Co и многих других двухзарядных ионов с бидентатными хелатообразующими реагентами, но в этом случае координационная сфера дополняется еще двумя монодентатными лигандами. КЧ=2 характерно для соединений Ag.

Соединения с необычными координационными числами (что часто связано со стерическими эффектами) позволяют разрабатывать высокоселективные аналитические методы определения. Можно привести следующие примеры. Методика отделения Be от Al при помощи хинальдина (КЧ=4 и 6 соответственно, стр. 120); использование в качестве высокоселективных реагентов на Cu^{I} *о*-замещенных реагентов типа купроина (КЧ=4, тетраэдрическая структура), здесь уместно напомнить, что незамещенные ферроины образуют комплексы с Fe (КЧ=6) (стр. 121); изменение свойств 8-оксихинолиновых комплексов двухзарядных катионов $MOx_2(H_2O)_2$ при замене обеих молекул воды, выступающих в роли монодентатных лигандов, на спирты или амины (стр. 30); методы отделения лантаноидов с использованием полидентатных комплексонов (например, диэтилентриаминпентауксусной кислоты), основанные на высоких координационных числах этих элементов (стр. 110).

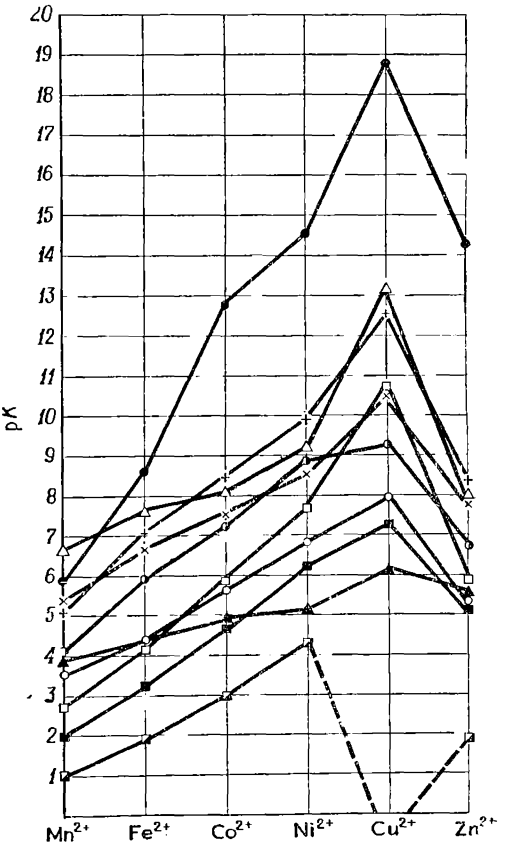


Рис. 3. Графическое изображение правила Вильямса — Ирвинга.

● триаминоэтиленамин (N, N, N, N), pK_1; +метилтиоэтиленаминодиуксусная кислота (N, O, O, S), pK_1; △салицилальдегид (O, O,) pK_1 × N-метиламинодиуксусная кислота (N, O, O), pK_1; ◑ 1,10-фенантролин (N,N), pK_1; □ этилендиамин (N, N), pK_1; ▲ оксалаты (O, O), pK_1; ○ пиридин-2-карбоновая кислота (N,O), pK_1; ■ этилендиамин (N, N), pK_2; ■ этилендиамин (N, N), pK_3.

1.4.4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОНОРНОГО АТОМА

В литературе различают донорный атом и функциональную группу лиганда. В качестве *донорных атомов* при образовании комплексов с ка-

тионами металлов (кислотами Льюиса) могут выступать только следующие основные атомы неметаллов:

H 2,1/1,5			
C 2,5/—	N 3,0/1,7	O 3,5/1,40	F 4,0/1,36
	P 2,1/2,1	S 2,5/1,84	Cl 3,0/1,81
	As 2,0/2,2	Se 2,4/2,0	Br 2,8/1,95
	Sb 1,9/2,4	Te 2,1/2,2	I 2,5/2,16

В таблице указаны электроотрицательность по Полингу (слева) и радиус отрицательного иона в ангстремах (по Шрегстриху) (справа).

В данном случае также различают «жесткие» (F, O) и «мягкие» основания, по Пирсону [1610]. Жесткость оснований уменьшается параллельно с уменьшением электроотрицательности атомов [634a, 1017, 1109, 1727] сверху вниз и в несколько меньшей степени справа налево по периодической системе. В качестве донорных атомов в используемых в настоящее время хелатообразующих реагентах по существу встречаются только O>N>S (расположение соответствует уменьшению жесткости). Галогены, как правило, выступают в роли монодентатных лигандов и не входят в состав функциональных аналитических групп хелатообразующих реагентов. То же справедливо для атома углерода, который обычно входит в состав монодентатных лигандов, таких, как CN^- и CO (цианидные комплексы и карбонилы). В карбонильной группе $\diagup C=O$, фенольных и спиртовых группах OH в качестве донорных атомов выступает атом кислорода, за исключением ароматических и олефиновых комплексов, которые в настоящее время не применяются в аналитической химии. Хелаты с Se>Te=P>As>Sb в качестве донорных атомов пока исследованы недостаточно для того, чтобы их широко использовать в аналитической химии. Можно, однако, ожидать, что их основность также уменьшается параллельно уменьшению электроотрицательности. Хелатообразующие реагенты, донорные атомы которых являются мягкими основаниями, образуют устойчивые комплексы только с мягкими кислотами, т. е. с Б-катионами (ковалентное взаимодействие). Хелатообразующие реагенты, донорные атомы которых являются жесткими основаниями, образуют устойчивые комплексы как с жесткими (ионное взаимодействие), так и с мягкими кислотами, т. е. как с А-катионами, так и с Б-катионами. Комплексы, образованные жесткими основаниями и жесткими кислотами (А-катионы), относительно более устойчивы, чем комплексы, образованные мягкими основаниями и жесткими кислотами.

Для Б-катионов и катионов переходных металлов (мягких кислот) характерно резкое изменение относительной устойчивости комплексов. Если не учитывать некоторые исключения (разд. 1.4.3), можно сформулировать следующее приближенное правило: относительная устойчивость комплексов, образованных мягкими основаниями (например, при сравнении S-содержащих реагентов с O-содержащими), возрастает для Б-катионов с 10-электронной оболочкой справа налево и сверху вниз по периодической системе, а для катионов переходных металлов — слева направо и сверху вниз.

В этой группе катионов также имеются исключительно важные для аналитической химии примеры резкого изменения устойчивости при образовании комплексов с хелатообразующими реагентами, содержащими в качестве донорных атомов относительно мягкие основания. Например, при маскировании цианидами или хелатообразующими реагентами с ON-, NS- и SS-донорными группами используют, наоборот, реагенты с жесткими донорными атомами. Эта зависимость была известна уже Сиджвику [1988, 1989]|| и привела к эмпирическому правилу о предпочтительном взаимодействии донорных атомов с металлами. Установленные этим автором закономерности с небольшими ограничениями справедливы и для образования хелатов. Элементы по сродству к азоту или к кислороду могут быть разделены на три группы:

I. $O > N$: Mg, Ca, Sr, Ba, Ga, In, Tl, Ti, Zr, Th, Si, Ge, Sn, V^{V}, V^{IV}, Nb^{V}, Ta^{V}, Mo^{V}, U^{IV}, Fe^{III}, Co.

II. $O \simeq N$: Be, Cr^{III}, Fe^{II}, платиновые металлы.

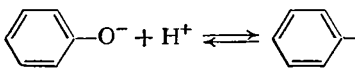
III. $N > O$: Cu^{I}, Ag^{I}, Au^{I}, Cu^{II}, Cd, Hg, V^{III}, Co^{III}, Ni^{II}.

Очевидно, что элементы первой группы идентичны А-катионам и включают также жесткие кислоты из группы Б-катионов, а элементы третьей группы перекрываются с мягкими кислотами среди Б-катионов и переходных металлов. Для более точного разделения необходимо учитывать снижение координационной способности лигандов при введении заместителей:

$$H_2O > ROH > ROR;$$
$$NH_3 > RNH_2 > R_2NH > R_3N.$$

Кроме того, имеет значение сродство к протону:

$$ROH + H^+ \rightleftharpoons ROH_2^+, \qquad pK < 0;$$
$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+, \qquad pK \approx 9;$$



$$RNH_2 + H^+ \rightleftharpoons RNH_3^+, \qquad pK \approx 10;$$
$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O, \qquad pK \approx 14;$$
$$RO^- + H^+ \rightleftharpoons ROH, \qquad pK \approx 16.$$

Нейтральный азот (аммиак) и отрицательно заряженный кислород (фенолят-ион) обладают приблизительно одинаковым сродством к протону. То же справедливо и для ионов металлов, если проводить сравнение при одинаковых условиях.

Поэтому при одном и том же pH образование хелата с диоксисоединениями (например, этиленгликолем) сопровождается замещением протона, а хелатообразование с диаминами (например, этилендиамином) проходит по реакции присоединения. Реакция гидратированного иона металла с реагентами, содержащими отрицательно заряженный кислород или нейтральный азот, может сопровождаться вытеснением акволиганда — координированных молекул воды; тогда как едва ли можно предполагать, что координированные молекулы воды могут быть вытеснены реагентами с нейтральной оксигруппой (ROH), если только равновесие не будет сильно сдвинуто переходом соединения в другую фазу (осаждение или экстракция). Действительно, в диоксинатодиаквоцинке $[ZnOx_2(H_2O)_2]$ и аналогичных соединениях замещение двух молекул воды первичными спиртами происходит только в органических растворителях. С другой стороны, вытеснение молекул воды первичными аминами протекает значительно легче. При экстракции оксината

цинка хлороформом одинаковый эффект достигается при добавлении 4% монобутилового гликоля и всего только 0,08% бутиламина [2228].

Труднее сравнить между собой донорные атомы O и S. Сиджвик привел следующие эмпирические ряды относительного сродства:

O > S: Be, Cu^{II}, Au^{III} и большинство других металлов;

S > O: Cu^{I}, Ag^{I}, Au^{I}, Hg^{I}.

Грубую оценку сродства можно получить сравнением растворимости или гидролитической устойчивости полиядерных сульфидов металлов в водных растворах. При переходе к хелатным соединениям следует принимать во внимание, что координационная способность серы при введении заместителей

$$R_2S > RSH > H_2S$$

изменяется в противоположном направлении по сравнению с кислородом и азотом.

1.4.5. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ

Донорные атомы могут входить в *функциональные аналитические группы* с разным окружением, поэтому возможна значительная дифференциация устойчивости комплексов. Это различие может быть гораздо больше, чем описанное ранее и обусловленное различной жесткостью оснований. В качестве хелатообразующих реагентов применяют органические молекулы, поэтому аналитик, используя подходящие заместители, может существенно изменять *свойства донорных атомов*. При этом их способность к взаимодействию может быть ослаблена введением электроноакцепторных групп (например, фенильной) или, наоборот, усилена введением электронодонорных групп (например, алкильной). С другой стороны, учитывая *стерическое влияние заместителей* (стр. 119 и сл.), соответственно расположенных по отношению к донорному атому, ионный радиус и требуемое координационное число катиона, можно не только добиться сильной дифференциации устойчивости комплексов, но иногда даже исключить возможность взаимодействия или по крайней мере снизить скорость образования настолько, что при аналитических условиях реакция с данным катионом не будет реализоваться вообще, несмотря на то что донорные атомы являются оптимальными для этих катионов. В качестве примера стерически затрудненного реагента можно привести купроин. Из-за пространственных препятствий, создаваемых заместителями в фенантролиновом кольце в *орто*-положениях по отношению к N,N-донорным атомам, купроин взаимодействует только с ионами Cu^{+}, но не с ионами Fe^{2+}, с которыми взаимодействует незамещенный ферроин (стр. 121). Другой пример влияния введения заместителей на скорость образования соединения — производные 8-оксихинолина, замещенные в положение 7, например КМАБ-оксин [2236, 2241] (стр. 121), скорость реакции которого очень высока при взаимодействии только с ионами M^{2+}, в то время как промежуточные комплексы с ионами M^{3+} образуются медленно* и в специфических условиях [2236]. Это приводит к тому, что производные группового реагента, каким является оксин, оказываются довольно избирательными реагентами.

Третья возможность изменения избирательности реагентов состоит в том, что можно влиять на физические свойства хелатов, например на растворимость в полярных и неполярных растворителях, без изме-

* Исключение, согласно более поздним исследованиям, представляет ион Bi^{3+} [1797a].

нения координационного числа центрального иона и функциональных групп. Здесь можно указать на синергетические экстракционные эффекты (разд. 1.3.7), благодаря которым повышается растворимость хелатов, образованных бидентатными или тридентатными хелатообразующими реагентами, как правило, в присутствии монодентатных лигандов. В качестве примера можно привести отмеченную выше реакцию замещения одной или двух молекул воды в диоксинатодиаквокомплексах двухзарядных катионов металлов $MeOx_2(H_2O)_2$ монодентатными лигандами, спиртами или аминами с образованием соединений типа

$$[MgOx_2(ROH)_2], \quad [ZnOx_2(H_2O)(RNH_2)], \quad [ZnOx_2(ROH)(RNH_2)]$$

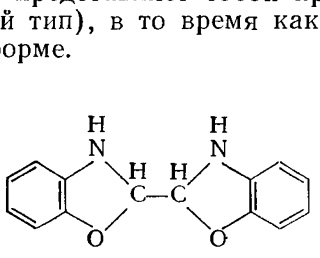
или бидентатными лигандами с образованием ионных ассоциатов типа $\{RNH_3; [MgOx_3]\}$ [2219, 2227, 2230, 2234]. В обоих случаях полученные соединения экстрагируются хлороформом.

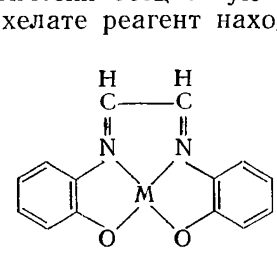
Цель современной аналитической химии — разработка высокоселективных и специфичных реагентов и условий реакций на основе достижений химии комплексных соединений и всех возможностей усовершенствования реагентов.

Таким образом, на изменение или дифференциацию устойчивости комплексов металлов определяющее влияние оказывают следующие свойства функциональных групп:

пространственная структура функциональной группы и комплекса;
природа донорных атомов, их ионный и атомный радиусы;
степень диссоциации комплексов и соответственно кислотно-основные свойства хелатообразующих реагентов;
дипольный момент;
поляризуемость.

Поляризуемость и *дипольный момент лиганда* играют наименьшую роль. Эти свойства, как правило, не позволяют сделать каких-либо предположений о состоянии лигандов в комплексах. Примером существенной перестройки электронной системы лигандов при образовании хелатов является изменение окраски азо- и трифенилметановых красителей (стр. 149 и сл.). Следствием комплексообразования может быть существенное изменение структуры, такое, как образование сопряженной системы двойных связей, благодаря енолизации β-ди- и β-оксикетонов, например, в комплексе бора с куркумином (стр. 147). Вообще реагент может принадлежать к совершенно иному типу соединений. Это имеет место, например, при комплексообразовании с ГБОА (стр. 76): свободный реагент представляет собой практически бесцветную форму (бензоксазольный тип), в то время как в хелате реагент находится в азометиновой форме.





Определенное значение для образования хелатов в водных растворах имеют процессы *протонирования* и *депротонирования* реагентов, поскольку протон конкурирует с ионами металлов в растворе, что наглядно видно из сравнения следующих равновесий:

$$G{-}OH + M^{n+} \rightleftarrows G{-}OM^{(n-1)+} + H^+,$$
$$G{-}NH_3^+ + M^{n+} \rightleftarrows G{-}NH_2M^{n+} + H^+.$$

Влияние протонирования проявляется в различии между «истинной» и «эффективной» константами устойчивости комплексов.

Аналогичные *реакции вытеснения* происходят при взаимодействии всех ионов металлов с кислотами Льюиса и неоднократно использовались в аналитических целях. Например, применяя различные по устойчивости бесцветные хелаты ДЭДК с Zn<Pb<Hg в качестве фотометрических реагентов (стр. 335), можно подобрать такой хелат, что с ним будут взаимодействовать только те катионы, которые образуют более стабильные хелаты. В комплексонометрии часто используют реакции замещения с солями Mg или Zn (стр. 219), потому что в данном случае значительно проще подобрать подходящий индикатор для вытесненных катионов. Неметаллические кислоты Льюиса, например BR_3, также приводят к уменьшению устойчивости хелатов металлов из-за конкурентного взаимодействия. Однако очевидно, что в этом случае возможности не очень велики.

Выбор *типа донорного атома* также ограничен, хотя еще не все возможности исчерпаны. Это ограничение не имеет места при выборе маскирующих реагентов [414].

Напротив, практически неограниченны возможности изменения *пространственной структуры функциональной группы и хелата.* Именно в этой области открываются пути развития химии комплексных соединений в приложении к аналитической химии.

Ниже рассмотрены примеры *влияния структуры хелатообразующих реагентов* на устойчивость комплексов и, таким образом, на селективность и специфичность определения. *Для повышения селективности и специфичности* можно использовать как увеличение, так и снижение устойчивости хелатов. Однако почти всегда желательна большая разница в константах устойчивости. Этого можно добиться различными способами: изменением валентности катионов, изменением координационного числа, особенно в присутствии синергетически действующих добавок, использованием конкурирующих реакций с маскирующими реагентами других катионов (разд. 1.7), изменением природы донорных атомов лигандов, их сродства к протону или координационной способности. Кроме того, на устойчивость комплексов влияет *структура функциональной группы лиганда* и структура хелата. При изменении структуры лиганда следует исходить из наличия тесной связи стереохимических требований катиона или группы катионов и донорных атомов. Резких изменений устойчивости можно добиться изменением размера и числа циклов, а также введением заместителя в лиганд. Введение заместителей может влиять на основность донорных атомов и способность реагента к образованию резонансных структур. Введение заместителей в лиганд может вызвать также пространственные затруднения, которые влияют на устойчивость комплексов.

1.4.6. РАЗМЕР ЦИКЛА

Размер цикла двояко влияет на устойчивость хелатов. Увеличение размера цикла приводит к снижению энтропийного вклада в устойчивость хелата (хелатный эффект, стр. 47). И, наоборот, уменьшение цикла приводит к очень быстрому росту напряжения в цикле небольшого размера. Поэтому следует ожидать максимальной устойчивости при образовании небольших, но еще свободных от напряжения циклов. Важнейшим и наиболее распространенным является 5-членный хелатный цикл. Однако А-катионы (жесткие кислоты) небольшого размера «предпочитают» 6-членные хелатные циклы, особенно если эти циклы содержат двойные связи [1630]. Например, Шон [2133], исследуя об-

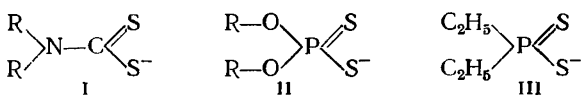
мен лигандов, показал, что при взаимодействии однозарядного дифенилборкатиона (Ph_2B^+), имеющего два вакантных координационных места, с O,O-, N,O- и N,N-реагентами ароматический конденсированный 6-членный хелатный цикл более стабилен, чем 5-членный. Для А-катионов среднего размера одинаково часто встречаются как 5-, так и 6-членные хелатные кольца. Легко деформируемые, большего размера Б-катионы, относящиеся к мягким кислотам, образуют стабильные 4-членные, а также 5-членные хелатные циклы с S,S- или S,N- и реже с S,O-реагентами.

1.4.6.1. ХЕЛАТЫ С 3-ЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ

Образование *хелатных 3-членных циклов* возможно только, если оба донорных атома непосредственно связаны друг с другом, т. е. в случае соединений с группами O—O, N—N, N—O или S—S. Из-за высокого напряжения в цикле такие хелаты нестабильны; правда, здесь было бы уместно перечисление большой группы пероксидных комплексов и дисульфидов. Как правило, в моноядерных комплексах пероксо-, гидразино-, оксиамино- и дисульфидная группы выступают в роли монодентатных лигандов. В ди- и полиядерных комплексах эти группы могут быть мостиковыми бидентатными группами и участвовать в образовании 5- или 6-членных циклов, например в некоторых хелатах салицилальдоксима состава 1 : 1 и в хелатах двухвалентных металлов, образуемых дифенилбором с глиоксиматами двухвалентных металлов.

1.4.6.2. ХЕЛАТЫ С 4-ЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ

Хелаты с 4-членными циклами, как правило, образуются катионами Б-группы и катионами переходных металлов с S,S-лигандами. Образование 4-членного цикла уже само по себе определяет некоторую селективность. Наиболее известными реагентами, образующими 4-членные хелатные циклы, являются *дитиокарбаминаты* (I), которые легко образуются из сероуглерода и первичных или вторичных аминов в щелочном растворе.



I II III

Важнейший реагент этой группы — *диэтилдитиокарбаминат* ($R=C_2H_5$) [5, 1658]. *Устойчивость* его комплексов изменяется в следующем ряду катионов [273, 579, 581]:

$$Hg^{2+} > Pd^{2+} > Ag^{+} > Cu^{2+} > Tl^{3+} > Ni^{2+} > Bi^{3+} > Co^{2+} >$$
$$> Pb^{2+} > Cd^{2+} > Tl^{1+} > Zn^{2+} > In^{3+} > Sb^{3+} > Fe^{3+} > Te^{IV} > Mn^{2+}.$$

Разработаны многочисленные методы разделения металлов, основанные на экстракции их комплексов с этим реагентом при различных pH раствора или в присутствии маскирующих реагентов [264, 265, 269]. Все металлы этого ряда от Hg до Zn экстрагируются четыреххлористым углеродом при pH=11, однако в присутствии ЭДТА извлекаются металлы только от Hg до Bi. В присутствии цианидов маскируются первые и последние члены ряда и экстрагируются металлы от Tl^{3+} до Tl^{+}; Co^{2+} и Ni^{2+} выпадают из этого ряда и маскируются обоими реагентами. При pH=9 экстрагируются металлы, расположенные в правой части ряда от In^{3+} до Mn^{2+}, и только Sb^{3+} и Te^{IV} не маскируются при помощи ЭДТА. Помимо перечисленных выше металлов, при pH=6 количественно

экстрагируются As, Se, Sn и V и частично — Au, Ga, Nb, U, платиновые металлы. Такая же последовательность устойчивости комплексов справедлива для других замещенных дитиокарбаминатов (эти соединения экстрагируют также молибденом) и для этилксантогената $C_2H_5—O—C(=S)—S^-$ который имеет одинаковую с карбаминатами хелатную группу и может быть легко получен из спирта и сероуглерода в щелочном растворе [1650, 1938].

Хорошо экстрагируемые хелаты с 4-членными циклами и S,S-лигандами образуют также *дитиофосфорные кислоты* (II) [267, 848], из которых большое значение имеет *О-диэтиловый эфир дитиофосфорной кислоты* [356]. По имеющимся в литературе данным о зависимости области экстракции от кислотности раствора и длины алифатической цепи реагента ($R=C_2H_4—$ и $C_4H_9—$) можно составить следующий приблизительный ряд устойчивости:

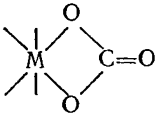
$$Pd^{2+} > Se^{IV} > Te^{IV} > Cu^{2+} > Hg^{2+} > Au^{III} > As^{3+} > Sb^{3+} > Bi^{3+} > Pb^{2+}$$
$$| > Ag^{+} > Sn^{2+},\ Fe^{3+},\ Pt^{IV} > |$$
$$Pb^{2+} > Cd^{2+} > In^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$$
$$| > Tl^{3+}$$

По устойчивости дитиофосфаты Ag, Fe и Pt^{IV} располагаются между хелатами Cu^{2+} и Pb^{2+}; дитиофосфат Tl^{3+} менее устойчив, чем хелат In^{3+}.

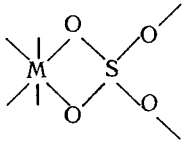
Первые три элемента ряда, Pd^{2+}, Se^{IV} и Te^{IV}, экстрагируются уже из раствора 7 н. HCl или 7 н. H_2SO_4; Cd^{2+} и In^{3+} экстрагируются только при $pH>1$. Ni^{2+}, Tl^{3+} и Zn^{2+} полностью экстрагируются только с *ди-(О-бутил)дитиофосфатом*. Кроме того, производные с длинной углеродной цепью экстрагируют также Co^{2+} и Cr^{VI}.

Интересно отметить, что при замене в хелатном цикле атома углерода на атом фосфора устойчивость существенно изменяется, даже если ограничиться рассмотрением хелатов с Б-катионами и катионами переходных металлов. Еще более устойчивые хелаты образует диэтилдитиофосфорная кислота (III), которая, однако, менее доступна [1169, 2241].

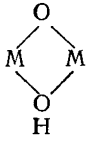
Можно считать, что хелатные 4-членные циклы с другими донорными атомами встречаются в известных в неорганической химии трудно-растворимых карбонатах, фосфатах и арсенатах, которые образуют полиядерные комплексы. Уже Вернер [2234] описал 4-членные карбонатные (IV), сульфатные (V) и диоловые (VI) комплексы.



IV



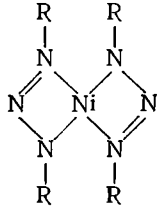
V



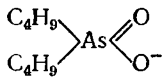
VI

К последним относится большое число комплексов с двумя мостиковыми группами [2223], в роли которых могут выступать группы OH, R—S, NCS, C=O, ионы галогенов и др. [98]. Такие циклы встречаются также в двухъядерных хелатах (стр. 120), которые в аналитической химии практически не имеют значения и поэтому здесь не будут обсуждаться. Другие описанные Вернером 4-членные циклы также имеют лишь небольшое аналитическое значение. Помимо комплексов, обра-

зующихся при осаждении, некоторые катионы металлов, например UO_2^{2+}, образуют в растворах карбонатные и ацетатные комплексы с 4-членными циклами. Хелатообразующие реагенты с карбоксильной или сульфогруппой в качестве лиганда, как правило, содержат еще другие донорные атомы и образуют 5- или 6-членные циклы. *Производные* триазина (VII), например *бис-(диазоаминобензол)никель,* в котором, как было показано, образуется 4-членный хелатный цикл [565], также не находят аналитического применения.



VII



VIII

Показано, что 4-членные хелатные циклы с N,N-лигандами образуются в хелатах тиомочевины, которые селективно взаимодействуют с благородными металлами.

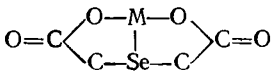
Среди хелатных реагентов, образующих 4-членные хелатные циклы и имеющих аналитическое значение, необходимо назвать *фосфоро-* и *арсеноорганические кислоты**. Эти соединения, так же как и незамещенные фосфорная и арсоновая кислоты, образуют труднорастворимые или экстрагируемые органическими растворителями хелаты с элементами, которые образуют труднорастворимые фосфаты и арсенаты и особенно часто используются для отделения Bi, Zr, Hf и других металлов. Большое значение из реагентов этого типа имеет *ди-н-бутиларсоновая кислота* (VIII), устойчивые хелаты которой экстрагируются из растворов с низкими значениями pH [1643, 1644]. Исходя из pH раствора, при котором начинают экстрагироваться металлы с этим реагентом, можно составить следующий ряд устойчивости соответствующих комплексов:

$$Bi^{3+} > Zr^{4+},\ Hf^{4+} > UO_2^{2+} > Sn^{IV} > Sn^{2+} > Ti^{IV} > Fe^{3+} > In^{3+} >$$
$$> Th^{4+} > Al^{3+} > Y^{3+} > Cr^{3+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ce^{3+} > La^{3+} >$$
$$> Hg^{2+} > Fe^{2+} > Be^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+}.$$

Ди-*н*-бутиларсоновая кислота используется для отделения и определения Bi [1646], UO^{2+} [1647] и Zr [1645].

1.4.6.3. ХЕЛАТЫ С 5-ЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ

5-Членные хелатные циклы встречаются очень часто и даже, по-видимому, чаще, чем 6-членные. В использующихся на практике хелатообразующих реагентах встречаются все возможные комбинации донорных атомов O, N и S и реже — P, As и Se, например в *хелатах селенодигликолевой кислоты* с двухзарядными катионами металлов [2120].



В соединениях такого типа связь M—Se менее прочна, чем связи M—S и M—O. На основании данных, полученных для близких по строению

тио- и *оксидигликолевых хелатов,* ионы металлов могут быть разделены на две группы в зависимости от сродства к соответствующим донорным атомам:

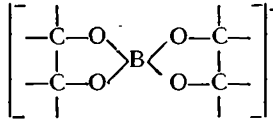
1) O < S > Se: Cu, Ni, Co;
1) O > S > Se: Zn, Cd, Pb, Mn.

Ряд устойчивости комплексов катионов металлов с такими реагентами соответствует, однако, известной последовательности Ирвинга—Вильямса [959]:

$$Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn.$$

Если учесть, что на устойчивость хелатов большое влияние оказывает строение лиганда в целом, то становится понятным, что многообразие 5-членных хелатных циклов почти необозримо. Действительно, донорный атом кислорода может быть представлен в виде спиртовой и фенольной OH-групп, альдегидо- и кетогрупп, карбоновой кислоты, амида карбоновой кислоты; атом азота — в виде первичного, вторичного и третичного аминов, в производных гидроксиламина, оксимах и амидах кислот; атом серы — в тиоспиртах, тиопроизводных спиртов, эфиров, кетонов и кислот. Далее, все донорные атомы могут входить в состав гетероциклических соединений. Донорные атомы могут быть связаны друг с другом не только атомами углерода, но и другими атомами, например, с образованием таких цепочек, как L—C—N—L или L—N—N—L.

Группировки O—C—C—O встречаются во многих широко распространенных хелатообразующих реагентах. Очень давно известна [1099] использующаяся для титрования [2172] реакция α,β-*гликолей* с борной кислотой с образованием хелатных эфиров. Эта реакция настолько специфична, что позднее, уже после того, как стало ясно, что в

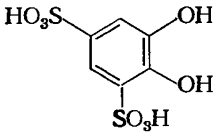


данном случае образуются хелатные соединения, она нашла применение для открытия полиоксисоединений и определения структуры сахаров [276]. Это оказалось возможным потому, что хелат бора образуется только с гидроксильными группами, расположенными в *цис*-положениях.

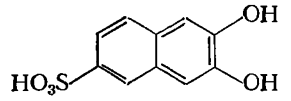
По данным Босекина [275], хелаты бора с гликолями с 5-членными циклами более устойчивы, чем аналогичные хелаты с 6-членными циклами*, в то время как, по Шону [2133], хелаты бора с 6-членными циклами и двумя двойными связями наиболее стабильны. Эти данные соответствуют экспериментальным наблюдениям Пфейфера [1630], который обнаружил, что предпочтительно образуются 5-членные насыщенные и 6-членные циклы, если они содержат одну или более двойных связей. Однако существует примечательное исключение из этого правила — 5-членный цикл с двумя двойными связями в *бис*-(диметилглиоксимато)никеле (стр. 107), хотя стереохимически вполне могли бы образоваться и 6-членные хелатные циклы. В этом случае образование 5-членного цикла стабилизируется образованием двух водородных мостиковых связей.

Гораздо чаще встречается *группировка* O—C=C—O в хелатах, образуемых о-дифенолами, *о*-нафтолами и другими подобными соединениями. Ниже приведены наиболее важные реагенты этой группы.

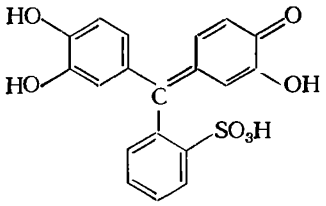
* Это согласуется также с данными Хонауса [915 а — в], который считает, что наиболее устойчивы хелаты бора с 5-членными циклами и одной двойной связью.



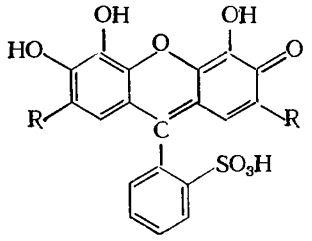
I. Пирокатехин-3,5-дисульфокислота (тайрон)



II. 2,3-Диоксинафталин-6-сульфокислота

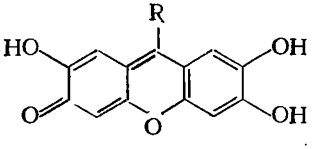


III. Пирокатехиновый фиолетовый



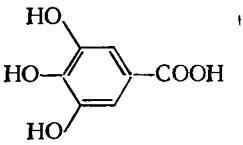
IV. R = H, пирогаллоловый красный

V. R = Br, бромпирогаллоловый красный (дибромпирогаллолсульфофталеин)

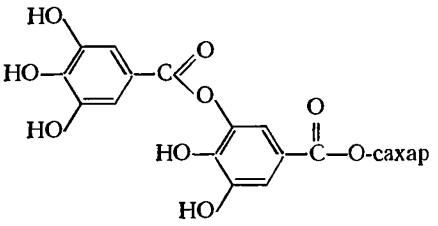


VI. Флуорон

R = CH_3, C_6H_5



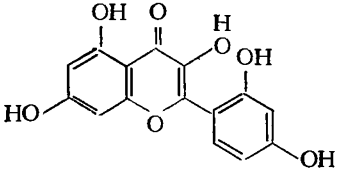
VII. Галловая кислота



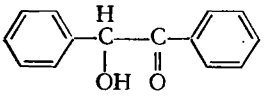
VIII. Таннин

Тайрон (I), *2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота* (II), *метил-* и *фенилфлуорон* (VI) и многочисленные *пирокатехиновые* (III) или *пирогалловые* (IV, V) производные *трифенилметановых красителей* используются в качестве индикаторов при комплексонометрическом титровании. К этой группе реагентов принадлежат «образующая чернила» *галловая кислота* (VII) и иногда еще использующийся для осаждения ряда элементов (W, Nb, Ta) *таннин* (VIII).

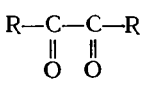
Группировка O=C—C—O имеется также в хелатах *морина* (IX), который используется для люминесцентного определения Zr, Al и Be, а также в *α-бензоине* (X). Комбинация карбонильной и спиртовой группы чаще встречается в хелатных 6-членных циклах. Хелаты *дикетонов* (XI) сами по себе редко используются, однако эти реагенты в смеси с гидроксиламином находят применение для осаждения комплексов диоксимов из гомогенного раствора (см. выше).



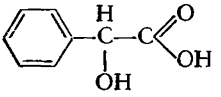
IX. Морин



X. α-Бензоин



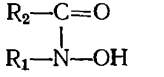
XIa. R = CH_3, диацетил
XIб. R = C_6H_5, дибензоил



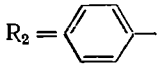
XII. Миндальная кислота

Среди карбоксильных производных с O,O-лигандами алифатические *α-монооксикарбоновые кислоты,* например, *гликолевая* и *молочная,* применяются иногда в качестве маскирующих реагентов. Напротив, ароматическая *миндальная кислота* (XII) имеет значение как реагент для осаждения циркония из водных растворов; причем низкая растворимость комплекса циркония с миндальной кислотой состава 1 : 4 объясняется тем, что отдельные молекулы соединены водородными мостиковыми связями. *α-Кетокислоты* также образуют 5-членные хелатные циклы, но не применяются в аналитической химии. *Щавелевая кислота* используется как для осаждения, так и для маскирования металлов.

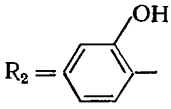
5-Членные хелатные циклы с *группировкой* O=C—N—O, в которой донорные атомы в O,O-лигандах связаны атомами углерода и азота, образуют такие производные гидроксиламина, в которых оба атома водорода замещены на какие-либо радикалы. К этим реагентам относятся гидроксамовые кислоты* (XIII, R_1=H) и N-ацилгидроксилами-



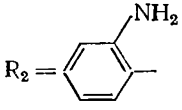
Гидроксамовые кислоты (R_1 = H)



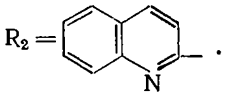
Бензгидроксамовая кислота



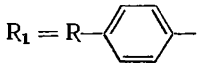
Салицилгидроксамовая кислота



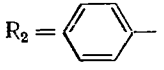
Антранилгидроксамовая кислота



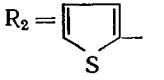
Хинальдингидроксамовая кислота



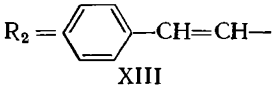
N-Ацилгидроксиламины (R = H, $-CH_3$)



N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин



N-2-Теноил-N-фенилгидроксиламин
N-2-Теноил-N-*n*-толилгидроксиламин



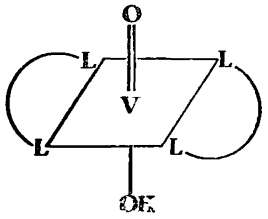
N-Циннамоил-N-фенилгидроксиламин

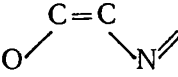
XIII

---

* Применению гидроксамовых кислот в аналитической химии посвящена книга *Majumdar A. K.,* N-Benzoylphenylhydroxylamine and its analogues, Pergamon Press, Oxford, 1972, p. 210. — *Прим. перев.*

ны (XIII, R_1 — ароматический остаток). Эта хелатная группировка очень специфична на ванадий(V), с которым реагенты этого типа образуют эфирные хелаты:



где L⌒L — бидентатный лиганд. Такие же хелаты с ванадием(V) образуют лиганды с группировкой  , например 8-оксихинолин.

Все эфирные хелаты ванадия(V) такого типа более или менее интенсивно окрашены в голубой цвет ($\lambda_{макс} \approx 500$—600 нм). Эта окраска характерна для свободной кислоты (см. выше) или для соответствующей «ангидридной» формы. При этерификации ОН-группы комплекса ванадия спиртом образуются окрашенные в красный цвет эфирные хелаты. Этим объясняется, что при экстракции таких хелатов хлороформом, не содержащим спирта, органическая фаза окрашивается в фиолетовый цвет, а при использовании в качестве органических растворителей высших спиртов образуются красные растворы. Аналогично ведут себя хелаты Mo(V), в то время как эфирные хелаты Mo(VI) и щелочные соли комплексной кислоты ванадия(V) окрашены в желтый цвет. Группа OH или OR, связанная с центральным атомом, также обусловливает окраску эфирного хелата, поскольку она определяет возможность мезомерии в системе.

Реакция дизамещенных производных гидроксиламина (XIII) с ванадием довольно селективна, однако она не специфична, так как расположение O,O-донорных атомов в реагентах этого типа характерно для групповых реагентов, которые взаимодействуют как с А- и Б-катионами, так и с катионами переходных металлов. Менее устойчивые комплексы образуют гидроксамовые кислоты. Поэтому экстракцией при pH≈2 длинноцепочечным спиртом можно отделить хелат ванадия (V) с бензгидроксамовой кислотой от менее устойчивых хелатов Mo, U и других металлов [1171, 2383]. Замещенные гидроксамовые кислоты ведут себя так же [217, 554] и были предложены для определения Fe^{II} и Mn^{II} [554, 555].

N-Ацилгидроксамовые кислоты образуют, как правило, более устойчивые хелаты и реагируют с катионами почти всех металлов. *N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин* образует *интенсивно окрашенные* экстрагируемые хелаты только с некоторыми катионами переходных металлов, например с Mo^{VI}, Ce^{IV}, $Hg^{I\,(II)}$, Pd^{II}, Ti^{IV} и W^{VI}; хелаты остальных металлов практически бесцветны. Хотя именно поэтому N-бензоил-N-фенилгидроксиламин и был предложен для фотометрических методов определения, в основном этот реагент используется для осаждения и гравиметрического определения металлов. Устойчивые в кислых растворах комплексы образуют также следующие три реагента этого типа: *N-2-теноил-N-фенил-*, *N-2-теноил-N-п-толил-* [2147] и *N-циннамоил-N-фенилгидроксиламин* [1710, 1711]. Эти реагенты пригодны для экстракции хелатов ванадия(V) хлороформом из 3—5 н. соляной кислоты, причем отделению мешают только Mo^{VI}, Ti^{IV} и Zr^{IV}.

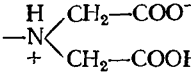
Хелатные циклы с *группировкой* O—N—N=O, не содержащей атомов углерода, образует *N-нитрозо-N-фенилгидроксиламин,* аммонийная соль которого известна под тривиальным названием «купферон», поскольку этот реагент сначала был предложен в качестве специфичного реагента на медь и железо. Фактически целый ряд ионов металлов об-

разует в водных растворах слабоокрашенные, труднорастворимые и экстрагируемые органическими растворителями хелаты [5, 137, 695, 720, 1443, 2073], так что в настоящее время этот реагент имеет, пожалуй, значение только для осаждения или экстракции Ti, Zr и других аналогичных металлов.

Несколько выделяется *купферонат тория*. Это соединение в органической фазе, по-видимому, по реакции частичного обмена лигандов взаимодействует с O,O′-диоксикрасителями, например с *4′-нитро-2,2′-диокси-4-метил-5-изопропилазобензолом*, с образованием интенсивно окрашенных фиолетовых соединений [574]. Так же ведет себя хелат тория с *N-нитрозо-N-2-нафтилгидроксиламином (неокупфероном)* [137].

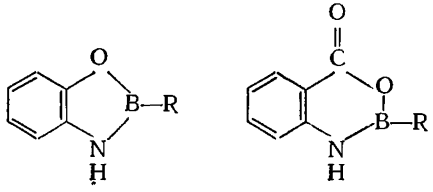
Замена атома углерода на атом азота в 5-членном хелатном цикле приводит к образованию более устойчивых в кислых растворах хелатов.

Среди лигандов, образующих *5-членные хелатные циклы*, значительно большее распространение по сравнению с O,O-лигандами получили *O,N-лиганды*. Аминоспирты, например *триэтаноламин*, используются для маскирования B, Pb, Al и многих других в основном трехзарядных A-катионов. Наибольшее значение среди хелатообразующих реагентов с *группировкой* O—C—C—N приобрели *производные α-аминокислот*, к которым относятся все *полиаминокарбоновые кислоты* (ЭДТА, НТА) и *индикаторы трифенилметанового ряда* с аминодиуксусной группой.

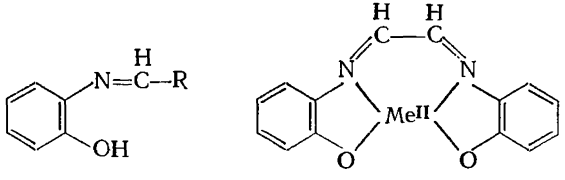


Эти реагенты подробно обсуждаются в разд. 1.4.7, так как для них более характерен не размер хелатных циклов, а возможность образования нескольких циклов.

Аминофенолы с группировкой N—C=C—O образуют до некоторой степени напряженные циклы и поэтому дают не очень устойчивые хелаты с A-катионами небольшого размера. Так, 5-членный хелатный цикл в соединениях органических борных кислот с *о-аминофенолами* менее стабилен, чем аналогичные 6-членные циклы, например, в соединении



с антраниловой кислотой. Это утверждение справедливо и для замещенных кислот, таких, как *азометиновые производные о-аминофенолов* общей формулы:



Однако такие азометины образуют очень устойчивые хелаты в том случае, если структура соединения предполагает возможность образования кумулированных, или конденсированных, 5-членных хелатных циклов (разд. 1.4.5.2), например, в *глиоксаль-бис-2-оксианиле* (ГБОА).

В этом отношении интересное исключение представляет свинец(II), который с *о*-аминофенолом образует гораздо более устойчивый комплекс, чем с ГБОА. Это приводит к расщеплению азометиновой связи и разрушению реагента. Большинство фиолето-

вых хелатов ГБОА с двухзарядными катионами металлов разрушаются при добавлении большого количества свинца к раствору. Только хелаты двух металлов, Cu^{2+} и UO_2^{2+}, достаточно устойчивы в присутствии свинца [2237], что позволяет проводить специфичное определение этих металлов. Это интересный пример маскирования, когда мешающие катионы не связывают дополнительным комплексобразующим реагентом, а хелаты селективно разрушают катионом металла. Такой прием повышения селективности с использованием катионов металлов имеет известную аналогию с катионным обменом, который широко распространен при использовании серусодержащих реагентов. В этом случае избыток реагента не разрушают, а связывают в бесцветный хелат средней устойчивости (см., например, стр. 67).

Одним из наиболее известных и давно использующихся хелатообразующих реагентов с *группировкой* O—C=C—N⇄O—C—C=N является *8-оксихинолин (оксин)* (стр. 123). Способность этого реагента образовывать труднорастворимые «соли металлов» была известна уже в 1882 г [2009]. Однако только в начале 30-х годов оксин был предложен в качестве реагента для аналитического осаждения металлов независимо Ханом [831] и Бергом [185]. Появление монографии Берга [191] в 1935 г. ознаменовало определенный этап развития этой области. Исчерпывающий литературный обзор до 1953 г. дан Боком и Умландом [263], а также Холлиншидом [917]. Позднее этот реагент приобрел значение как экстракционный реагент [748, 2219].

По свойствам донорных атомов оксин относится к групповым реагентам. Он взаимодействует приблизительно с 40 металлами и металлоидами, относящимися к А- и Б-катионам и катионам переходных металлов, которые образуют труднорастворимые гидроокиси или растворимые гидроксо- и амминокомплексы [5, 1431, 1443, 1452, 1640, 2069, 2220, 2341]. Методы разделения с использованием этого реагента основаны на изменении pH раствора и использовании маскирующих реагентов. Введение заместителей в хинолиновое кольцо и изменение стереохимических характеристик реагента позволило синтезировать более избирательные реагенты [10, 822, 2219, 2222, 2224, 2225, 2227, 2228, 2230, 2234].

Оксинаты металлов исследованы особенно подробно, что позволяет сделать обзор разнообразных реакций этого хелатообразующего реагента. Результаты исследования оксинатов позволяют предположить, что и для других многочисленных хелатных лигандов и их реагентов далеко еще не все возможности исчерпаны и что подробные исследования могут привести к созданию новых методов определения металлов. Большинство оксинатов металлов в твердом состоянии и в растворах окрашены; их окраска меняется от желтой до желто-зеленой. Исключение составляют хелаты Fe^{3+} (зеленовато-черно-коричневые), V^{V} и Mo^{V} (фиолетовые, а в присутствии спиртов — красные), Ce^{IV} и UO_2^{2+} (оранжевые). Основная причина возникновения окраски эфирных хелатов V^{V} и Mo^{V} обсуждалась выше (стр. 75). Окрашивание хелатов железа обусловлено природой центрального атома, так как все близкие по строению хелаты Fe^{2+} и Fe^{3+} поглощают в области спектра от 500 до 600 нм. Эти хелаты особенно интересны для фотометрического определения, которое выполнимо в присутствии не слишком большого избытка других металлов [2261]. Оксинаты А- и Б-катионов флуоресцируют при УФ-облучении в противоположность катионам переходных металлов, особенно металлов восьмой группы [822]. Однако эта возможность для люминесцентного определения металлов почти не используется.

Состав оксинатов металлов может быть различным для ионов одинакового заряда и может изменяться даже для одного элемента в зависимости от состава реакционной смеси. При осаждении из водных растворов, так же как и при экстракции, образуются простые бинарные оксинаты («внутрикомплексные соли»), состав которых соответствует

валентности данного иона металла и отвечает общей формуле $Me^{2+}Ox_2$ (для Pd, Pb, Cu и при определенных условиях для Be) и $Me^{3+}Ox_3$ (для Al, Bi, Ga, In, Tl^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{3+} и La^{3+}). Для оксинатов редкоземельных элементов и бериллия обнаружены отклонения как в сторону завышения, так и в сторону занижения содержания реагента по сравнению со стехиометрическим составом. Оксинаты циркония и гафния, относящиеся к типу $Me^{4+}Ox_4$, содержат меньше оксина, чем согласно формуле. Некоторые оксинаты, осаждающиеся из водных растворов, содержат стехиометрический избыток оксина. До сих пор неясно, содержат ли соединения $ScOx_3 \cdot HOx$ и $ThOx_4 \cdot HOx$ «кристаллизационную» или «комплексно-связанную» молекулу оксина. Дополнительную комплексно-связанную молекулу оксина, вероятно, содержат $H[UO_2Ox_3]$ и $H_2[BaOx_4]$, которые в таком составе экстрагируются хлороформом. При экстракции [2219] с дополнительными молекулами оксина извлекаются также $H[AgOx_2]$ и $H[Me^{2+}Ox_3]$ (Me^{2+} — ионы Sr, Mg, Ni, Co и Fe); причем $H[FeOx_3]$ моментально, $H[MnOx_3]$ быстро и $H[CoOx_3]$ в течение 2—3 ч окисляются в органической фазе до $MeOx_3$. В присутствии аминов Ca и Mg экстрагируются в виде ионных ассоциатов состава $RNH_3^+[Me^{2+}Ox_3]$ [2227, 2234], а при повышенной температуре образуется также довольно устойчивый ионный ассоциат $RNH_3^+[BeOx_3]$ [2230]. Если Mn^{2+} и Co^{2+} экстрагируются в виде ионных ассоциатов, то окисление их до хелатов трехзарядных катионов металлов значительно замедляется. Однако экстрагируемость всех соединений, содержащих избыточную молекулу оксина, значительно улучшается в присутствии аминов (синергизм, стр. 28).

Многие оксинаты, образованные двухзарядными катионами металлов, осаждаются из водных растворов в виде диаквокомплексов $[Me^{2+}Ox_2(H_2O)_2]$. Такой же состав имеет оксинат меди при осаждении при комнатной температуре $[CuOx_2(H_2O)_2]$. Палладий, напротив, осаждается в негидратированном состоянии $PdOx_2$. Вода в гидратированных оксинатах играет роль монодентатного лиганда. Это следует также из того, что при экстракции обе молекулы воды могут быть замещены молекулами спирта. Амины вытесняют обе (или одну) молекулы воды [2225, 2228]. Экстрагируется ли в присутствии амина ионный ассоциат, например $RNH_3^+[MgOx_3]$, или смешанный хелат, например $[ZnOx_2(H_2O)(RNH_2)]$, зависит не только от природы катиона (от его кислотности по Льюису), но и от основных свойств донорного атома монодентатного лиганда. Так, при одних и тех же условиях магний с *5-хлор-8-оксихинолином* (HOxCl) в присутствии бутиламина экстрагируется не в виде ионного ассоциата (что характерно для экстракции незамещенным оксином), а в виде смешаного хелата состава $[Mg(OxCl)_2(H_2O)(RNH_2)]$, что характерно для экстракции цинка. Для 5-замещенного оксина исключены какие-либо стерические влияния, поэтому изменение состава экстрагируемого соединения можно объяснить только снижением основности 5-хлороксина. Изучение таких пока еще мало исследованных эффектов замещения расширит наши знания о механизме образования комплексов.

Комплексы высокозаряженных ионов наряду с оксином могут содержать оксо-, пероксо- и гидроксогруппы. Например, Ti^{IV} и V^{IV} образуют хелаты общей формулы $Me^{IV}OOx_2$, комплекс такого же состава образует Zr^{4+} (наряду с комплексом $ZrOx_4$). Титан в присутствии H_2O_2 дает интенсивно окрашенный пероксокомплекс, вероятно, состава $Ti(O_2)Ox_2$. Упомянутая выше триоксинатоураниловая кислота $H[UO_2Ox_3]$ также относится к этому весьма распространенному классу соединений. К этому же типу соединений относятся эфирные хелаты, образованные пере-

ходными металлами: $Me^{VI}O_2Ox_2$ (Me^{VI}=Mo, W); $NbOOx_3$ (координационное число ниобия равно семи); фиолетовые с различными оттенками эфирные хелаты V^V и Mo^V (стр. 75 и 282) состава $H[Me^VO_2Ox_2]$, которые с одновременной этерификацией спиртами и длинноцепочечными аминами экстрагируются хлороформом в виде ионных ассоциатов $RNH_3^+[VO_2Ox_2]$, окрашенных в различные цвета от желтого до желто-коричневого.

Все оксинаты металлов в водных растворах образуют промежуточные комплексы $[Me^{n+}Ox]^{(n-1)+}$ $[Me^{n+}Ox_2]^{(n-2)+}$, но только в случае трехвалентного железа один из промежуточных комплексов, $FeOx^{2+}$, настолько устойчив в водных растворах, что может быть использован для довольно селективного фотометрического определения железа [1846]. Следует отметить, что при этом значении pH (≈2) концентрация определяемого катиона очень мала. Если же применять производное оксина, *5-сульфо-7-иод-8-оксихинолин,* pH водного раствора которого благодаря наличию сильно кислотной сульфогруппы приблизительно равно 2, то определение железа не вызывает каких-либо затруднений.

Если в качестве меры *устойчивости* хелатов оксина с металлами использовать данные по экстракции (зависимость распределения от pH и концентрации оксина при экстракции оксинатов металлов хлороформом), можно составить следующий ряд [2069, 2219]:

$$Pd^{2+} > MoO_2^{2+} > WO_2^{2+} > VO_2^+ > Tl^{3+} > ZrO^{2+},\ Zr^{4+} > Ga^{3+} > Cu^{2+} > TiO^{2+} >$$
$$> In^{3+} > Bi^{3+} > Ni^{2+} > UO_2^{2+} > Al^{3+} > Th^{4+} > Hg^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Sc^{3+} > Cd^{2+} >$$
$$> Pb^{2+} > Mn^{2+} > Be^{2+} > La^{3+} > Ag^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}.$$

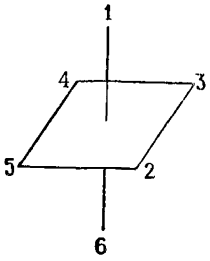
Палладий экстрагируется уже при pH=0, в то время как барий — лишь при pH>11 и в присутствии большого избытка оксина. Эфирные хелаты Mo, W и V экстрагируются только из кислых растворов. Положение элементов в этом ряду можно существенно изменить, используя синергетическую экстракцию в присутствии спиртов или аминов.

Реакции образования оксинатов металлов в большинстве случаев протекают быстро и обратимо. Оксинат палладия, однако, образуется быстро только при pH>3 (до 11,9) [263]. Образовавшийся комплекс длительное время сохраняется без разрушения в кислых растворах при концентрации кислоты больше 1 н., следовательно, он относится к инертным комплексам. Ионный ассоциат $RNH_3[BeOx_3]$ образуется медленно за 20—30 мин в кипящем хлороформе и должен быть отнесен также к относительно инертным комплексам. Очень инертные комплексы — оксинаты кобальта(III) и хрома(III).

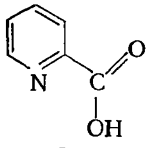
Соединения кобальта(III) в водных растворах взаимодействуют с растворенным оксином очень медленно. Но $CoOx_3$ получают, как описано выше, после экстракции $H[Co^{II}Ox_3]$ хлороформом с последующим медленным окислением кислородом воздуха в органической фазе. После окончания окисления органическую фазу можно промыть раствором 2 н. кислоты и реэкстрагировать свободный оксин и оксинаты всех остальных металлов, за исключением палладия. На этой основе можно разработать очень селективный фотометрический метод определения кобальта (ε=9450 при $\lambda_{макс}$=420). Комплекс реэкстрагируется только раствором >4 н. серной кислоты [2219].

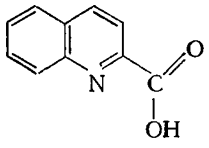
Еще более инертным является хелат хрома(III) $CrOx_3$. В водных растворах с растворенным оксином этот комплекс за приемлемый отрезок времени количественно не образуется [263, 1452, 2148]. Однако комплекс можно получить сплавлением любой соли хрома с расплавленным 8-оксихинолином. При использовании распределения между горячей водой и расплавленным оксихинолином («сплавление под слоем воды», [822]) приблизительно при 90 °C хром быстро и количественно переходит в фазу оксина [2224, 2252]. Если теперь оксин растворить в хлороформе и промыть органическую фазу 6 н. кислотой, то в этих условиях не разрушается только $CrOx_3$, который можно определить фотометрически ($\lambda_{макс}$=420 нм, ε=7280). При промывании экстракта >6 н соляной кислотой $CrOx_3$ без разрушения переходит в водную фазу, окрашивая ее в красный цвет. Растворимость в воде объясняется тем, что анион оксина в комплексе протонируется с образованием комплекса $[Cr(HOx)_3]^{3+}$, который медленно переходит

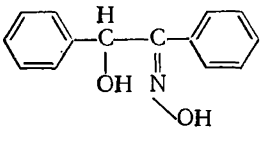
в зеленый, труднорастворимый в воде и хлороформе комплекс, *транс*-дихлородиоксинатохромовую(III) кислоту $H[CrCl_2Ox_2]$ [10]. Инертность оксинатов хрома позволяет разделить стереоизомерные формы этого соединения [10, 2222, 2224]. Интересно отметить, что полностью *цис*-соединение (1,2,3-O-4,5,6-N—$CrOx_3$) образует термоустойчивые сольваты со спиртами и аминами [2222], тогда как *цис-цис-транс*-соединение (1,2,6-O-3,4,5-N—$CrOx_3$) не дает таких аддуктов.



Кроме оксина и его многочисленных производных (см. стр. 120), к реагентам, образующим 5-членные хелатные циклы с *группировкой* N=C—C—O, относятся *пиридинкарбоновая (пиколиновая) кислота* (I), *хинолин-2-карбоновая (хинальдиновая) кислота* (II) и *α-бензоиноксим* (III).


I

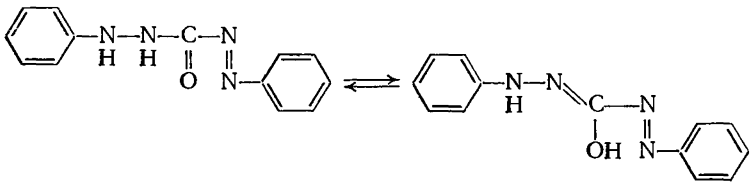

II


III

Хинальдиновая кислота напоминает оксин, особенно по отношению к ионам Me^{2+}, в то время как по отношению к более высокозаряженным ионам становятся заметными пространственные препятствия, обусловленные близостью донорного атома азота. Это проявляется в замедлении реакций образования комплексов или в образовании при осаждении гидроксокомплексов $Me^{3+}(OH)(Chs)_2$.

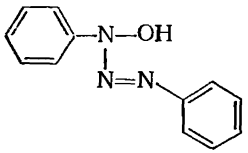
На примере *α-бензоиноксима* можно показать, что в оксимной группировке в качестве донорного атома, как правило, выступает азот. Однако атом кислорода оксимной группы также может координироваться с соседним атомом Me^{II} с отщеплением протона, что приводит к образованию полиядерных труднорастворимых хелатов состава 1 : 1. Использование α-бензоиноксима при соблюдении определенной кислотности и в присутствии маскирующих реагентов позволило разработать очень селективные экстракционные методы извлечения и фотометрического определения металлов. Из 1 н. HCl экстрагируется только Mo [909, 1275] и W [909, 1634], при pH=2 извлекается еще V [909] в виде эфирного хелата, а из аммиачного тартратного раствора — только медь [548, 1274] в виде зеленого хелата (вместе с медью экстрагируются небольшие количества Co и Ni). α-Бензоиноксим существует в двух изомерных формах; 5-членное хелатное кольцо образует только *цис*-форма.

Хелатные 5-членные циклы с *группировкой* N=N—C—O дает *дифенилкарбазон*. Хелат образуется из таутомерной оксиформы.



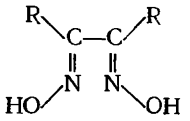
Этот реагент особенно часто используют для экстракции Hg(I), Hg(II), Cu и Cd бензолом или хлороформом из слабокислых растворов [1844]. Органические производные борной кислоты, такие, как дифенил- и дибутилборная кислоты R_2BOH, в бензольных растворах дают голубые хелаты состава 1 : 1, которые можно использовать для фотометрического определения бора [2169]. Однако высокая концентрация полярных растворителей приводит к обесцвечиванию. Восстановленная форма реагента, *дифенилкарбазид,* является очень чувствительным реагентом на хром. Этот реагент взаимодействует с хромат-ионом, образуя дифенилкарбозанат хрома(III); при этом реагент окисляется до дифенилкарбодиазона.

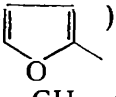
Не содержащее углерода хелатное кольцо с *группировкой* O—N—N=N образует *3-окси-1,3-дифенилтриазин-1,* который взаимодействует с борорганическими кислотами [2249, 2250] и может исполь-



зоваться для определения Cu и Pd в кислых растворах и для определения Ni в нейтральных растворах [2025]. Образующиеся хелаты намного менее устойчивы, чем аналогичные купферонаты с группировкой O—N—N=O, что обусловливает более высокую селективность взаимодействия.

Группировка N=C—C=N с двумя донорными атомами азота представлена в *α-диоксимах.* К этому классу относится очень известный реагент — *диметилглиоксим* (R=CH_3, диацетилдиоксим, реагент Чугаева на никель) [1510, 1512].



Для определения никеля используют также его гомологи: *α-бензилдиоксим* (R=C_5H_6) [1622, 1731], *α-фурилдиоксим* (R= ) [1624, 1625],

диоксим циклогександиона (—R—R— = —CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—) [1433, 1731] и *оксалендиамиддиоксим* (R = NH_2). Эти реагенты имеют некоторые преимущества перед диметилглиоксимом при определении никеля. α-Диоксимы существуют в трех изомерных формах: *син, амфи* и *анти,* причем только *анти*-форма образует хелаты со стабильным 5-членным циклом. При этом протон одной оксимной группы отщепляется и образуется нейтральный хелат.

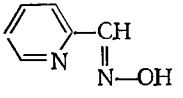
Диоксимы — высокоселективные реагенты для осаждения никеля и палладия. Они образуют плоские хелаты состава 1 : 2 (о структуре хелатов см. разд. 1.4.5.2) с координационным числом центрального иона, равного четырем. Другие элементы, например железо, кобальт, образуют растворимые в воде октаэдрические комплексы, в большинстве случаев содержащие еще два монодентатных лиганда (H_2O, OH, NH_3, пиридин и т. п.). Хелат меди также легко присоединяет другие лиганды, в то время как хелаты никеля и палладия образуют октаэдрические соединения только с сильными основаниями (например, пиридином), если концентрация этих оснований очень высокая. Хелаты никеля и палладия умеренно растворимы в хлороформе и могут использоваться

для спектрофотометрических определений в ближней ультрафиолетовой области спектра. Хелат палладия, так же как и хелат никеля, экстрагируется из растворов с низкими значениями pH. При окислении хелата никеля бромом образуется растворимый в воде хелат.

Рений после восстановления при помощи $SnCl_2$ в 0,5—1,5 н. HCl образует с *α-фурилдиоксимом* [1621] и *диоксимом циклогександиона* [1053] экстрагируемые хлороформом или изоамиловым спиртом соединения. В присутствии $SnCl_2$ как восстановителя молибден также образует красно-фиолетовый комплекс. Однако, по данным Найаранана и сотр. [1487], вследствие частичного омыления оксима в растворе образуется диацетилмонооксим, что приводит к образованию голубого смешанного хелата состава 1 : 1 : 1, содержащего монооксим наряду с диметилглиоксимом. Эти авторы предполагают, что в хелате состава 1 : 1 с диацетилмонооксимом находится Mo^{IV}. Однако полоса поглощения при 560 нм в спектре соединения показывает, что смешанный комплекс с диметилглиоксимом (и комплекс с этилацетатом) содержит эфирный кислотный лиганд Mo^{V} (стр. 75). По-видимому, аналогичный эфирный хелат образует ванадий(V).

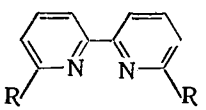
α-Диоксимы очень удобны *для осаждения из гомогенных растворов;* при этом реагенты по мере потребления образуются из соответствующего α-дикетона и гидроксиламина. Таким же образом можно количественно приготовить растворимые в воде октаэдрические хелаты. Например, Fe^{2+}, но не Fe^{3+} в присутствии диацетила и гидроксиламина образует интенсивно окрашенные красные растворы, что можно использовать для фотометрического определения следов Fe^{2+}.

Из группы *монооксимов,* образующих 5-членные хелатные циклы с *группировкой* N=C—C=N, в качестве примера можно привести *пиридинальдоксим.* Этот реагент образует с Fe^{2+} в слабощелочных растворах красный растворимый хелат, который можно использовать для селективного качественного определения железа.



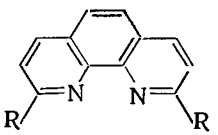
Фотометрическому определению мешают только большие количества V, Cr, Co, Ni, Mn и Cu [855]. Для фотометрического определения пригоден также зеленый хелат Mn^{3+} [856]; определению мешают Fe, Co и Ni.

Как уже было показано на примере диметилглиоксима и пиридинальдоксима, *группировка* N=C—C=N специфична на Fe^{II}, с которым соответствующие хелатообразующие реагенты дают красные хелаты. Эта специфичность становится еще более ярко выраженной, если оба донорных атома азота принадлежат к гетероциклической системе. Но в то время как оксимы благодаря отщеплению азидного протона образуют внутрикомплексные нейтральные соединения, гетероциклические N-лиганды образуют только хелатные катионы. Две ближайшие группы таких гетероциклических диаминов объединяются под названием *феррроинов* (α,α′-дипиридил и 1,10-фенантролин) и *купроинов* (6,6′-замещенные производные дипиридила и 2,9-замещенные 1,10-фенантролина):



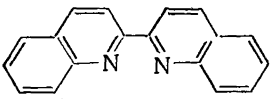
α,α′-дипиридил

R = H (ферроин);



1,10-фенантролин

$R = CH_3$, C_6H_5 (купроин)



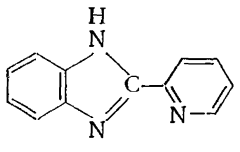
2,2′-бихинолил (купроин)

Ферроин образует интенсивно окрашенные хелаты состава 1 : 3 с Fe^{II} и состава 1 : 2 с Cu^{I}, которые легко окисляются до сравнительно плохо растворимых и слабо окрашенных катионных хелатов Fe^{III} и Cu^{II} соответственно. Эти соединения используются не только для фотометрического анализа, но и как окислительно-восстановительные индикаторы. Катионные хелаты при определенных условиях дают также Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} и Ru^{II}. *Купроин* из-за пространственных препятствий образует не октаэдрические хелаты состава 1 : 3, а тетраэдрические хелаты состава 1 : 1 и поэтому является *специфичным реагентом на медь* [927]. Хелаты купроина по сравнению с соответствующими хелатами ферроина хуже растворимы в воде из-за большого молекулярного веса, обусловленного введением заместителей.

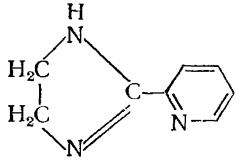
1,10-Фенантролин — наиболее известный реагент для фотометрического определения железа [502, 691, 894, 1872, 2299], который при pH=2—9 в присутствии ЭДТА как маскирующего реагента и при условии достаточно большого его избытка практически специфичен для определения железа [866, 939, 1562, 2301]. Введением заместителей, которые не приводят к каким-либо стерическим затруднениям, можно получить более интенсивно окрашенные и, следовательно, еще более чувствительные реагенты на Fe^{II}, например *4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батофенантролин)* [2021]. Аналогично реагирует с железом α,α′-дипиридил [626, 628, 794].

Катионные хелаты ферроина и купроина образуют с однозарядными анионами (например, ClO_4^-, CN^- и I^-) *ионные ассоциаты,* которые экстрагируются органическими растворителями, лучше всего — нитробензолом [1341]. Хелаты замещенных производных, например *батофенантролина,* экстрагируются высшими спиртами [282, 517, 2021]. Это же справедливо и по отношению к методам определения меди (I) с *купроином (2,2′-бихинолилом)* [929, 931], *2,9-диметил-1,10-фенантролином (неокупроином)* [724, 2020] и *2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролином (батокупроином)* [283, 2023]. Все эти соединения — наиболее чувствительные реагенты на медь. Экстракцию таких ионных ассоциатов можно использовать также для селективного определения анионов, например CN^- и I^- [1883, 2302].

Хелатообразующую группировку N=C—C=N, такую же, как в ферроине, содержат некоторые производные имидазола, среди которых *2-(2-пиридил)бензимидазол* (I) и *2-(2-пиридил)имидазолин* (II) образуют пурпурно-красные хелаты с Fe^{II} и менее интенсивно окрашенные соединения с Cu^{I}, Cu^{II}, Co^{II} и Fe^{III} [2310].



I

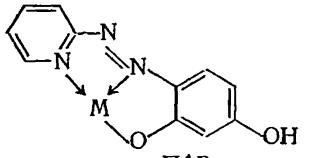


II

Простые *алифатические ди- и полиамины* (стр. 109) с *группировкой* N—C—C—N дают довольно устойчивые хелаты с Cu, Ni, Co, Zn, Cu

и Hg, содержащие 5-членные циклы; наиболее интенсивно окрашен голубой хелат меди. В присутствии ЭДТА многие соединения этого класса могут использоваться для селективного определения меди, например *этилендиамин* [2187], *триэтилентетрамин* [416], *тетраэтиленпентамин* [416, 475] и *пентаэтиленгексамин* [416]. Диэтилентриамин можно использовать для определения кобальта и никеля [2291], ароматический *о-фенилендиамин* — для определения платины [810].

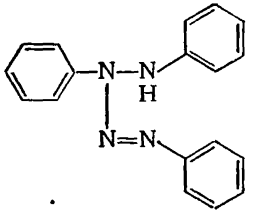
Хелаты, которые, по-видимому, содержат *группировку* N=C—N=N, образуют *пиридилазорезорцин* (ПАР) и *пиридилазонафтол* (ПАН). В этом случае последовательность донорных атомов занимает промежуточное положение по сравнению с группировками, характерными,



хелат ПАР

с одной стороны, для ферроина и купроина, и с другой — для диоксимов. Хелатная система стабилизируется образованием дополнительного цикла с N,O-группировкой. Поэтому можно предполагать, что, несмотря на меньшую устойчивость хелата, обусловленную напряжением в цикле, эти реагенты будут менее селективны.

Не содержащие углерода хелатные циклы с атомной *группировкой* N—N—N=N, которые образуются при взаимодействии *3-амино-1,3-дифенилтриазина-1,* из-за низкой устойчивости соответствующих хелатов имеют только теоретическое значение [2250]. Начиная с купферона, последующее замещение донорных атомов кислорода на азот приводит к резкому снижению устойчивости хелатов.

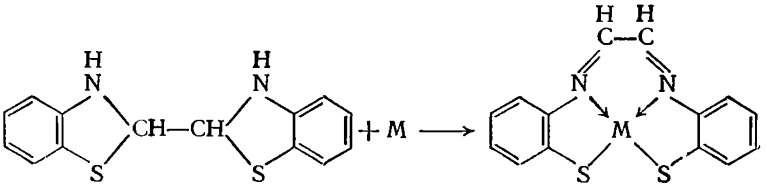


Хелатный пятичленный цикл с *группировкой* N=C—C—S⟷N—C=C—S образует тиоаналог оксина, *8-меркаптохинолин* (*тиооксин*). Этот реагент более селективен по сравнению с групповым реагентом, оксином, поскольку S-лиганд взаимодействует только с Б-катионами, катионами переходных металлов и А-катионами Mo, W и V, для которых характерно сродство к сере. Тиооксинаты очень плохо растворяются в воде. В органических растворителях, таких, как бромбензол, бромоформ, бензол, толуол, тиооксинаты Cu, Zn, Hg^{I}, Tl, Pb, As^{III}, Sb^{III}, Bi, V, Mo, Mn, Fe, Co, Ni и Pd, лучше растворимы, чем соответствующие оксинаты [111, 461, 1191]. Однако тиооксинаты Au, Cd и W хуже растворимы в органических растворителях, чем оксинаты. Кроме того, органические растворы тиооксинатов во многих случаях окрашены гораздо интенсивнее растворов соответствующих оксинатов и поэтому более удобны для определения следов металлов. Наиболее интенсивно окрашены тиооксинаты Mn, Fe, Cu и Co (коричневые), менее интенсивно — зеленый тиооксинат Mo и красные комплексы Ni, Pd, Os и Pt и совсем слабо — желтые тиооксинаты Zn, Hg, Bi, Sb, As, Pb и Tl. Экстракция тиооксинатов сильно зависит от pH раствора и проходит

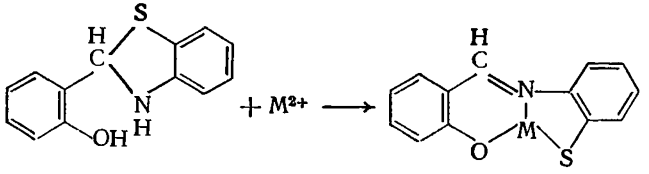
при более низких значениях pH, чем экстракция соответствующих оксинатов. Исключение из этого правила составляют только цинк и никель.

Хинолин-8-селенол образует аналогичные хелаты с группировкой N=C—C—Se. Еще меньшее значение pK этого реагента обусловливает возможность экстракции некоторых хелатов, например хелата палладия [1939], из более кислых растворов.

В качестве специфичного реагента на Ag, Au и Hg описан *бис-бензтиазолинил (глиоксаль-бис-2-меркаптоанил)* [145], который так же, как его кислородсодержащий аналог ГБОА, образует хелаты с предварительным расщеплением цикла:



Образование хелатов с предварительным расщеплением органического цикла характерно для *2-(о-оксифенил)-бензотиазолина* [398], который как тридентатный лиганд образует с M^{2+} координационно-ненасыщенные хелаты, экстрагирующиеся только в присутствии синергетических реагентов. Этот реагент, однако, очень легко окисляется до со-

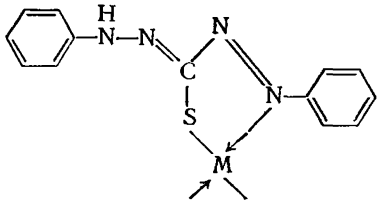


ответствующего тиазола [2247], который представляет собой принципиально иной реагент (см. ниже).

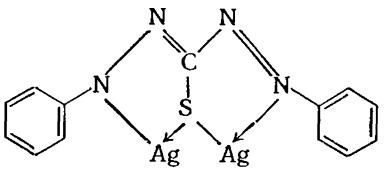
5-Членные хелатные циклы с *группировкой* N=N—C—S образует *дифенилтиокарбазон (дитизон)*, более известный аналог соответствующего О-лиганда, дифенилкарбазона. Природа донорных атомов этого реагента обусловливает взаимодействие только с катионами Б-группы и катионами переходных металлов (катионы расположены в ряду по устойчивости их комплексов): $Ag^{+} > Hg^{I(II)} > Pd^{II} > Pt^{II} > Au^{I(III)} > Cu^{I(II)} > Bi^{III} > In^{III} > Sn^{II} > Zn > Cd > Co^{II} > Pb^{II} > Ni^{II} > Fe^{II} > Mg^{III} > Tl^{I}$. Хотя дитизон является групповым реагентом, используя зависимость экстракций от кислотности раствора, маскирующие реагенты и реакции вытеснения (стр. 27), удается проводить высокоселективное экстракционно-фотометрическое определение (в качестве органических растворителей используют $CHCl_3$, CCl_4 и др.) [697, 974, 1443]. Большое значение имеет экстракция дитизонатов Pb, Zn, Ag, Hg, Cd, Cu, Bi и Tl, меньшее — экстракция Pd, Au, In, Pt и Ni.

Иногда разделение основано на том, что наряду с первичными дитизонатами образуются вторичные [974] (см., например, фотометрическое определение кадмия). В то время как первичные дитизонаты $M^{2+}(HDz)_2$ хорошо экстрагируются хлороформом и четыреххлористым углеродом, вторичные дитизонаты, например Ag_2Dz и PdDz, плохо растворяются как в воде, так и в органических растворителях. Вероят-

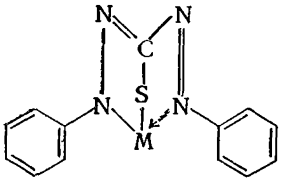
ная структура первичных и вторичных дитизонатов приведена ниже (M — двухзарядный катион металла):



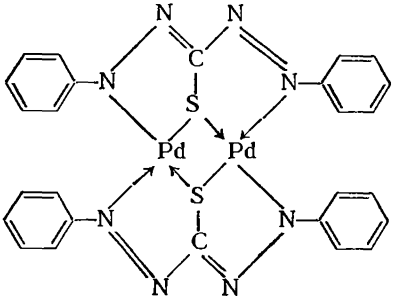
первичный дитизонат



вторичный дитизонат Ag^+



вторичный дитизонат



двухъядерный вторичный дитизонат Pd^{2+}

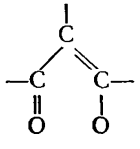
Образование напряженных циклов, вероятно, стабилизируется резонансными эффектами (стр. 116 и сл.). Ионы M^{2+}, которые, как, например, Pd^{2+}, требуют плоской квадратной структуры, образуют двухъядерные хелаты или даже хелаты с бóльшим числом центров. В этом случае напряжение в цикле должно еще увеличиться из-за пространственных препятствий, обусловленных расположением фенильной группы (стр. 119). Поэтому немногие катионы образуют вторичные дитизонаты.

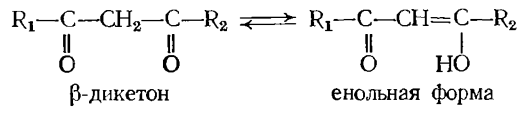
1.4.6.4. ХЕЛАТЫ С 6-ЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ

6-Членные хелатные циклы встречаются почти так же часто, как и 5-членные, но все-таки в значительной степени ограничены O,O- и O,N-донорными атомами. Серусодержащие 6-членные циклы до сих пор не имеют большого значения в аналитической химии. Исходя из свойств донорных атомов, хелатообразующие реагенты этой группы должны быть групповыми и взаимодействовать с катионами любых групп. С этими реагентами можно разработать селективные реакции, только используя побочные эффекты, например стерические эффекты, или дополнительные приемы, такие, как маскирование или контроль pH раствора.

Важнейшие реагенты, образующие 6-членные хелатные циклы, можно разделить на следующие две группы: O,O-лиганды — *β-дикетоны, пери-фенолхиноны, пери-фенолпироны, пери-дифенолы, о-фенолкарбоновые кислоты, о-нитрозофенолы;* O,N-лиганды — *оксимы и азометины о-фенолальдегидов* и *о-фенолкетонов,* а также *азосоединения, замещенные в орто-положении.*

Ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан и тиноилтрифторацетон — важнейшие *β-дикетоны* со следующей хелатообразующей группировкой:



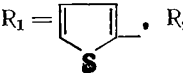


β-дикетон енольная форма

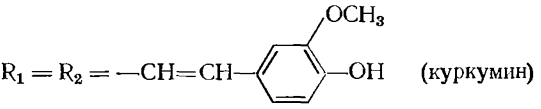
$R_1 = R_2 = CH_3$ (ацетилацетон)

$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$ (бензоилацетон)

$R_1 = R_2 = C_6H_5$ (дибензоилметан)



$R_2 = CF_3$ (2-теноилтрифторацетон, ТТА)



(куркумин)

Хелаты металлов образуются енольной формой реагентов, поэтому енолизация является необходимой предпосылкой для комплексообразования. Если бы образование енольной формы было невозможно, то образовывались бы катионные хелаты, как это имеет место в случае ферроиновых хелатов. Однако такие аналитические реагенты не известны.

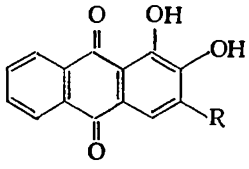
Выше уже отмечалось, что обсуждаемые в данном разделе реагенты должны быть групповыми реагентами. Типичный пример такого реагента — *ацетилацетон,* для которого охарактеризованы хелаты более чем с 50 катионами [1164, 2078, 2079]. Как правило, это нейтральные хелаты. Если заряд центрального иона $n \geqslant 1/2$КЧ, то образуются катионные, например катион диацетилацетонатобора, или анионные хелаты. Ацетилацетон образует соединения с очень большим числом металлов, поэтому возможности его использования для разделения ограничены. Этот реагент можно использовать для экстракционного отделения высокозаряженных катионов металлов от катионов щелочных металлов или анионов. Высокозаряженные катионы можно отделять друг от друга, проводя экстракцию из растворов с различным pH, а также используя разбавленные растворы реагентов в инертных растворителях ($CHCl_3$, CCl_4, C_6H_6). Ацетилацетонаты Co, Ni, Mo^{VI} и Mg экстрагируются разбавленными растворами ацетилацетона очень медленно; хелат хрома(III) из-за инертности аквокомплекса образуется только при кипячении раствора [2071] и поэтому может быть очень специфично отделен от других элементов. Хелаты, поглощающие свет в видимой области спектра, образуют только Fe^{III} (420—450 нм) и UO^{2+} (390—400 нм). Свойства *бензоилацетона* и *дибензоилметана* аналогичны свойствам ацетилацетона. Хелаты этих металлов из-за наличия ароматических заместителей экстрагируются немного лучше бензолом. Все три реагента можно использовать для селективного экстракционно-фотометрического определения Fe^{3+} при экстракции 0,1 М раствором реагента и pH=2,5, а также UO^{2+}, который полностью экстрагируется 0,2 М раствором реагента из раствора с pH=5,5—6,0, содержащего 1,2-диаминциклогексантетрауксусную кислоту в качестве маскирующего реагента [2071].

2-Теноилтрифторацетон (ТТА) отличается от других β-дикетонов тем, что содержит группу CF_3, которая повышает кислотные свойства енольной группы, так что при использовании этого реагента образование хелатов проходит в более кислых растворах [1681]. Этот реагент дает также более интенсивно окрашенные и потому более удобные для фотометрического анализа хелаты: с UO^{2+} (желтый), с Cu^{2+} (зеленый), с Fe^{3+} (красный), с Cr^{3+} (интенсивный темно-желтый) и с Ce^{4+} (темно-

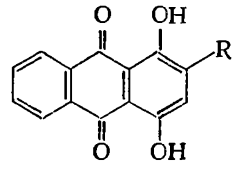
красный) [503]. Однако в основном этот реагент используется для отделения актиноидов. Экстракция координационно-ненасыщенных хелатов ТТА служит хорошим примером синергетического влияния монодентатных лигандов (стр. 29). Показано, что по сравнению с экстракцией растворами ТТА в углеводородах хелат уранила ТТА лучше экстрагируется в присутствии три-*н*-бутилфосфата (ТБФ) [957], торий — в присутствии уксусной кислоты [772] или три-*н*-октиламина [1507] и кобальт(II) — в присутствии спиртов или кетонов [37]. Во всех этих случаях центральный ион комплекса присоединяет дополнительно два монодентатных лиганда.

К классу β-дикетонов относится также исключительно чувствительный реагент на бор — *куркумин*. Образующийся с этим реагентом эфирный хелат бора имеет очень высокий коэффициент поглощения ($\varepsilon = 180\,000$ [2055] или $\varepsilon = 146\,000$ после экстракции циклогексаноном, содержащим фенол [2167]) и позволяет определять фотометрически пикограммовые количества бора [2256]. Особенностью этой реакции является то, что реагент образует хелат не в енольной, а только в эндольной форме, которая образуется в концентрированной серной кислоте и с борной кислотой дает хелат эфирного типа. Енолизация и протонизация второй кетогруппы обусловливают увеличение числа двойных связей и смещение сопряженной системы с хиноидными концевыми группами, которое приводит к углублению окраски и сдвигу полос поглощения в красную область спектра [2231]. Благодаря циклической этерификации фиксируется система, способная к мезомерии, так что при разбавлении кислоты депротонируется только куркумин с соответствующим ослаблением окраски и сдвигом поглощения в коротковолновую область спектра, в то время как хелат бора не разрушается (см. также стр. 147).

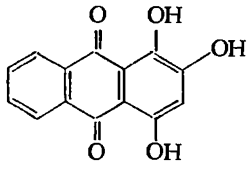
Циклическим аналогом енольной формы β-дикетонов можно считать *пери-хинонфенолы*, среди которых наибольшее аналитическое значение имеют следующие *производные антрахинона:*



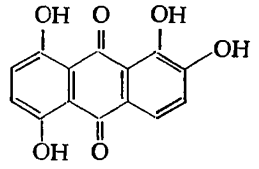
I. Ализарин (R = H)
Ia. Ализарин S (R = —SO_3H)



II. Хинизарии (R = H)
IIa. Хинизарин-2-сульфокислота (R = —SO_3H)



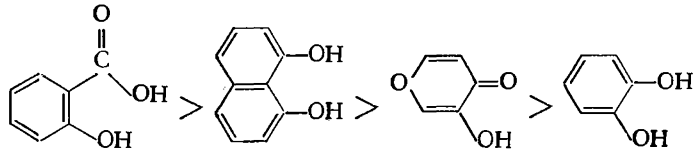
III. Пурпурин



IV. Хинализарин

Хелатную группировку в этих реагентах образуют хинонная и фенольная группы, расположенные в *пери*-положении; OH-группа, расположенная в положении 2, также, по-видимому, влияет на окраску хелатов, но, как правило, не участвует в комплексообразовании.

Показано [2038], что тенденция к образованию комплексов состава 1 : 1 группой ОН с определенными металлами при одних и тех же условиях снижается в следующем ряду:



о-фенолкарбоновая кислота > *пери*-дифенол > 3-окси-4-пирон > *о*-дифенол

Способность к комплексообразованию уменьшается прямо пропорционально уменьшению констант диссоциации комплексообразующих ОН-групп. Очевидно, что в этом случае тип катиона не играет большой роли.

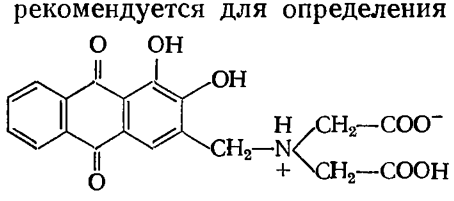
В противоположность алифатическим β-дикетонам производные антрахинона из-за пространственных препятствий образуют полимерные хелаты состава 1 : 1 и тетраэдрические комплексы состава 1 : 2. Поэтому эти реагенты очень селективны. В этом случае комплексообразование по существу ограничивается только А-катионами II (Be^{2+}, Mg^{2+}), III и IV групп, лантаноидами и 3- и 4-валентными актиноидами. Но в то же время отсутствие способности к образованию хелатов состава 1 : 3 и 1 : 4 приводит к тому, что координационная сфера таких катионов остается ненасыщенной, что вызывает присоединение дополнительных монодентатных лигандов (H_2O, OH^-, F^-) или образование катионных хелатов. При взаимодействии высокозаряженных катионов часто образуются труднорастворимые соединения с мостиковыми H_2O- и OH^--группами, которые представляют собой полиядерные нестехеометрические соединения и называются окрашенными лаками (стр. 38). По этой причине эти соединения долгое время применялись в основном в качественном анализе, особенно для определения Zr>Al>Be>Mg. Прочность связей уменьшается в последовательности расположения металлов, и в соответствии с этим окрашенные лаки образуются в растворах, кислотность которых уменьшается в этой же последовательности. Для получения устойчивых растворов при количественном фотометрическом анализе к раствору необходимо добавить защитный коллоид или смешивающийся с водой растворитель (например, большие количества спирта). Растворимость лака можно также повысить введением в исходный реагент дополнительных ОН- или сульфогрупп. Поэтому для фотометрического определения чаще всего используют *ализарин S (ализарин-3-сульфокислота)*. Этот реагент впервые был применен для определения алюминия [70]. При этом образуется координационно-ненасыщенное соединение алюминия, и интенсивность окраски лака зависит не только от концентрации алюминия, но и от pH раствора и концентрации других солей. Этот метод неоднократно улучшался другими исследователями [1472, 1860, 2267, 2406]. Интенсивность окраски лака особенно сильно возрастает в присутствии ионов Ca^{2+} [755, 1592]. Вообще определению элементов с производными антрахинона мешает ряд анионов, всегда мешают анионы F^-, PO^{3-} и органические оксикислоты. Ализарин S рекомендуется также в качестве очень чувствительного фотометрического реагента для определения Zr(Hf) [798], Th [93, 809] и лантаноидов [1790].

Хинализарин-2-сульфокислота при определенных условиях может использоваться для фотометрического определения бериллия [476, 613]. Несколько лучшие результаты получают при применении *хинализарина* [654, 1784], особенно при определении Be в присутствии Al, с которым хинализарин-2-сульфокислота в щелочных растворах образует

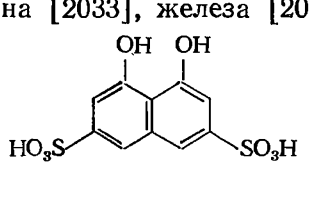
голубой лак. Однако в этих условиях голубые лаки дают также Mg, Se, Zr, Th, лантаноиды, а также Ca, Co и Ni. Разработаны методы определения Mg, Th, Ga и Zr, но эти методы не получили широкого распространения [2231]. Большое значение представляет реакция с бором и серной кислотой, в результате которой образуется голубой катионный хелат эфирного типа, который очень удобен для фотометрического определения бора [123, 1878].

Хелаты антрахинонов с Zr, Th, Al и другими металлами разрушаются в присутствии ионов фтора, поэтому эти комплексы можно использовать для *косвенного определения* этого элемента. Однако больший интерес представляет тот факт, что в некоторых случаях реагенты, содержащие дополнительные хелатообразующие группировки, образуют более устойчивые хелаты, которые могут содержать ион F^- в качестве монодентатного лиганда. Например, при использовании хелатов *ализаринкомплексона* с церием, лантаном и празеодимом окраска комплексов в присутствии ионов фтора изменяется с красной на зеленую и ее интенсивность пропорциональна концентрации фтора, так что эти хелаты можно использовать для прямого фотометрического определения фтора [168, 697, 2404].

Типичный реагент класса *пери-дифенолов — хромотроповая кислота (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота)*, с которой в растворах образуют комплексы состава 1 : 1, 1 : 2, а также 1 : 3 А-катионы III—VI групп, а также Be^{2+} и некоторые катионы переходных металлов (Fe^{3+}), так как в этом случае пространственные препятствия, характерные для производных антрахинона, отсутствуют. Этот реагент особенно часто рекомендуется для определения титана [2033], железа [2031] и



ализаринкомплексон



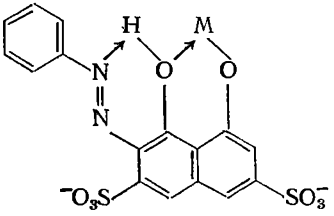
хромотроповая кислота

ниобия [2032]. Хелат титана образуется уже в концентрированной серной кислоте, причем определению мешает только железо, которое в этих условиях дает зеленый хелат состава 1 : 1 [296, 2038]. В сильнокислых растворах титан образует хелат состава 1 : 2, а в слабокислых (pH > >5) — относительно устойчивый хелат состава 1 : 3, который не разрушается в присутствии маскирующих реагентов, таких, как ЭДТА и оксикарбоновые кислоты. Окраска комплекса изменяется с красной на фиолетовую в зависимости от концентрации кислоты; максимум поглощения комплекса при pH=0,7 находится при 485—500 нм и сдвигается до 535 нм при переходе к 90%-ной H_2SO_4. Такое поведение характерно и для других катионов; вообще, как правило, промежуточные хелатные комплексы с сульфированными хелатообразующими реагентами устойчивы в более широкой области значений pH. Например, при pH<4 в растворах устойчив зеленый (1 : 1)-хелат Fe^{III}, который при pH>6 полностью переходит в зеленовато-голубой хелат состава 1 : 2, в то время как хелат состава 1 : 3 совсем не образуется [2031, 2038].

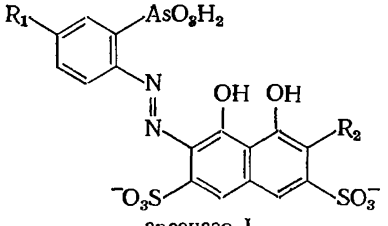
Окраска хелата изменяется кислотностью раствора и зависит, по-видимому, не только от состава хелата. Например, можно показать, что *2,7-дихлорхромотроповая кислота* образует с железом два различных комплекса — желто-зеленый при pH=1—3 и зеленовато-голубой при pH=3—6, в то время как состав обоих комплексов 1 : 1 [2038]. Причина этого заключается в том, что при образовании хелата с *пери*-дифено-

лом, как правило, отщепляется только один протон [2037], тогда как в случае более сильной дихлорхромотроповой кислоты в слабокислых растворах отщепляются оба протона.

пери-Дифенильная группировка представлена во многих *азокрасителях* [332, 2037]. Соммер [2037], который подробно рассмотрел данные по комплексообразованию с этими реагентами, считает, что хелатообразующие реагенты типа *фенилазохромотроповой кислоты* взаимодействуют с металлами как O,O-лиганды. Атом азота азогруппы водородным мостиком связан с одним из атомов кислорода и образует дополнительный цикл (протонный хелат). Однако полностью исключать возможность взаимодействия по типу N,O-лигандов, как это имеет место в слу-



чае *о*-оксиазокрасителей, особенно при комплексообразовании с элементами с высоким сродством к азоту, пожалуй, нельзя. Среди производных *азо-* и *бис-азохромотроповой кислоты* имеется целый ряд важных и сравнительно селективных аналитических реагентов. Селективность взаимодействия достигается введением подходящих заместителей:



арсеназо I

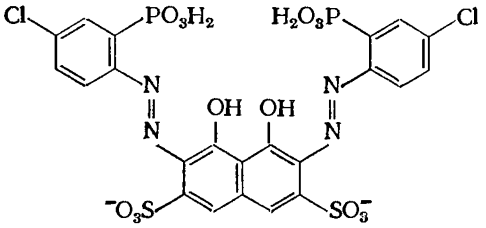
В реагентах *арсеназо I, II и III* содержится *арсеногруппа*. Арсеназо II представляет собой удвоенную молекулу арсеназо I в положении R_1 (дифенильное производное), в то время как в арсеназо III повторяется еще одна азогруппа в положении R_2. Арсеназо I и арсеназо III, в котором вторая азогруппа не участвует в хелатообразовании, дают интенсивно окрашенные хелаты состава 1 : 1, особенно с такими А-катионами, которые в водных растворах осаждаются в виде труднорастворимых арсенатов или фосфатов. В нейтральных растворах образуются также хелаты состава 1 : 2. В кислых растворах (pH=1—4) эти реагенты образуют комплексы с Ti, Zn [86, 323, 589, 1040, 1192], Hf, Th [916, 1548, 1861, 2434], U [707, 916, 1042, 1195, 1501, 2001] и другими четырехвалентными актиноидами, а также с Nb [1524]. В менее кислых и в нейтральных растворах образуются комплексы Sc, V и трехзарядных катионов лантаноидов [317, 323, 708, 1180, 1488, 1559, 1862], в щелочных растворах — Mg [868] и Be [869]. Для всех этих элементов разработаны фотометрические методы определения (см. обзоры* [2037, 2231]). Спектры поглощения хелатов, как правило, имеют максимум поглощения при 550—575 нм и селективность определения обеспечивается сильной зависимостью от pH раствора.

---

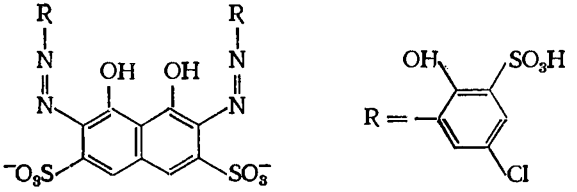
* См. также книгу *Саввин С. Б.*, Органические реагенты группы арсеназо III, Атомиздат, М., 1971. — *Прим. перев.*

Дибромарсеназо II (R_2=Br) представляет собой настолько селективный реагент, что позволяет определять Th в присутствии лантаноидов при pH=1—2 [1866].

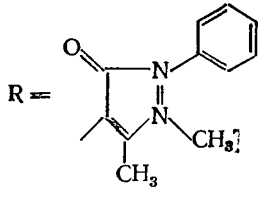
Избирательность реагента можно изменить, если арсеногруппы заменить на другие кислотные остатки:



Хлорфосфоназо III образует особенно устойчивые хелаты с ураном (VI), что позволяет проводить фотометрическое определение в сильнокислых растворах. Определению урана мешает небольшое число элементов [1502]. Селективность по отношению к ниобию существенно повышается при введении в *орто*-положения OH-групп (реагент *хлорсульфофенол S*):

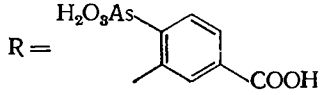


Этот реагент позволяет определять Nb в 2,3 M $HClO_4$ в присутствии 100-кратного избытка Ti, V, Zr, Mo, Th и Al [329]. При замене обеих групп AsO_3H_2 на группы SO_3H из арсеназо III получают *сульфоназо III*, высокоселективный реагент на Sr и Ba [330, 507, 1868]. *Диметилсульфоназо-ДАЛ* [*дианилид 2,7-бис(о-сульфо-п-метилфенилазо)хромотроповой кислоты*] [332], в котором обе, не участвующие в хелатообразовании сульфогруппы хромотроповой кислоты блокированы, образует экстрагируемые комплексы с Sr и Ba. Замена групп AsO_3H_2 в арсеназо III на группы COOH приводит к *карбоксиарсеназо* [382], который является селективным реагентом на барий при pH=5,5—6,5. Заменой обоих радикалов R в общей формуле на антипирильные радикалы получают *диантипирилазо* [*2,7-бис-(4'-антипирилазо)хромотроповую кислоту*] [332], которая представляет собой первое гетероциклическое



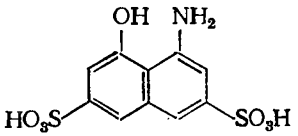
2,7-*бис*-азопроизводное хромотроповой кислоты. Этот реагент отличается от *бис*-фенилазопроизводных прежде всего своими хромогенными свойствами. Диантипирилазопроизводное хромотроповой кислоты образует в растворах с pH=4—5 устойчивый хелат с Y и лантаноидами с более высокими коэффициентами поглощения при 645 нм (ε изменяется от 20 000 до 45 000 в зависимости от элемента). Однако довольно чув-

ствительное определение Sc, Y и лантаноидов возможно также и с *дикарбоксиарсеназо III* [326]:



На примере этой группы соединений видно, что введение анионов $—AsO_3^{2-}$, $—PO_3^{2-}$, $—SO_3^{2-}$, которые образуют с А-катионами, лантаноидами и актиноидами труднорастворимые полиядерные комплексы, в хелатообразующую молекулу превращает характеристические О-лиганды в реагенты. Именно поэтому эта группа соединений представляет значительный интерес и с точки зрения теории образования комплексов. Однако селективность этих реагентов, относительно высокая для О,О-лигандов, и изменение окраски при образовании комплексов не ограничивается только этой группой. Зависимость окраски от pH раствора и возможность замещения азидного протона в хелате указывают на то, что благодаря образованию *водородной мостиковой связи* (образование «хелата протона») между донорным атомом кислорода и атомом азота азогруппы возникает дополнительный цикл. Образование этого цикла влияет на окраску, устойчивость и селективность хелата.

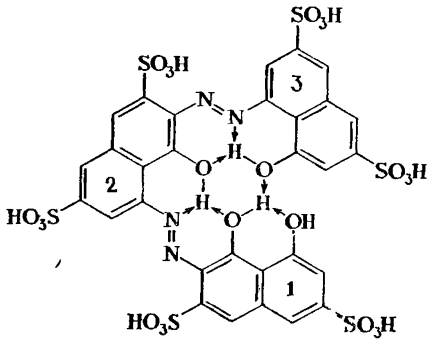
Очень интересным примером высокоселективного реагента на ион Ca^{2+} из этой группы соединений является *кальцион I (кальцион ИРЕА)* [1256] или *кальцийхром II* [446], который впервые синтезировал Лукин с сотр. [1256], используя реакцию диазотирования и «самоассоциации»



Н-кислота

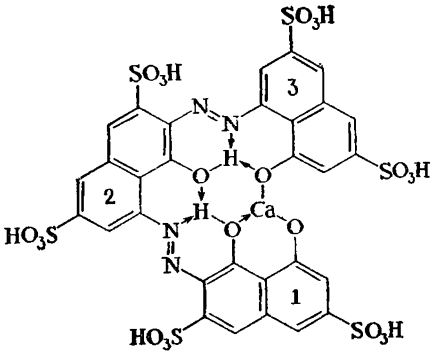
трех молекул «Н-кислоты». При этом одна NH_2-группа связывает концевые нафталиновые ядра через ОН-группу. Очень тщательное исследование Лукина и сотр. [1255], подтвержденное данными других авторов [215], показало, что, во-первых, реагент представляет собой открытую структуру, во-вторых, концевое нафталиновое ядро (1) с ОН-группами, расположенными в *пери*-положениях, ответственно за образование хелата кальция, и, в-третьих, одна из ОН-групп, расположенных в *пери*-положениях нафталинового ядра (3), ответственна за изменение голубой окраски реагента на розовую при образовании хелата кальция состава 1 : 1. Реагент, содержащий только два нафталиновых ядра (1 и 2), также с расположенными в *пери*-положениях ОН-группами в ядре 1, образует несколько менее устойчивый хелат кальция, но фиолетового цвета. Реагент, содержащий три нафталиновых кольца с ОН-группами в *пери*-положениях второго нафталинового ядра и азогруппами в 2,7-положениях, также не образует стабильного хелата из-за стерических затруднений.

На основании результатов этих исследований была предложена структурная формула хелата кальция [2231], в которой ни атом кальция, ни все три нафталиновых ядра не лежат в одной плоскости. Этой структуре не противоречит структура, предложенная Клосом и Вестом [446]. Решающее значение водородных мостиковых связей в образовании высококонденсированной циклической системы видно из приведенной ниже формулы:



кальцион ИРЕА

β-[7-(3′,6′-дисульфо-8′-оксинафталиназо-1′-)-3,6-дисульфо-8-оксинафталиназо-1]хромотроповая кислота [215]



вероятная структура (1:1)-хелата кальциона ИРЕА с Ca [2231]

Клос и Вест [446] для *трис*-азосоединения, *цикло-трис-7-(1-азо-8-оксинафталин)-3,6-дисульфокислоты,* названного ими *«кальцийхром I»* и содержащего симметричную замкнутую структуру, а также для соответствующего хелата кальция постулировали порфириновую структуру, согласно которой атом кальция должен находиться в центре замкнутой циклической структуры. Эта широко распространенная в западноевропейской литературе формула вначале могла казаться привлекательной, потому что по аналогии с порфириновыми хелатами объясняла относительно высокую устойчивость хелатов кальция, однако эта система существенно отличалась от порфириновой. Высокая стабильность порфириновых хелатов обусловлена тем, что размер центральной полости лиганда точно соответствует размеру иона металла (ср. также строение диоксиматов на стр. 107). Исследование моделей показало, что в постулированной структуре кальцийхрома полость между тремя центральными атомами кислорода недостаточна для того, чтобы в ней мог разместиться ион металла, потому что в предложенной замкнутой формуле все три нафталиновых ядра должны лежать в одной плоскости.

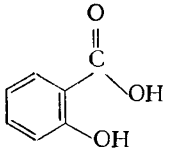
Селективность кальциона ИРЕА объясняется не тем, что этот реагент образует комплекс только с кальцием, а тем, что хелат кальция, который несколько более устойчив ($K=2{,}82\cdot10^{26}$) по сравнению с другими щелочноземельными элементами и трехвалентными лантаноидами, обладает наивысшим коэффициентом молярного поглощения при pH = = 12,23 (оптимальные условия определения образования хелата).

Таблица 12

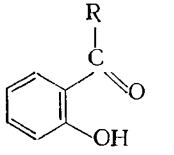
Коэффициенты поглощения ε некоторых хелатов, образуемых реагентом кальцион ИРЕА при 510 нм [215]

Ион	ε	Ион	ε
Ca^{2+}	12 050	Sm^{3+}	2 700
Sr^{2+}	1 075	Yb^{3+}	1 700
Ba^{2+}	1 250	Gd^{3+}	2 900
Mg^{2+}	1 150	Dy^{3+}	1 500
H^{+}	6 500		

6-Членные хелатные циклы среди O,O-лигандов образуют также *о-оксикарбоновые кислоты* и соответствующие *альдегиды* и *кетоны*.



салициловая кислота

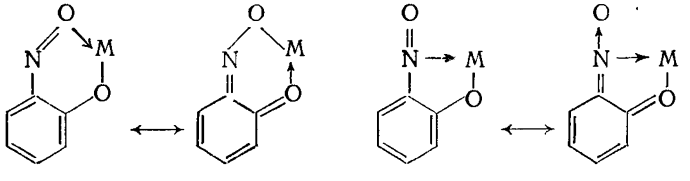


салициловый альдегид (R = H), *о*-оксикетон (R=алифатический или ароматический радикал)

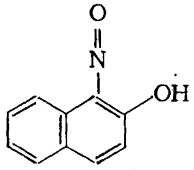
Реакционная способность этих соединений в общем напоминает *перидифенолы* [2038], но их аналитическое значение меньше. Иногда *салициловую* или *5-сульфосалициловую кислоту* рекомендуют для качественного или количественного фотометрического определения Ti, Fe и других элементов. Эти реагенты с металлами, например с Ti, в зависимости от концентрации кислоты образуют хелаты состава 1 : 1, 1 : 2 или 1 : 3, которые в большинстве случаев содержат еще сольватационные молекулы растворителя или другие монодентатные комплексообразующие лиганды. Анионные хелаты образуют экстрагируемые ионные ассоциаты с циклическими аминами [94]. Интересно отметить, что желтый комплекс $PyH^{+}[TiO(RH_3)]$ (RH=анион салициловой кислоты) хорошо экстрагируется хлороформом, в то время как оранжевый комплекс $(PyH^{+})_2[TiR_3]$ не экстрагируется. Этот пример иллюстрирует общее положение, согласно которому ионные ассоциаты высокозаряженных анионов или катионов плохо экстрагируются.

Соединения с *о-нитрозофенильной группировкой* предпочтительно образуют хелаты с Co^{III}, а также с Fe, Cu, Pd, Mn, Ni, Ag, Cd, Hg и Th [5]. В общем эти комплексы чаще относят к хелатам с 6-членными

циклами и с *группировкой* O=N—C=C—O [2231], однако постулировалось также образование 5-членных хелатных циклов [623, 2117], поэтому сделать окончательный вывод пока не представляется возможным. Поскольку элементы Co, Pd, Fe (Ni), образующие с *о*-нитрозонаф-



толами наиболее прочные комплексы, образуют также стабильные 5-членные циклы при взаимодействии с оксимами, по-видимому, в хела-

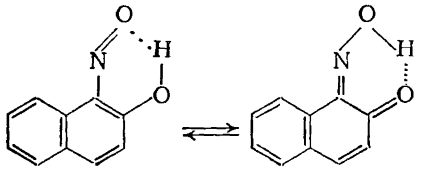


1-нитрозонафтол-2

тах нитрозофенолов также реализуется группировка, подобная оксимной, поэтому предположение о возможности образования 5-членного хелатного цикла нельзя исключить полностью. С другой стороны, образование очень устойчивых хелатов 1,2- и 2,1-нитрозонафтолов с дифенилбором [1891] указывает на образование 6-членного хелатного цикла, но это отнюдь не означает, что катионы переходных металлов не могут образовывать 5-членные циклы.

Сравнив константы диссоциации, коэффициенты распределения и растворимость обоих изомеров — *1-нитрозонафтола-2* и *2-нитрозонафтола-1*, — Дирсен [572] пришел к выводу, что, несмотря на подобие структур реагентов, хелаты, образованные первым изомером, должны быть более устойчивыми. Этот вывод соответствует устойчивости хелатов дифенилбора [1891].

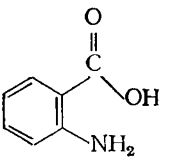
Очевидно, что в свободных реагентах [572] имеет место таутомерное равновесие, которое сдвигается в сторону хининиминной формы. То же справедливо и в отношении хелатов металлов, что подтверждается их интенсивной красной окраской.



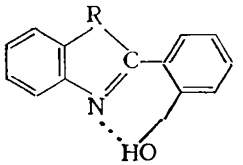
Аналитическое значение имеет *1-нитрозонафтол-2*. Это соединение предложено Ильинским и Кнорре [948] в качестве гравиметрического реагента на кобальт(III) (см. также стр. 10) и было первым синтетически приготовленным хелатообразующим реагентом. Хелат Co^{III} экстрагируется органическими растворителями при pH≈3 [452, 573, 623, 1803, 2121], что можно использовать для фотометрического определения Co в органической фазе. Для определения в водной фазе используется сульфированный аналог (*нитрозо-R-соль*, стр. 317). Как правило, этот реагент образует октаэдрические хелаты. Кобальт взаимодействует только как трехзарядный катион, железо, напротив, в трехвалентном состоянии образует соединение $[FeL_3]$, а в двухвалентном — анионный хелат $[FeL_3]^{2-}$ [2117]. Хелат Fe^{III} экстрагируется уже при pH=1,5; таким образом, железо можно отделить от многих других металлов [89].

Большое число реагентов, например, *о-аминокарбоновые кислоты* (I), *о-оксифенилбензазолы* (II) [2229], *оксимы* (III) и *азометины (основания Шиффа,* IV), образуют 6-членные хелатные циклы с *группировками* N—C=C—C—O или N=C—C=C—O. Однако среди этой группы соединений практически важных аналитических реагентов сравнительно мало. Реакции этих соединений близки к реакциям соответствующих 5-членных хелатообразующих реагентов, например оксина (стр. 77 и сл.), но, как правило, они образуют менее устойчивые хелаты. Исключение составляют очень небольшие центральные ионы, например бор [2229, 2247, 2249]. *Салицилальдоксим* образует ряд окрашенных экст-

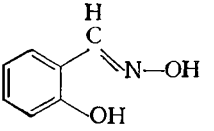
рагируемых хелатов [778]. Большое число *азометиновых хелатов* было приготовлено Пфейфером с сотр. [542, 1633, 1637]. Особенного аналитического значения они также не имеют, однако простота синтеза и большие возможности в изменении структуры привели к тому, что соединения этого класса часто используют *при модельных исследованиях структуры хелатов,* например влияния размера цикла на свойства хелатов и т. д. [2247]. Особенно часто эти реагенты применялись для проведения сравнительных исследований с аналогичными, но аналитически гораздо более важными азосоединениями. Так, реакция образования хелатов с группировкой —C=N, очевидно, протекает так же, как и для реагентов с группировкой —N=N.



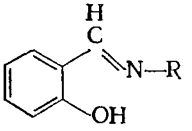
I. Антраниловая кислота



II. 2-(2′-Оксифенил) бенз-
-пироленин (R = CH_2)
-оксазол (R = O)
-тиазол (R = S)
-имидазол (R = NH)

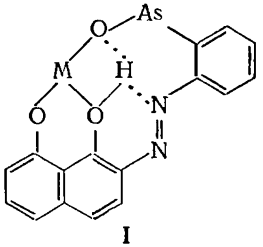


III. Салицилальдоксим



IV. Салицилилдимин

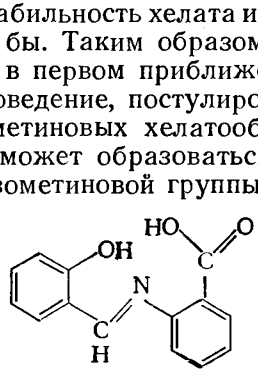
Данные по исследованию описанных выше реагентов, содержащих *пери*-динафтолазогруппу, например группы арсеназо или кальциона ИРЕА, показывают, что в образовании хелата участвуют обе OH-группы в *пери*-положениях. В этом случае по стерическим соображениям азогруппа не может быть непосредственно связана с металлом. Но она может быть связана через *мостиковую внутримолекулярную водородную связь* с более удаленной OH-группой, а именно с OH-группой, которая уже взаимодействует через донорный атом с металлом, как это



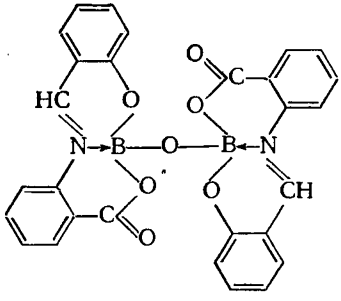
I

показано на схеме I и в предполагаемой структуре хелата кальциона с Ca (стр. 94). Такая структура согласуется с результатами исследования равновесий в растворе [2037, 2038]. Подобная внутримолекулярная водородная связь приводит к существенному увеличению стабильности хелата металла. Это обусловливает сравнительно высокую селективность, так как требует определенной пространственной структуры катиона металла. Например, структурой свободного реагента кальциона ИРЕА (стр. 94) уже задается структура хелата металла, однако свободный реагент дополнительно содержит кислотный атом протона,

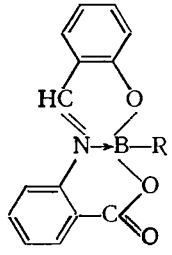
который не принимает участия во *внутримолекулярной водородной связи*. При замене двух атомов водорода на ион M^{2+} образуется устойчивый хелат. При взаимодействии с ионом M^{3+} из системы циклов, образованных мостиковыми водородными связями, должен быть удален еще один протон, поэтому стабильность хелата из-за уменьшения числа хелатных циклов снизилась бы. Таким образом, замкнутое кольцо мостиковых водородных связей в первом приближении можно рассматривать как хелат протона. Это поведение, постулированное для азосоединений, можно проверить на азометиновых хелатообразующих реагентах, причем в этом случае связь может образоваться только с атомом азота, а не с атомом углерода азометиновой группы —CH=N—:



В азометиновом соединении, образованном из салицилальдегида и антраниловой кислоты, *N-о-оксибензилиден-о'-карбоксиланилине*, как и в кальционе, имеются два кислотных атома водорода, которые конкурируют за свободную электронную пару азометинового атома азота. Следует ожидать, что при замене обоих протонов ионом M^{2+}, так же как и в случае кальциона, должен образоваться устойчивый хелат. Однако для Cu, Zn и Cd это предположение не оправдывается, потому что малоустойчивое азометиновое соединение довольно легко расщепляется; эти металлы образуют относительно более устойчивые хелаты с антраниловой кислотой [2247]. Но если азометиновое производное взаимодействует с борной кислотой (I) или фенильными производными борной кислоты (II), то образуются очень устойчивые хелаты бора [2245, 2247]:



I



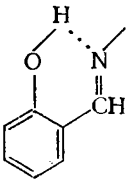
II. R = Арил
R = Алкил
R = F

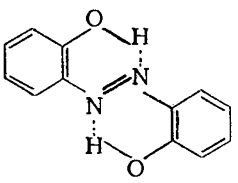
Бороорганические кислоты, особенно *дифенилборная* HOB $(C_6H_5)_2$ и *фенилборная* $(HO)_2BC_6H_5$, очень подходят для таких исследований [2133, 2166]. Поведение этих катионов однозначно: катион дифенилбора R_2B^+ играет роль однозарядного катиона с двумя вакантными координационными местами [2192], а катион RB^{2+} реагирует как трикоординированный катион M^{2+}. Реакции этих катионов более определенны, более однозначны по сравнению с реакциями катионов других металлов, для которых координационные числа, как правило, выше и могут изменяться в зависимости от условий. Кроме того, стереохимические требования небольшого атома в хелатах соответствуют длинам мостиковых водородных связей, изменяющимся от 2,4 до 2,6 Å [1902, 2253, 2254] в хелатах протона. Таким образом, если структура реагента соответствует стереохимическим требованиям бора, то бор в этом случае является очень удобным индикатором на внутримолекулярные водородные связи [2133].

В данном случае тенденция к хелатообразованию настолько велика, что, например, из дифенилборной кислоты, кроме молекулы H_2O, гладко отщепляется также молекула бензола, а из молекулы BF_3 — две молекулы HF с образованием хелатов типа II. Таким же методом могут быть синтезированы хелаты бора с необычными для этого элемента 5- и 7-членными циклами, иногда конденсированными с 6-членными циклами [2133].

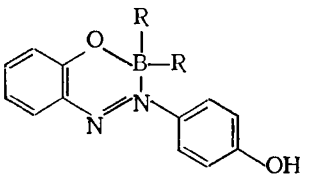
Исследование азометиновых соединений [2247] методом ИК-спектроскопии и исследование взаимодействия этих реагентов с борорганическими кислотами привело к выводам, которые с известной осторожностью могут быть перенесены и на образование хелатов азокрасителями.

Наличие *прочной внутримолекулярной мостиковой водородной связи* может служить доказательством образования 6-членного хелата протона. Заместители в азометиновой группе должны быть расположены в *транс*-положении по отношению к этой группе. Это наблюдение может быть непосредственно перенесено на хелатообразующие реагенты с азогруппой.





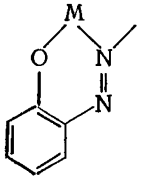
В *о,о′-диоксиазобензоле* имеются две внутримолекулярные мостиковые водородные связи; следовательно, этот реагент может находиться только в *транс*-форме. Интересно отметить, что это соединение не образует хелатов ни с *моно-*, ни с *бис*-дифенилбором [1657]. Напротив, *2,4′-диоксиазобензол* без труда образует монохелат бора. Здесь проявляется еще одна особенность второго, соседнего со свободной электронной парой, атома азота: образование хелатной связи с одним атомом азота настолько сильно повышает положительный заряд на соседнем атоме азота, что его свободная электронная пара уже не может участвовать в образовании координационной связи. Для азометиновых производных гидразина с группировкой C=N—N=C также характерна эта особенность [2133]. Однако сопряженные хелаты протона, например *о,о′*-диоксиазобензол, существуют и даже довольно устойчивы.



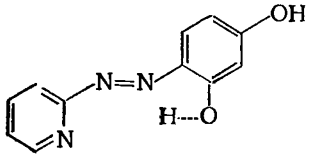
При образовании хелатов с азокрасителями положение осложняется, так как азогруппа принимает участие в образовании хелатных связей; это прежде всего можно предвидеть для *о*-замещенных азосоединений, за исключением *пери*-динафтолов.

Для катионов небольшого размера, особенно для А-катионов, можно предполагать образование в водных растворах 6-членных хелатных циклов; при этом заместители расположены в *транс*-положении по отношению к азогруппе. С увеличением ковалентного характера взаимодействия, особенно при образовании соединений с катионами переходных

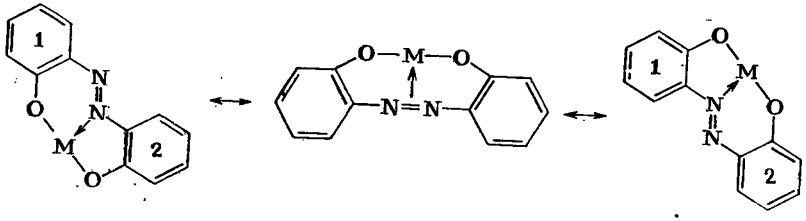
металлов большого размера, становится возможным также образование 5-членных хелатных циклов.



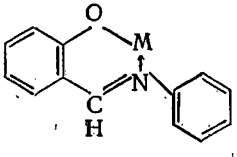
Для хелатов реагентов типа *4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР)* возможно образование только 5-членных хелатных циклов.



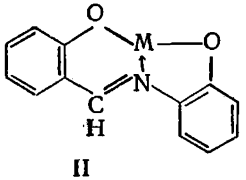
В органических растворителях и в твердом состоянии возможно образование хелатной связи без ее фиксации на каком-либо определенном атоме азота. В этом случае, скорее, следует принять мезомерное состояние с *образованием связи с π-электронной системой* азогруппы, подобно тому как это имеет место при образовании комплексов с олефинами.



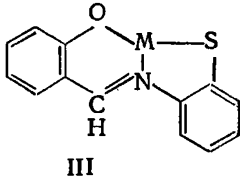
Другими словами, в этом случае нельзя говорить о каком-то определенном размере хелатного цикла (хелатный цикл, содержащий 5,5 члена!). Такое поведение подтверждается ИК-спектроскопическими данными и было исследовано на примере *азометиновых хелатов как модельных систем* [1657, 2247].



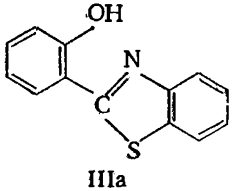
I



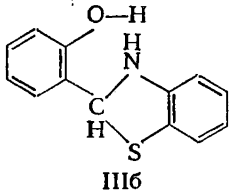
II



III



IIIa



IIIб

M = Cu, Zn, Cd

В случае азометиновых хелатов, для которых можно однозначно предполагать образование 6-членного цикла (I), сдвиг полосы валентных колебаний группы C=N при переходе от свободного хелатообразующего реагента (хелата протона) к хелату металла очень небольшой

и составляет ~5 $см^{-1}$ в коротковолновую область, если образуется только один 6-членный цикл (I), и ~10—20 $см^{-1}$, если наряду с 6-членным циклом образуется еще 5-членный (II). Из данных работы [952],

Таблица 13

Полосы валентных колебаний группы C=N в азометиновых хелатообразующих реагентах и их хелатах ($см^{-1}$)

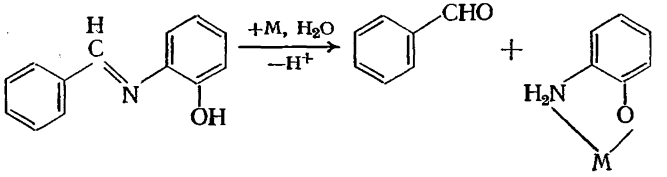
Соединение (см. текст)	Хелатный лиганд		Хелат			
	таблетки KBr	в растворе	Cu	Zn	Cd	B—R
I	1608	1622	1604	—	—	—
II	1620	1624	1605	1610	1603	—
III, IIIa	1620	—	1588	1615	1594	—
IV*	1612	—	—	—	—	1620 ($R=C_6H_5$) 1615 (R=O—)

* N-*о*-Оксибензилиден-*о'*-карбоксианилин (стр. 98).

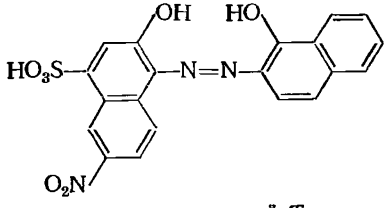
полученных при исследовании различных азометиновых хелатов меди, содержащих 6-членные хелатные циклы (соединения полиэфирного типа), следует также, что полоса поглощения валентных колебаний группы C=N сдвигается очень незначительно по сравнению с положением этой полосы в хелате протона (с 1610 до 1632 $см^{-1}$). Азометиновые хелаты (III) сравнивались с *тиазолом* (IIIa), так как свободный хелатообразующий реагент в данном случае неизвестен. Напротив, хелаты образуются из *тиоазолина* (IIIб) с расщеплением связи S—C. Интересно отметить, что при образовании хелатов бора (IV) полоса поглощения группы C=N сдвигается в длинноволновую область. Это означает, что в этом случае связь C=N стабилизируется при образовании хелата, что согласуется с химическими свойствами этих соединений [2245].

Небольшой сдвиг полосы C=N указывает на то, что π-электронное облако двойной связи деформируется незначительно; следовательно, в данном случае в образовании связи участвует только свободная электронная пара атома азота. Если бы участие π-электронов двойной связи в образовании хелатной связи было значительным, то это должно было бы привести к гораздо большему сдвигу соответствующей полосы поглощения: участие π-электронов однозначно прослеживается при образовании *координационных олефиновых комплексов*. При этом полоса поглощения связи C=C сдвигается с 1650 $см^{-1}$ в свободном лиганде до 1500 $см^{-1}$ в комплексе, т. е. на 150 $см^{-1}$ [533, 1026, 1027, 2011]. Такие же по величине сдвиги должны наблюдаться и при образовании азометиновых хелатов. Фактически для различных хелатов ГБОА (стр. 67) с разными металлами наблюдаются сдвиги до 100 $см^{-1}$. Очевидно, что в этом случае π-электроны двойной связи принимают участие в образовании хелатов. Как следует из батохромного сдвига полосы поглощения, связь C=N в 5-членном кольце хелата ГБОА ослабляется. Устойчивость хелатов ГБОА объясняется тем, что при образовании комплекса образуются три сопряженных 5-членных цикла (ср. с хелатным эффектом). С этим согласуется тот факт, что хелаты азометиновых реагентов, структура которых предполагает образование только несопряженных 5-членных циклов, получить не удается и, более того, в этом случае азометиновая связь расщепляется с последующим образованием хелатов

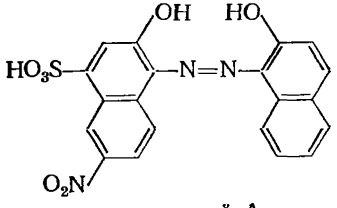
металлов с *о*-аминофенолом (см. также стр. 313). Некоторые металлы, которые образуют устойчивые хелаты с *о*-аминофенолами, например свинец (стр. 407), сравнительно быстро разрушают даже ГБОА после образования хелата.



Связь N=N в обычных реакциях не разрушается, поэтому следует предполагать, что при образовании хелатов *азокрасителями* электронная π-система принимает значительно большее участие в образовании хелата. Типичными азокрасителями, для которых не удается установить, какой из атомов азота принимает участие в образовании хелатов, являются красители типа *эриохрома черного:*



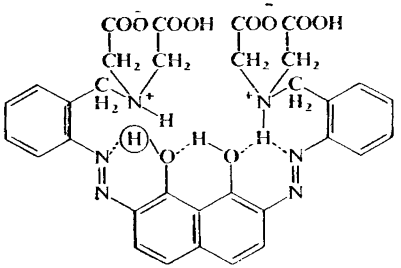
эриохром черный Т



эриохром черный А

Эриохром черный Т образует с рядом высокозаряженных катионов окрашенные хелаты и используется в основном при комплексонометрическом титровании в качестве индикатора (стр. 220). Исключение составляет хелат тория с эриохромом черным Т, устойчивость которого выше устойчивости хелата с ЭДТА и который поэтому может использоваться для высокоселективного фотометрического определения тория [1232]. На этом принципе основан также фотометрический метод определения кобальта с эриохромом черным А в присутствии ЭДТА [47].

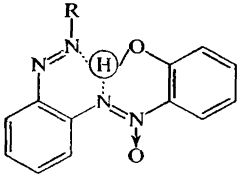
Примером *азокрасителя с пери-нафтольной группировкой,* хелатную связь в котором образует одна OH-группа из двух расположенных в *пери*-положениях, по крайней мере при реакции с катионами переходных металлов, является *аминометилазо III* — комплексон, синтезированный на основе азокрасителя



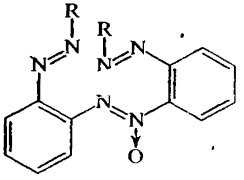
Учитывая благоприятное стерическое расположение азо- и аминогруппы по отношению к одной из двух нафтольных групп и возможность одновременной координации второй ацетогруппы, можно предполагать, что ион металла при образовании комплекса занимает положение, обозначенное на схеме кружком. Это предположение подтверждает также то, что этот хелатообразующий реагент при pH=11 в присутствии ЭДТА является одновременно специфичным и очень чувствительным реаген-

том для фотометрического определения меди [324]. Согласно Соммеру [2037], можно сформулировать общее правило о взаимодействии различных азокрасителей с тремя группами катионов: *азокрасители с перинафтольными группировками,* а также с *группировкой* O—C=C—C—O в хелате преимущественно взаимодействуют с ярко выраженными А-катионами, в меньшей степени — с Б-катионами и образуют сравнительно слабые комплексы с катионами переходных металлов. С трех- и более высокозаряженными А-катионами (Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, U) эти красители взаимодействуют уже в относительно кислых растворах. Азокрасители, в которых в роли донорной группы выступает азогруппа, а также такие группы, как $—NH_2$, гетероциклические атомы азота или серы, устойчивость хелатов резко возрастает при переходе к Б-катионам и особенно при образовании комплексов с катионами переходных металлов, в то время как устойчивость хелатов А-катионов соответственно снижается. Однако следует учитывать, что донорная способность свободной электронной пары атома азота азогруппы и других донорных атомов может сильно изменяться при введении электрофильных и нуклеофильных заместителей, расположенных в *орто-* и *пара*-положениях по отношению к азогруппе. Особенно на донорную способность атомов влияет введение группы NO_2, а также групп — SO_3H, —COOH, —OH и $—NH_2$.

Введение азоксигруппы —N=N— (↑ O) приводит к *несимметричному распределению электронной плотности* на атомах азота азогруппы и снижению подвижности ароматических ядер азогруппы. Ослабление способности к комплексообразованию приводит к повышению избирательности реагента. Уже простой *о,о′-диоксиазоксибензол* специфично взаимодействует с медью в растворе с pH=14 в присутствии пиридина, тогда как *о,о′-диоксиазобензол* в этих же условиях образует также соединения с кобальтом и никелем. Высокая селективность на медь характерна и для более сложных *оксиазокси-*, *оксиазоазокси* (I) и *бис-(азо)азоксокрасителей* типа II. Эти соединения взаимо-



I

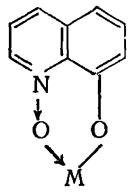


II

действуют в щелочных растворах только с ограниченным рядом катионов переходных металлов (Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pd^{2+}) с образованием фиолетовых или голубых хелатов и в некоторых условиях — с цинком. В образовании хелата в этом случае принимает участие атом азота азоксигруппы. Снижение прочности хелатов объясняется уменьшением электронной плотности на атоме азота, что в свою очередь обусловлено оттягиванием электронной плотности с соседнего атома азота кислородом.

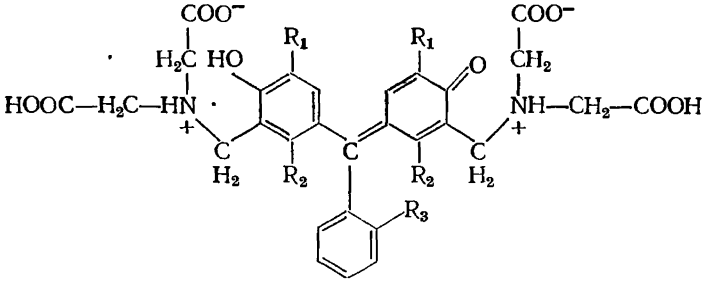
Довольно устойчивые хелаты образуются, когда в качестве донорного атома выступает атом кислорода *аминоксидной группы.* Известен ряд хелатов, образованных аминоксидами таких реагентов, которые сами по себе образуют 5-членные хелатные циклы, например хелаты аминоксидов 8-оксихинолина, пиридин-2-карбоновой кислоты и соот-

ветствующих альдегидов и альдоксимов. В аналитической химии эти реагенты до сих пор используются очень редко, хотя часто интенсивно



окрашены. Свойства функциональной группировки O←N=C—C—O или соответственно O← N—C—C=O близки свойствам аналитических *функциональных групп пери*-динафтолов (*хинолиноксид*), *о-оксикислот* (*пиридиноксид-2-карбоновая кислота*) *или о*-оксиальдегидов (*пиридиноксид-2-альдегид*). Поэтому реагенты с этой группировкой предпочтительно взаимодействуют с А-катионами и в несколько меньшей степени — с Б-катионами. *Пиридиноксид-2-альдоксим с группировкой* O←N=C—C=N образует более устойчивые комплексы с катионами переходных металлов, как этого и следовало ожидать.

6-Членные хелатные циклы с *группировками* O=C—C—C—N или соответственно O—C=C—C—N образуют *производные трифенилметановых красителей*, содержащих *метиламинодиуксуснокислую группировку* (*аналоги комплексонов*), причем образование 6-членного хелатного цикла с участием хинонного или фенольного кислорода существенно влияет на хромофорную систему красителя. Красители этого типа чаще всего используют в качестве индикаторов при комплексонометрическом титровании (стр. 221) в кислых растворах, однако в последнее время они все больше применяются для фотометрического определения металлов в том случае, когда не требуется высокая селективность определения. Например, *ксиленоловый оранжевый* при pH<4 образует интенсивно окрашенные, пригодные для фотометрии хелаты с трех- и более высокозаряженными А-, Б-катионами и с катионами переходных металлов, а также с лантаноидами [325, 1687, 2416], Zr и Hf [92, 417, 1259],



ксиленоловый оранжевый

$R_1 = CH_3$, $R_2 = H$, $R_3 = SO_3H$

метилтимоловый голубой

$R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = CH_3$, $R_3 = SO_3H$

тимолфталексон

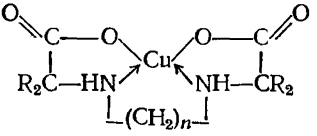
$R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = H$, $R_3 = COOH$

Bi [1551], Cr^{III} [1312], Fe [319], In [87], Nb [591, 971], Sc [2291], Ti [1573], V [997, 1570] и Sn [489], а при pH=6—7 взаимодействует и с двухзарядными катионами [1571]. *Метилтимоловый голубой* используется для фотометрического определения In[87], Zr и Hf [92, 93, 417], с которыми при избытке реагента образуются фиолетовые хелаты

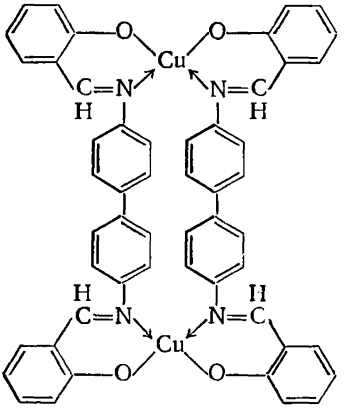
состава 1 : 2. Координационное число центрального иона в этих комплексах, очевидно, равно восьми. *Тимолфталексон* особенно удобен для фотометрического определения редкоземельных элементов в щелочных растворах (pH=9,5) [1686].

1.4.6.5. ХЕЛАТНЫЕ ЦИКЛЫ С ЧИСЛОМ АТОМОВ В ЦИКЛЕ БОЛЬШЕ ШЕСТИ

Изолированные *хелатные циклы с числом атомов в цикле больше шести* малоустойчивы. Однако при одновременном образовании 5- и 6-членных хелатных циклов могут стабилизоваться хелатные циклы любого размера. Впервые описал и правильно объяснил такие структуры, видимо, Шлезингер [1890], который исследовал хелаты меди, образованные *1,1'-(N,N'-полиметилендиамин)диуксусными кислотами.*



Позднее Пфейфер и сотр. [1633] приготовили ряд подобных соединений, образованных *бис-салицилальдегидполиметилендииминами.* Соединения с ароматическими мостиками, например *м-* и *п-фенилендиимины, бензидин* и другие, из-за высокой жесткости образуют двухъядерные хелатные циклы большого размера [1637].



Систематическое исследование образования хелатов щелочноземельными металлами с *полиметилендиаминтетрауксусными кислотами* выполнено Шварценбахом [1921] (стр. 48). В табл. 14 приведены значения p*K* для таких комплексов.

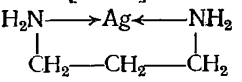
Таблица 14

Значения p*K* хелатов полиметилендиаминтетрауксусных кислот с щелочноземельными металлами (*n* — число CH_2-групп в диамине)

n	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
2	8,7	10,5	8,6	7,8
3	6,0	7,1	5,2	4,2
4	—	5,0	—	—
5	—	4,6	—	—

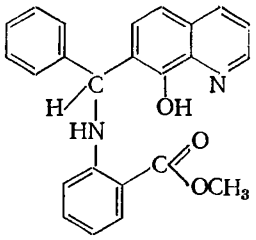
Устойчивость комплексов с увеличением длины цепи быстро падает, хотя наряду с циклом большого размера образуется еще четыре 5-членных хелатных цикла.

Однако из этого правила существуют исключения. Катион Ag^+ (КЧ=2), который требует *линейного* расположения донорных атомов, образует более устойчивые комплексы с 6-членным хелатным циклом. Триметилендиаминовый комплекс серебра ($n=3$) устойчивее хелата, образованного этилендиамином [1915].



По этой же причине мостиковые внутримолекулярные водородные связи встречаются почти исключительно в 6-членных циклах (хелатах протона).

Эти соединения имеют, скорее, теоретическое значение, однако хелатообразующие реагенты с несколькими циклами иногда рекомендуются *для аналитических целей.* Например, известно, что в оксинатах двухзарядных металлов две монодентатные молекулы растворителя дополняют координацию металла до октаэдрической (стр. 78). Эти монодентатные лиганды можно сделать частью молекулы, вводя заместители с длинной цепью в положение 7 молекулы оксина [2235, 2236, 2241]. Если эти заместители содержат также ароматические группы, то вследствие пространственных препятствий они реагируют, как правило, только с двухзарядными катионами металла и $[VO(OH)]^{2+}$. Именно поэтому, например, *7-[α(о-карбометоксианилино)бензил]-8-оксихинолин (КМАБ-оксин)* в присутствии подходящих маскирующих реагентов является высокоселективным реагентом на Cu (при pH=2—3), V[при



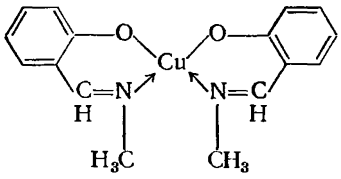
pH=3—4 экстрагируются V и Cu, но спектры этих хелатов различаются (стр. 75)], Pb (pH=8,5—10,5 в присутствии KCN; определению мешает Bi [1797а], стр. 66) и Mg [2244] (pH=11,3—11,5 в присутствии KCN и NH_3 и после предварительной экстракции Pb). При помощи этого реагента можно также отделить Zr от не слишком больших количеств Cd в присутствии NH_3 и Ni — от любых количеств Co, если проводить разделение в растворе с pH>10,5 в присутствии окислителей [2236].

1.4.7. ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ЦИКЛОВ И ЗАВИСИМОСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ ХЕЛАТА ОТ МАКСИМАЛЬНОГО КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА МЕТАЛЛА

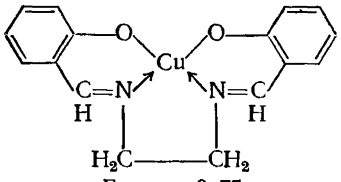
Из определения понятия «хелатный эффект» (стр. 47) следует, что устойчивость хелатов металлов должна возрастать при увеличении числа сопряженных хелатных циклов в молекуле хелата. Многочисленные примеры, подтверждающие это правило, уже приводились в предыдущем разделе. Однако увеличение числа циклов ограничено координационным числом центрального атома.

Обычно существует возможность увеличения числа хелатных циклов без изменения числа донорных атомов и координационной сферы. Измерены потенциалы полуволны $E_{1/2}$ (на капающем ртутном электроде)

хелатов различных *салицилальдиминов* [378, 1345]. Хотя оба соединения



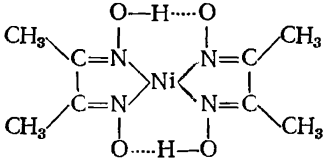
$E_{1/2} = +0{,}02$



$E_{1/2} = -0{,}75$

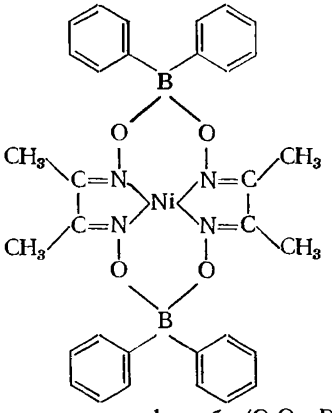
различаются только тем, что в одном из них есть связывающие CH_2-группы, хелат с тремя циклами значительно более устойчив, как это следует из отрицательного потенциала полуволны.

В *бис-(диметилглиоксимато)никеле* (II) имеются два изолированных хелатных цикла, которые, однако, связаны через оксимные атомы кислорода очень короткими мостиковыми водородными связями (2,4 Å [767]. Образование этих связей и объясняет относительно высокую устойчивость диоксимного хелата с плоской квадратной координацией



бис-(диметилглиоксимато)никель

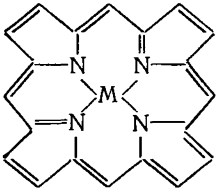
хелатных групп, поскольку благодаря мостиковым водородным связям образуются дополнительные циклы. То, что устойчивость хелата никеля обусловлена образованием водородных мостиковых связей, следует также из того, что эти хелаты разлагаются в щелочных растворах, в то время как очень устойчивый аналогичный комплекс палладия депротонируется и растворяется в растворе щелочи без разложения с образованием иона $[Pd(ДМГ)_2]^{2-}$ [629]. *Стабилизующее влияние водородных мостиковых связей* наблюдается при образовании хелатов азокрасителями типа *арсеназо и кальциона* (стр. 94). Устойчивость, однако, увеличивается значительно больше, если заменить протоны на атомы бора,



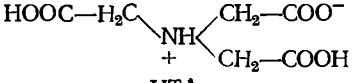
бис-[диметилглиоксиматодифенилбор(O,O—B)]никель(II)

что приводит к повышению прочности дополнительных циклов [1902, 2165, 2253, 2254].

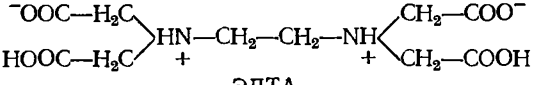
В то время как обычный диметилглиоксимат никеля образуется только в слабокислых или аммиачных растворах и разрушается разбавленной кислотой и растворами щелочи, *бис-дифенилборное производное* образуется уже в растворе уксусной кислоты и остается устойчивым в концентрированных растворах щелочей и довольно концентрированных растворах кислот. Структура соединения немного напоминает фталоцианин и порфириновые хелаты, в которых также четыре хелатных цикла (в этом случае только 6-членных) расположены в плоскости вокруг центрального атома [98]. Структура настолько устойчива, что производные фталоцианина, например, сублимируются без разложения в вакууме при 500 °С.



Увеличение числа хелатных циклов приводит к возрастанию устойчивости хелата, только если все донорные атомы, которые необходимы для того, чтобы полностью заполнить координационную сферу, объединены в одну молекулу. Идеальными примерами могут служить *нитрилотриуксусная кислота (НТА)* при образовании тетраэдрических хелатов и *этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)* при образовании октаэдрических хелатов.



НТА



ЭДТА

Первые основополагающие исследования в этой области были выполнены Шварценбахом [1914, 1917, 1918, 1920, 1925].

Возрастание устойчивости хелатов с увеличением числа циклов наиболее наглядно можно показать на хелатах *полиаминов* с одинаковыми донорными атомами (табл. 15). Сравнивая константы устойчивости хелатов с хелатообразующими реагентами с различной дентатностью и хелатообразующими реагентами с одинаковой дентатностью, но с различным расположением донорных атомов, можно сделать выводы о предпочтительной координации центрального атома.

Сравнение констант устойчивости показывает, что вообще устойчивость комплексов возрастает при переходе от бидентатного *этилендиамина* (en) к тридентатным (den и ptn), четырехдентатным (tren и trien) и шестидентатному (penten) аминам (ср. значения pK_{ML_1}, характеризующие присоединение первой молекулы). Однако если сравнить промежуточные константы комплексообразования, то становится очевидным, что существует количественное различие в последовательных константах устойчивости для различных металлов. Например, структура пропилентриамина такова, что этот реагент может занять только три соседних угла октаэдра. Поэтому повышение устойчивости при переходе от этилендиамина к *пропилентриамину* (ptn) наблюдается предпочтительно только для таких элементов, как Co, Ni и Cd, которые с данными

Таблица 15

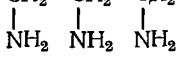
Константы устойчивости хелатов полиаминов с двухвалентными металлами (20 °С, μ=0,1)

Число донорных атомов	Лиганд	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
2	en		5,9	7,5	10,7	6,2	4,7
2	pn			6,4	9,8		
3	ptn		6,8	9,3	11,1	6,8	6,5
3	den		8 1	10,7	16,0	8,9	8,5
4	tren	5,8	12,8	14,8	18,8	14,7	12,3
4	trien	4,9	11,0	14,0	20,4	12,1	10,8
6	penten	9,4	15,8	19,3	22,4	16,2	16,8

en: $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$

pn: $H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

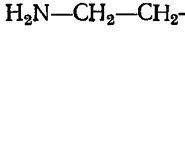
ptn:



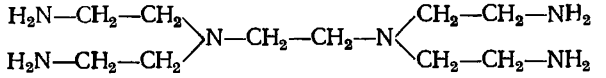
den: $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$

trien: $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$

tren:



penten:



аминами образуют октаэдрические структуры, в то время как для комплексов с тетраэдрической (Zn) или плоской квадратной структурой (Cu) изменение устойчивости меньше.

Медь в большинстве комплексов имеет структуру (4+2) или (4+1), т. е. для структур комплексов этого металла характерно то, что четыре донорных атома, расположенных в вершинах углов плоского квадрата, находятся значительно ближе к атому меди, расположенному в центре квадрата, по сравнению с еще одним или двумя лигандами, дополняющими структуру комплекса до тетрагональной пирамиды или бипирамиды.

В противоположность пропилентриамину *диэтилентриамин* может образовать два равноценных 5-членных хелатных цикла, занимая равноудаленные углы квадрата или соседние углы октаэдра и тетраэдра. Поэтому увеличение устойчивости при переходе от этилендиамина к диэтилентриамину во всех случаях больше, чем при переходе от этилендиамина к пропилентриамину, но наиболее сильно это выражено для комплексов меди.

Сравнение констант устойчивости комплексов, образуемых тетрадентатными хелатообразующими реагентами tren и trien, показывает, что во всех случаях более устойчивы хелаты tren, за исключением комплекса меди, так как только trien может занять все четыре равноудаленных угла квадрата; структура tren не соответствует этому требованию. С другой стороны, tren является идеальным хелатообразующим реагентом при образовании тетраэдрических комплексов; именно поэтому

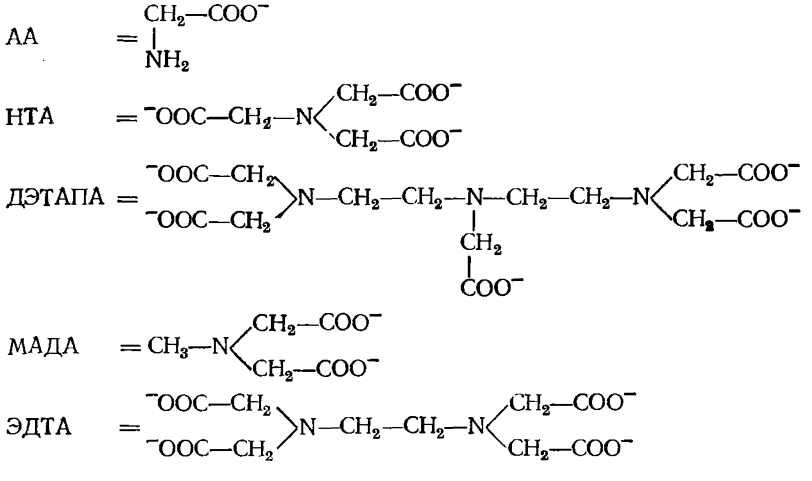
различие в устойчивости хелатов trien максимально в случае цинка, поскольку для этого металла характерно прежде всего образование тетраэдрических комплексов. При переходе к шестидентатному амину (penten) устойчивость комплексов всех катионов возрастает. Однако в случае меди, особенно если сравнивать с комплексом trien, это увеличение гораздо меньше по сравнению со всеми другими катионами, что соответствует тому, что два лиганда в тетрагонально-бипирамидальном комплексе CuL_6 связаны менее прочно, чем остальные. Устойчивость хелатов цинка с tren и trien значительно выше по сравнению с устойчивостью соответствующих комплексов кадмия. Однако при сравнении хелатов penten положение изменяется на обратное. В этом опять же отражается тот факт, что предпочтительное координационное число для цинка равно четырем, а для кадмия — шести, хотя образование октаэдрических комплексов цинка также не является исключением.

Сравнивать комплексы *аминополикарбоновых кислот* (НТА, ЭДТА и др.) сложнее, так как в комплексообразовании принимают участие донорные атомы двух типов — O и N. Но основные выводы сохраняют свою силу и в этом случае. Замена донорного атома N на O приводит к повышению устойчивости комплексов А-катионов, в то время как устойчивость комплексов Б-катионов и катионов переходных металлов изменяется мало или не меняется вовсе. В табл. 16 сопоставлены зна-

Таблица 16

Значения pK_{ML_1} для некоторых хелатов, образованных аминополиуксусными кислотами (20 °C, μ=0,1)

Число донорных атомов	Лиганд	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Ca^{2+}
2	АА	3,4	0,8	2,9	5,7	8,1	5,2	4,3	—	—	—
3	МАДА	2,9	1,7	—	8,3	10,6	7,0	5,4	—	—	—
4	НТА	5,4	4,8	7,4	11,5	13,0	10,7	9,8	10,4	—	—
6	ЭДТА	8,9	7,9	15,6	20,2	21,5	18,6	16,6	15,4	16,0	10,7
8	ДЭТАПА	—	—	—	—	—	—	—	—	20,4	10,9



чения pK_{ML_1} комплексов различных аминополиуксусных кислот и ряда катионов. Сравнение с данными табл. 15 показывает, что хелаты бидентатной *гликолевой кислоты* (АА) с Б-катионами и катионами переходных металлов менее устойчивы по сравнению с соответствующими хе-

латами этилендиамина. Для комплексов, образованных А-катионами, положение изменяется на обратное. При увеличении числа донорных атомов устойчивость хелатов аминополиуксусных кислот возрастает быстрее, чем устойчивость хелатов полиаминов, но опять же рост устойчивости комплексов Cu и Cd несколько ниже по сравнению с другими металлами. В то время как при переходе от четырехдентатной НТА к шестидентатной ЭДТА для А-катионов Mg^{2+}, Ba^{2+} и даже для трехзарядного катиона La^{3+} увеличение устойчивости комплексов относительно большое и приблизительно соответствует разнице в устойчивости комплексов тридентатных МАДА и НТА, для комплексов Б-катионов и катионов переходных металлов оно значительно больше. В этом проявляется селективность донорных атомов (2 атома N в ЭДТА, 1 атом N в НТА).

Сравним константы устойчивости комплексов *диэтилентриаминопентауксусной кислоты* (ДЭТАПА) с Ca^{2+} и Ce^{3+}. Любое увеличение числа «потенциальных» донорных атомов не может привести к заметному эффекту, если в координационной сфере центрального атома может разместиться лишь меньшее число лигандов. Действительно, значения pK для комплексов Ca почти не отличаются, в то время как для Ce^{3+} наблюдается значительное повышение прочности комплексов. *Структурное исследование* комплекса $K[La(ЭДТА)(H_2O)_3]\cdot 5H_2O$ [907] показало, что из восьми молекул H_2O три находятся в координационной сфере лантана. Следовательно, в твердом хелате ЭДТА координационное число лантана равно девяти. Поведение церия очень близко к поведению лантана, поэтому становится понятным, почему устойчивость хелата Ce с ДЭТАПА выше, чем с ЭДТА. Другие лантаноиды и торий(IV) также образуют с ДЭТАПА особенно устойчивые хелаты.

Структурные исследования показали также, что хелаты ЭДТА таких металлов, которые обычно образуют октаэдрические комплексы, в твердом состоянии содержат координационно связанную молекулу воды. Например, в комплексе $Rb[Fe(ЭДТА)(H_2O)]\cdot H_2O$ в координационной сфере железа находится дополнительный акволиганд [906]. Это можно объяснить тем, что циклическая система комплекса ЭДТА отнюдь не свободна от напряжения и *существенно искажена по сравнению с идеальной октаэдрической структурой.* Дополнительные молекулы воды обнаружены также в хелате ЭДТА с Co^{III}, $Rb[Co(ЭДТА)]\cdot 2H_2O$, хотя обе молекулы воды не входят в координационную сферу комплекса [2362]. Напряженность структуры приводит к тому, что в некоторых хелатах один или даже два донорных атома молекулы ЭДТА не связаны с металлом и замещены молекулами воды. Это имеет место, например, в комплексе $H_2[Ni(ЭДТА)(H_2O)]$, в котором молекула ЭДТА выступает в роли пентадентатного лиганда [1919]. Такие хелаты называют «открытыми комплексами» в противоположность «закрытым комплексам», в которых все донорные атомы хелатообразующего реагента координируются центральным атомом.

1.4.8. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МОЛЕКУЛЕ РЕАГЕНТА НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ

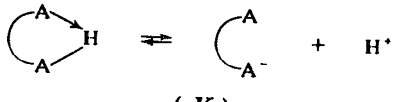
Введение заместителей — присоединение любых групп к основной молекуле хелатообразующего реагента, которое не изменяет числа (разд. 1.4.7) и природы (разд. 1.4.4) донорных атомов. Если это замещение состоит в введении или блокировании гидрофильных групп, то это прежде всего приводит к изменению взаимодействия хелата с растворителем (разд. 1.5.1). Введение «утяжеляющих» групп, например за-

мена купферона, фенильного производного, на неокупферон, нафталиновое производное (стр. 76), или оксина на дибром- или дииодоксин, используется для повышения веса осадка («эффект утяжеления») при гравиметрических определениях (разд. 1.5.4). Введение заместителей такого типа не преследует изменение устойчивости хелатов данных катионов, хотя, как правило, это имеет место. То же можно сказать о введении хромофорных групп, не принимающих непосредственного участия в образовании хелата при синтезе фотометрических реагентов.

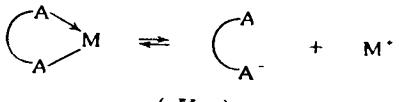
Введение заместителей в молекулу хелатообразующего реагента специально для изменения устойчивости хелата должно влиять на координационную способность по крайней мере одного донорного атома следующим образом: изменением *основности* (изменение pK_a хелатообразующего реагента) или *стереохимической характеристики* реагента в целом.

1.4.8.1. ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОСТИ ДОНОРНЫХ АТОМОВ

Рассмотрим сначала хелатообразующие реагенты, содержащие способный к диссоциации протон (ниже мы будем называть такие реагенты «хелатами протона», «протонными хелатами»). Образование связей протона и металла с донорными атомами в значительной мере определяется одними и теми же силами. Поэтому можно предположить, что между величинами pK_a и pK_{ML} (логарифмы констант устойчивости хелатов протона и металла) должна быть линейная зависимость, если исключить из рассмотрения структурные особенности и большее число донорных атомов в хелате металла.



(pK_a)



(pK_{ML})

На связь между основностью реагента и устойчивостью хелата первым указал Кальвин [379, 1345]. Определенные им величины констант устойчивости сопоставлены в табл. 17. В последней колонке таблицы приведены отношения $p\overline{K}_{CuL_2}/pK_a$. Эти величины должны быть постоянными, если между константами существует строгая линейная зависимость, что в общем выполняется. Это отношение для различных типов хелатообразующих реагентов различается, поэтому можно сравнивать между собой хелатообразующие реагенты только с одинаковым хелатным циклом. Но даже ацетоуксусный эфир с группой O—CH_3 и одной карбонильной группой и метилбензоилацетон с метильной группой и мостиковым атомом углерода между обеими карбонильными группами принадлежат уже к разным группам реагентов; первый — из-за возможного резонансного эффекта, второй — из-за пространственных препятствий, обусловленных метильной группой. Для производных салицилового альдегида значения pK_a и pK_{ML_2} возрастают приблизительно синхронно с уменьшением электрофильного (электроноакцепторного) и увеличением нуклеофильного (электронодонорного) влияния заместителей. Отклонения обусловлены положением заместителей в кольце.

Таблица 17

Константы диссоциации некоторых производных салицилового альдегида и β-дикетонов (производные ацетона) и константы устойчивости соответствующих хелатов меди (S — салицилальдегид, A — ацетон)

Реагент	pK_a	$p\overline{K}_{CuL_2}$	pK_{CuL_2}/pK_a
5-Нитро-S	5,9	8,8	1,49
3-Нитро-S	6,0	8,2	1,37
4-Нитро-S	7,4	9,2	1,24
3-Хлор-S	7,8	10,6	1,36
3-Фтор-S	7,8	11,4	1,46
5-Хлор-S	8,6	10,4	1,21
3-Метокси-S	9,2	13,2	1,43
4-Метокси-S	9,3	13,8	1,48
3-Этокси-S	9,4	14,2	1,58
Салицилальдегид	9,5	13,0	1,37
3-*н*-Пропил-S	9,6	14,2	1,48
5-Метил-S	9,7	13,4	1,38
4,6-Диметил-S	10,4	14,4	1,39
			Среднее значение 1,40
Трифторацетил-A	6,7	12,2	1,82
Фуроил-A	9,3	16,8	1,81
Ацетил-A	9,7	17,0	1,79
Бензоил-A	9,8	18,0	1,84
Ацетоуксусный эфир	11,2	14,2	1,27
Метилбензоил-A	11,8	14,6	1,24

Например, при введении метильной группы благодаря электронодонорному влиянию возрастает отрицательный заряд и донорная способность атома. Влияние электрофильных групп, например $—NO_2$, приводит к снижению электронной плотности на донорном атоме и ослаблению его донорных свойств. Ковалентная связь с металлом становится тем более прочной, чем с большей легкостью может предоставить донорный атом электронную пару для образования связи и чем основнее этот атом.

Справедливо также следующее общее правило: *введение нуклеофильных заместителей повышает,* а *введение электрофильных — снижает устойчивость хелатов металлов.* Этот эффект должен проявляться особенно четко, если заместители связаны непосредственно с донорным атомом. Это возможно прежде всего для донорного атома азота. Бьеррум [232, 1345] сравнил константы устойчивости комплексов серебра с монодентатными аминами в качестве лигандов (для которых справедливы те же закономерности, причем они более ярко выражены) с величинами pK_a аминов и нашел, что в этом случае также существует линейная зависимость. Даже гетероциклические амины располагаются в одном ряду с алифатическими. Некоторые данные приведены в табл. 18*. Для хелатов с соответствующими аминными лигандами в общем сохраняется та же последовательность, однако при образовании хелатов большее значение приобретают стерические эффекты.

Интересные сравнительные данные по константам диссоциации аналитически важных хелатообразующих реагентов и константам устойчивости образованных ими хелатов получены Шварценбахом [1923, 1929].

* В таблице приведены новые данные для величин pK_a аминов и аммониевых ионов; значения $p\overline{K}_{AgL_2}$ определены Бьеррумом.

Таблица 18

Константы диссоциации протонированных аминов и константы устойчивости образуемых ими комплексов серебра AgL_2

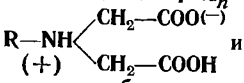
Амин	pK_a	pK_{AgL_2}	pK_{AgL_2}/pK_a
Первичные амины			
п-Нитроанилин	2,0	0,8	0,4
м-Нитроанилин	2,5	0,85	0,34
2-Нафтиламин	4,11	1,62	0,39
Анилин	4,58	1,59	0,35
Бензиламин	9,47	3,57	0,38
Изобутиламин	10,49	3,62	0,35
н-Бутиламин	10,61	3,74	0,35
Метиламин	10,64	3,34	0,31
2-Пропиламин	10,72	3,17	0,30
Этиламин	10,75	3,65	0,34
Гетероциклические амины			
Хинолин	4,80	1,84	0,38
Пиридин	5,23	2,08	0,40
4-Метилпиридин	6,00	2,35	0,39
2-Метилпиридин	6,48	2,34	0,36
2,4-Диметилпиридин	6,99	2,59	0,37

Эти данные позволяют сделать выводы о влиянии числа и размеров хелатных циклов на устойчивость комплексов. В табл. 19 сопоставлены логарифмы последних констант диссоциации (pK_{a_n}) аминодиуксусных кислот с константами устойчивости соответствующих хелатов Ca^{2+} (pK_{CaL}). И в данном случае обнаруживается линейная зависимость между pK_{a_n} и pK_{CaL}, однако отношения этих величин, которые характеризуют относительную устойчивость хелатов Ca^{2+} и хелатов протона, четко разделяются на три группы. Наименьшее отношение pK_{CaL}/pK_a имеют те хелатообразующие реагенты, которые могут выступать в качестве тридентатных лигандов (группа «а»). Гораздо большая константа устойчивости хелата метиламиндиуксусной кислоты отражает сильное электронодонорное влияние метильной группы по сравнению с фенильной. Относительно высокая устойчивость (отношение pK_{CaL}/pK_a) хелатов метиламиндиуксусной кислоты объясняется также более слабым стерическим эффектом при комплексообразовании с этим реагентом. Сульфо- и карбоксильные группы в *мета-* и *пара*-положениях в анилиндиуксусных кислотах по стерическим соображениям не могут участвовать в хелатообразовании. Однако, очевидно, что введение этих групп влияет на хелатообразование, поскольку отношения величин pK хелата и реагента для незамещенной анилиндиуксусной кислоты намного меньше и выпадает из общей зависимости.

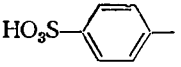
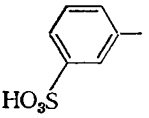
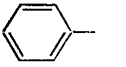
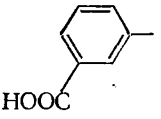
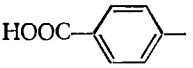
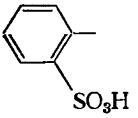
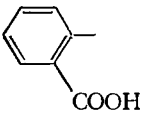
Значительно большие отношения величин pK обнаруживаются для 4-членных хелатообразующих реагентов, которые, однако, вновь разделяются на две подгруппы. В группу «б» с относительно меньшей устойчивостью хелата металла по сравнению с хелатом протона попадают такие хелатообразующие реагенты, которые образуют два «алифатических» 5-членных хелатных цикла и один «алифатический» 6-членный хелатный цикл. Группа «в», для реагентов которой характерна наибольшая относительная устойчивость хелатов Ca^{2+}, включает два хелатообразующих реагента, которые наряду с двумя алифатическими 5-членными хелатными циклами образуют еще ароматический 6-член-

Таблица 19

Константы диссоциации pK_{a_n} производных аминодиуксусной кислоты



и константы устойчивости pK_{CaL} образуемых ими хелатов кальция

Реагент R	pK_{a_n}	pK_{CaL}	pK_{CaL}/pK_{a_n}
а) Тридентатный			
	4,54	0,95	0,21
	4,78	1,26	0,26
	5,0	0,6	0,12
	5,10	1,46	0,29
	5,20	1,3	0,25
H_3C—	9,65	3,75	0,39
б) Тетрадентатный			
HO_3S—CH_2—CH_2—	8,2	4,15	0,51
HOOC—CH_2—CH_2—	9,66	5,04	0,52
H_2O_3P—CH_2—CH_2—	10,46	5,44	0,52
в) Тетрадентатный			
	6,3	4,6	0,73
	7,75	5,06	0,65
HOOC—CH_2—	9,73	6,41	0,66

ный цикл. К этой же группе, очевидно, относится нитрилотриуксусная кислота с тремя алифатическими 5-членными хелатными циклами. 6-Членное хелатное кольцо с одной двойной связью обусловливает такую же устойчивость хелата, как 5-членное кольцо без двойной связи, в то время как 6-членный хелатный цикл без двойной связи менее устойчив (стр. 72). Сравнение хелатообразующих реагентов групп «б» и «в» также показывает, что в случае Ca (соответственно Sr и Ba) сульфоновые и фосфоновые кислотные группы выступают в качестве ли-

гандов, что уже было отмечено для сульфоно-, фосфоно- и арсеназопроизводных.

Для хелатообразующих реагентов с различной основностью, которая обусловлена только введением заместителей в хелатный лиганд, наблюдается сдвиг области существования хелатов высокозаряженных катионов в область меньших значений pH при увеличении основности донорного атома. Хелаты 5- и 5,7-галоген-8-оксихинолинов позволяют осаждать и экстрагировать металлы при меньших значениях pH по сравнению с незамещенными оксинами. Здесь проявляется особенность хелатообразования металлов, которая до сих пор еще не обсуждалась. В хелатах металлов в противоположность хелатам протона в хелатообразовании принимают участие несколько лигандов. Поэтому концентрация лиганда $[L^-]$ входит в полную константу устойчивости с бо́льшим показателем степени

$$\overline{K}_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{[M^{n+}]\,[L^-]^n},$$

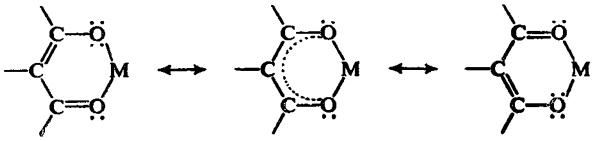
чем в случае хелата протона ($n=1$).

В растворах с одинаковыми pH и концентрацией хелатных реагентов реальная концентрация лиганда $[L^-]$ выше в случае более кислого хелатообразующего реагента благодаря его более полной диссоциации. Поэтому, несмотря на меньшую полную константу устойчивости, концентрация хелата на основе закона действующих масс будет больше, чем в случае менее кислого хелатообразующего реагента. Этот эффект будет тем сильнее, чем больше значение n. Поэтому при использовании более кислых хелатных реагентов, несмотря на общее снижение устойчивости хелатов, области осаждения и экстракции ионов с различающимися зарядами больше раздвигаются друг от друга и удается подобрать лучшие условия разделения. Исходя из этого принципа, было синтезировано большое число новых реагентов введением электрофильных заместителей в исходный хелатообразующий реагент, например Cl, Br, I (в оксин), F (в ацетилацетон), Cl, NO_2 (в азокрасители) и т. д.

К такому же эффекту приводит и изменение донорного атома реагента. Так, кислотность реагентов возрастает в ряду: 8-окси-, 8-меркапто-, 8-селенохинолин; в этом же ряду область осаждения и экстракции хелатов сдвигается в кислую область для сравниваемых катионов.

1.4.8.2. ВЛИЯНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ И МЕЗОМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ

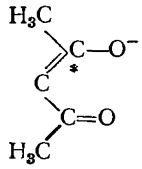
С точки зрения квантовой механики молекулярная структура реагентов в стационарном состоянии может быть представлена рядом «стоячих» волн. При сближении двух таких волновых систем образуется новая. Если при этом частота образующейся системы меньше первоначальной, то система стабилизируется. Именно этим *резонансным эффектом* объясняется сила химической связи. Приближенные расчеты энергии связи на основе резонансных представлений и с использованием общих представлений о мезомерии выполнены Полингом и Вейландом [1605, 2353]. При выборе волновых функций использовали наглядные граничные структурные формулы. В методе валентных связей (схем) *резонанс* можно определить следующим образом: *если какое-либо соединение представить в виде нескольких мезомерных граничных структур без большого изменения длин связей и без изменения числа неспаренных электронов, то его реальная структура будет соответствовать промежуточному состоянию, которое является более стабильным по сравнению с граничными структурами.* Это можно наглядно показать на примере следующих формул какого-либо 6-членного хелатного цикла для O,O-реагента (например, ацетилацетона):



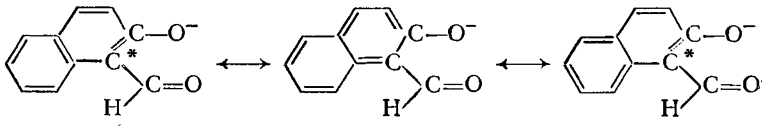
Мезомерия — непрерывное перераспределение электронов в результате таутомерного сдвига электронных пар; этот процесс имеет место только для молекул с кратными связями. Понятие «резонанс» в методе валентных связей соответствует понятию «делокализация электронов» в методе молекулярных орбиталей. Хотя метод молекулярных орбиталей и теория поля лигандов дают лучшее качественное описание химической связи, далее в этой книге будет использоваться метод валентных связей из-за его большей наглядности. При помощи резонанса можно объяснить описанное в предыдущем разделе поведение хелатов различных групп (отношение pK_{ML_n}/pK_a, табл. 17, 18, 19) с одинаковым расположением донорных атомов. Приведенная выше схема мезомерных структур справедлива как для хелатов ацетилацетона (I), так и для салицилальдегидов (III), которые принадлежат к различным группам (стр. 112). Эта схема справедлива также для 2-окси-1-нафтальдегида (II) ($pK_a=8{,}4$; $p\bar{K}_{CuL_2}=14{,}0$; $p\bar{K}_{CuL_2}/pK_a=1{,}67$) и 2-окси-3-нафтальдегида (IV) ($pK_a=9{,}9$; $p\bar{K}_{CuL_2}=11{,}6$; $p\bar{K}_{CuL_2}/pK_a=1{,}17$), которые, если исходить из соответствующих значений отношений pK, не принадлежат ни к одной из групп и сами не образуют отдельной группы (табл. 17).

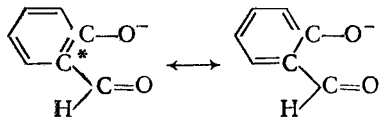
Для структурных формул соединений (I—IV) по Полингу [1605] и Кальвину [293, 1345] двойные связи C=C, обозначенные значком «*», имеют особое значение. Такая двойная связь в ацетилацетоне не может участвовать в сопряжении с другой системой, поэтому по Полингу и Кальвину кратность связи равна двум. Однако в трех других соединениях эта связь находится в резонансном взаимодействии с двойными связями бензольного или нафталинового колец («перекрестный резонанс»). Если не учитывать возможную мезомерию хелата, то для соединения II можно написать три граничные структуры, но только в двух из них имеется двойная связь, обозначенная звездочкой, поэтому этой связи можно приписать кратность, равную $1^2/_3$, если в качестве первого приближения принять, что граничные структуры равновероятны. В соединениях III и IV кратность связи равна $1^1/_2$ и $1^1/_3$ соответственно. Если учесть мезомерные формы хелата, эти величины будут еще меньше. В этой же последовательности снижается устойчивость соответствующих хелатов меди. Правда, такой подход нельзя непосредственно использовать для оценки констант устойчивости хелатов, образованных производными обсуждаемых реагентов (табл. 17), но он справедлив при обсуждении отношения констант устойчивости хелата металла и протона (pK-отношения).

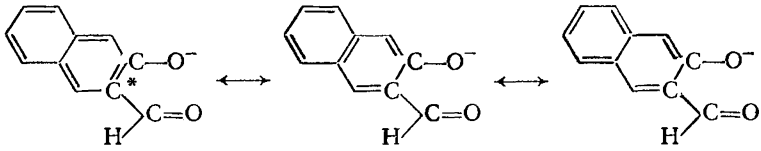
I.



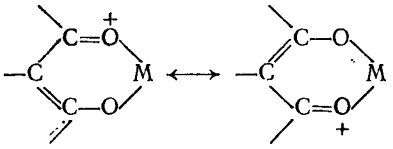
II.



III. 

IV. 

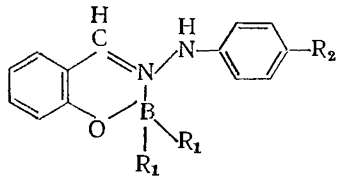
Протон в межмолекулярной связи нельзя сравнивать с ионом металла в хелатной связи, так как на основе сравнения pK-отношений нельзя объяснить различия в поведении металлов разных групп. Другими словами, понятие «мезомерия хелата» в случаях протона и иона меди применимо отнюдь не в равной мере, поэтому понятие «хелат протона» можно использовать только с большими ограничениями. Для объяснения этого отклонения Кальвин [379] предложил две гипотезы: изменение формального заряда на атоме кислорода (что должно привести к повышению резонансного вклада в энергию образования хелата) или образование двойной связи с металлом. Вторая гипотеза с необходимостью приводит к предположению о появлении отрицательного заряда на ионе металла [98], что приемлемо в рамках простой наглядной теории:



Приведенные примеры в первом приближении можно обобщить следующим образом: *устойчивость хелатов близкой структуры с двойными связями в кольце тем меньше, чем в большей степени эти двойные связи участвуют в других резонансных структурах.*

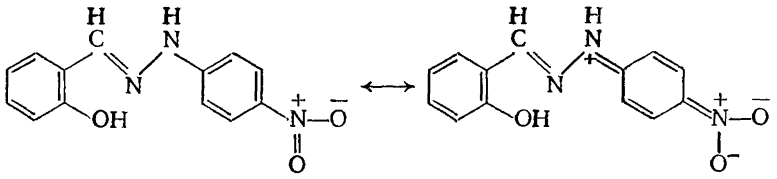
Для некоторых кетонов хелаты вообще не будут образовываться, если хелатообразующий реагент может находиться в других мезомерных формах, стабилизированных благодаря резонансу.

Например, салицилальдегид, фенилгидразин и дифенилборная кислота образуют очень устойчивый *хелат дифенилбора с салицилальдегидфенилгидразоном* ($R_1=C_6H_5$, $R_2=H$), который относится к азометиновым хелатам.

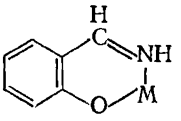


Однако соответствующий *п-нитрофенилгидразон* ($R_2=NO_2$) не образует хелата с борной кислотой [2133]. В этом случае молекула с разветвленной системой сопряженных двойных связей стабилизируется за счет энергии резонанса настолько, что свободный гидразон в противоположность хелату бора оказывается энергетически более выгодным. Это объясняется тем, что электрофильная группа NO_2 (стр. 113 и сл.) оттягивает электроны атома азота, участвующего в хелатообразовании,

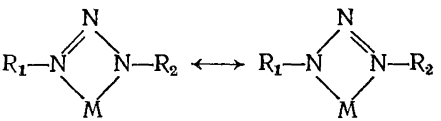
настолько, что его основность сильно снижается и хелат не образуется.



И наоборот, благодаря резонансу двойных связей хелатных циклов можно стабилизировать в виде хелатов соединения, которые не существуют в свободном состоянии. Например, в аммиачных растворах салицилальдегид образует соединения с Cu, Ni, Zn [1632], а в спиртовых растворах — с дифенилборной кислотой [$M{=}B(C_6H_5)_2$] [1891]. В обоих случаях образуются хелаты не известного в свободном состоянии *салицилальдимина.*



Хиноидная форма *куркумина* (стр. 147), которая существует только в сильнокислых растворах, стабилизируется благодаря образованию хелата с борной кислотой и остается устойчивой в нейтральных растворах. Существование необычных 4-членных хелатных циклов в комплексах *триазинов* [562, 565] также следует объяснять резонансной стабилизацией, как и исключительно высокую устойчивость фталоцианиновых и порфириновых хелатов.

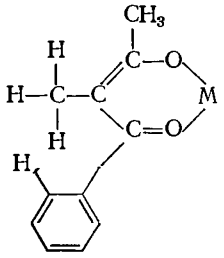


1.4.8.3. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ

Координационная способность донорных атомов снижается благодаря расположению в непосредственной близости к ним объемистых групп (пространственные затруднения). Это может привести к снижению устойчивости комплексов или даже к тому, что комплексы вовсе не будут образовываться. Определенное расположение донорных атомов по отношению друг к другу и введение объемистых заместителей в большем удалении от донорных атомов может препятствовать также реализации оптимальной для данного металла координации. Если, несмотря на это, образуется хелат, то говорят о «вынужденной координации»; в этом случае устойчивость комплекса ниже по сравнению с незамещенными реагентами.

Даже кажущиеся незначительными стерические эффекты могут привести к резкому снижению устойчивости комплексов. Данные табл. 17

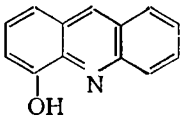
показывают, что *хелат меди с метилбензоилацетоном* (2-бензоилбутаноном-3) менее устойчив, чем хелат с бензоилацетоном, несмотря на то что нуклеофильный эффект метильной группы должен приводить к более высокой основности донорных атомов и повышению устойчивости комплекса. Пространственные затруднения между атомом водорода H метильной группы и протоном расположенной в *о*-положении фенильной группы приводит к незначительному искажению структуры, что уменьшает энергию резонансного взаимодействия. Этот эффект не компенсируется электронодонорными свойствами метильной группы.



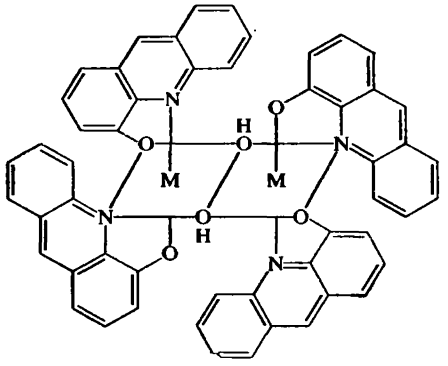
Более важны для аналитической химии пространственные препятствия, которые полностью исключают реакции некоторых катионов. Многочисленные примеры приводились в предыдущих разделах и будут приведены в практической части книги.

Наиболее известный пример таких реагентов — *2-замещенные производные 8-оксихинолина,* которые не образуют труднорастворимых хелатов Al^{3+} состава 1 : 3 [955, 1388, 1389] и используются для определения требующих тетраэдрической координации двухзарядных катионов металлов Be и Zn в присутствии Al. Даже небольшая метильная группа в *2-метил-8-оксихинолине (хинальдине)* препятствует образованию октаэдрических комплексов с небольшим ионом Al^{3+} (ионный радиус 0,50 Å), но не мешает образованию таких комплексов с ионами Me^{3+} большего размера, например с Bi. Несколько неожиданно, что уже ионы немного большего размера, например Ga^{3+}, а также Fe^{3+}, Cr^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} и Bi^{3+}, образуют хорошо охарактеризованные хелаты состава 1 : 3. Вероятно, важную роль играет также то, что Ga^{3+} и другие перечисленные выше ионы Me^{3+} являются более «мягкими» кислотами по сравнению с ионом Al^{3+} и поэтому образуют более прочные ковалентные связи.

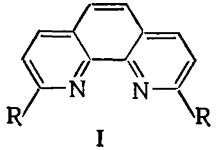
Образованию тетраэдрических комплексов не мешают даже заместители бóльшего объема, например в *2-фенилоксине или 1-оксиакридине.* Акридин образует хелаты состава 1 : 2 как с двух-, так и трехзарядными катионами металлов.



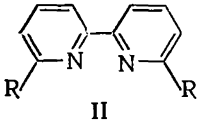
Однако только хелаты с двухзарядными ионами представляют собой нормально тетраэдрические внутрикомплексные соединения. Хелаты состава 1 : 2, образованные трехзарядными катионами, содержат дополнительные монодентатные лиганды; в условиях осаждения такими лигандами в основном являются OH-ионы. Как правило, образуются двухъядерные «диольные» комплексы, так что сохраняется характерное для этих металлов октаэдрическое окружение.



Другим важным примером стерического влияния заместителей служит полное подавление комплексообразования иона Fe^{2+} с *купроинами*. Хорошо известно, что катион Fe^{2+} образует катионные красные хелаты состава 1 : 3 с соединениями, которые содержат *о,о′-фенантролиновые* (I) или *α,α′-дипиридильные* (II) *группировки* [*ферроины*, R=H]. Введение индифферентных групп R в соседние с атомами азота положения (купроины) или полностью подавляет образование халатов, или с этими реагентами образуются только хелаты состава 1 : 2, так же как и в случае акридина [344, 2012]. Эти комплексы значительно менее устойчивы по сравнению с комплексами незамещенных хелатообразующих реагентов. Однако с ионами Cu^{1+} образуются очень устойчивые тетраэдрические хелаты, что позволяет проводить специфическое определение меди. Введение заместителей мешает также образованию плоских квадратных комплексов. Именно поэтому медь(II), для которой характерно образование бипирамидальных комплексов типа (4+2) с четырьмя лигандами в плоскости, расположенными ближе двух аксиальных лигандов, не образует устойчивых хелатов с купроином.



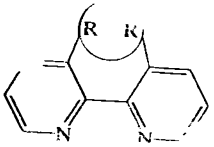
I



II

Реагенты группы ферроина и купроина образуют устойчивые, интенсивно окрашенные и растворимые в воде хелаты с металлами определенной валентности Fe, Cu (и Ru), поэтому эти хелаты в основном используются как окислительно-восстановительные индикаторы (разд. 1.8), окислительно-восстановительные потенциалы и устойчивость которых можно изменять в широких пределах введением электрофильных или нуклеофильных заместителей.

Интересно отметить, что хелатообразование Fe^{2+} с производными дипиридила устраняется введением заместителей не только в положения 6,6′, но и в 3,3′ ($R=CH_3$) [376]. Введение заместителей в 3,3′-положения нарушает плоскостную конфигурацию лигандов и вместе с этим — резонансную стабилизацию хелатного цикла.



Примеры «вынужденной конфигурации» обсуждались в разд. 1.4.7 (табл. 15); линейный триэтилентетрамин (trien) образует с Cu^{2+} более

устойчивый хелат, чем разветвленный tren. В первом случае возможна наиболее благоприятная для Cu^{2+} плоская квадратная конфигурация, второй амин требует не характерной для Cu^{2+} тетраэдрической структуры комплекса. В случае же Zn^{2+} предпочтительной оказывается тетраэдрическая конфигурация и положение изменяется на обратное. К хелатам с вынужденной конфигурацией относятся также фталоцианиновые и порфириновые хелаты бериллия. Стереохимия этих лигандов требует плоской квадратной конфигурации, в то время как для бериллия характерна тетраэдрическая конфигурация.

Влияние пространственных затруднений характерно не только при образовании хелатов, но наблюдается также в реакциях комплексообразования с монодентатными лигандами. Например, иодиды, роданиды и нитраты Cd, Co, Th и U значительно лучше экстрагируются циклогексаноном или 4-метилциклогексаноном, чем соответствующими 2-замещенными производными [2053]. В этих системах экстрагируемые соединения содержат определенное число сольватных молекул в качестве монодентатных лигандов. Введение же заместителей в непосредственной близости от карбонильного кислорода снижает координационную способность производных циклогексанона.

1.5. РАСТВОРИМОСТЬ ХЕЛАТОВ

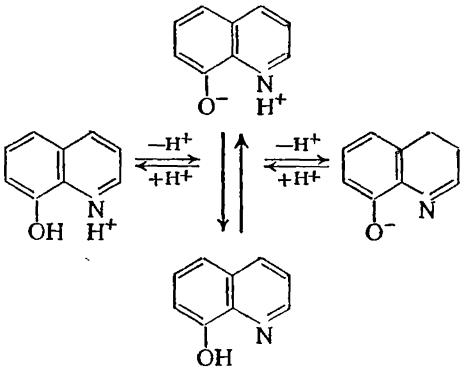
Растворимость хелатов в полярных или неполярных растворителях можно изменять в очень широких пределах введением гидрофильных или гидрофобных (соответственно органофильных групп) в хелатообразующий реагент благодаря изменению типа и заряда как катиона, так и лигандов, координации, синергетическому эффекту и образованию ионных пар. Выбрав соответствующие хелатные лиганды, можно перевести катионы в труднорастворимые соединения и, наоборот, труднорастворимые соли и гидроокиси металлов растворить или удержать в растворе. На основе хелатообразующих реагентов с одинаковой активной группой и одинаковыми донорными атомами можно путем введения соответствующих заместителей синтезировать реагенты, которые с одним и тем же катионом будут образовывать растворимые или нерастворимые, экстрагируемые или неэкстрагируемые, экстрагируемые непосредственно или благодаря образованию ионных ассоциатов хелаты. Строгие закономерности из-за большого числа влияющих факторов сформулировать трудно, однако существует ряд правил, которые позволяют сделать по крайней мере ориентировочные предсказания. Растворимость веществ определяют *энергия кристаллической решетки и энергия сольватации*. Первую величину можно оценить только приближенно, однако для хелатов близкой структуры порядок величин совпадает. Приблизительное значение энергии сольватации определить довольно легко. Ее величина зависит от химического подобия хелатов и растворителей, заряда, поляризуемости и т. д., а при сравнимой энергии сольватации — от размера молекулы.

1.5.1. ГИДРОФИЛЬНЫЕ И ГИДРОФОБНЫЕ ГРУППЫ

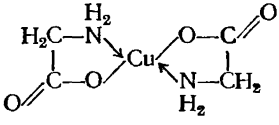
К сильногидрофильным группам относятся *заряженные группы*, такие, как $—SO_3^-$, $—PO_3^{2-}$, $—AsO^{2-}$, $—COO^-$. Чтобы хелат стал растворимым, особенно часто вводят сульфогруппу. Так, если хелат кобальта *с 1-нитрозонафтолом-2* плохо растворим в воде, то хелат, образуемый 3,6-дисульфокислотой этого же хелатообразующего реагента (*нитрозо-R-солью*), легко растворим (стр. 318). То же справедливо по

отношению к хелатам 8-оксихинолина, растворимым в воде хелатам *5-сульфо-8-оксихинолина* и ко многим другим. Гидрофильное влияние карбоксильной группы в алифатических оксикарбоновых кислотах, например винной, используется для того, чтобы удерживать в растворе плохо растворимые гидроокиси.

Гидрофильными являются также все *полярные* группы, такие, как —OH, —NH_2, т. е. группы со свободной парой электронов, которые могут ориентировать протоны и молекулы воды. Большинство таких групп, например фенольная OH-группа, в щелочных растворах диссоциируют, а в кислых — могут присоединять протон; последнее особенно характерно для аминов. В том и другом случае растворимость в воде повышается из-за появления отрицательного или положительного заряда. Зависимость экстракции 8-оксихинолина от pH (рис. 4) отражает следующие равновесия:



Повышение заряда приводит к снижению растворимости в органических растворителях. Хелатообразующими группами в реагентах являются гидрофильные группы. При образовании хелатов эти группы благодаря образованию связей с металлами насыщаются. Если после этого у реагента не остается больше заряженных и гидрофильных групп, то можно ожидать, что образующийся при этом хелат будет хуже растворим в воде по сравнению с хелатным лигандом. Но будет ли образующийся хелат действительно плохо растворим в воде, зависит от того, будет ли внешняя органическая часть хелата достаточно велика и *гидрофобна,* чтобы предотвратить сольватацию молекулами воды. Это имеет место при образовании соединений трехзарядными центральными атомами M^{3+} с тремя молекулами 1-нитрозонафтола-2 или 8-оксихинолина. Однако, если объем органической части хелатного лиганда небольшой, этого не происходит. Так, нейтральные хелаты аминокарбоновых кислот, например комплекс меди с гликолевой кислотой, несмотря на нейтрализацию заряда катиона меди и на то, что свободная пара электронов азота участвует в образовании связи, довольно хорошо растворим. Это объясняется тем, что хелат, помимо небольших гидрофобных CH_2-групп, содержит доступные *гидрофильные группы.* Для



того чтобы хелат был достаточно плохо растворим в воде, необходимо, чтобы гидрофобные группы, в роли которых выступают все алифатические и ароматические группы, были достаточно объемистыми и могли бы блокировать свободные гидрофильные группы (разд. 1.5.2).

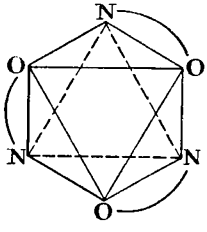
Увеличение размера гидрофобных групп до определенного предела (разд. 1.5.4) приводит к увеличению растворимости в неполярных органических растворителях, поэтому такие группы называют «органофильными». Хелаты с периферийными гидрофильными группами сольватируются полярными органическими растворителями, спиртами, кетонами, простыми и сложными эфирами и хорошо растворяются в этих растворителях. Так, довольно гидрофильные гетерополикислоты (разд. 1.3.10) растворимы только в полярных растворителях или в смесях полярных и неполярных растворителей. Хелаты, которые имеют небольшую «остаточную гидрофильность», например, благодаря неполному экранированию активной группировки, как правило, лучше растворяются в органических растворителях с небольшим дипольным моментом, таких, как $CHCl_3$, по сравнению с полностью неполярными растворителями, например CCl_4. И, наоборот, добавление полярных растворителей, таких, как спирты и кетоны, к водным растворам может привести к растворению даже очень плохо растворимых хелатов или по крайней мере к стабилизации коллоидных растворов (окрашенные золи, см. также разд. 1,3,9).

Изложенные правила являются, естественно, очень приближенными, так как имеют значение размер молекул и специфическое обменное взаимодействие между хелатом и растворителем. Однако эти правила позволяют оценивать принципиальную возможность экстракции (разд. 1.5.6) и установить выбор растворителя.

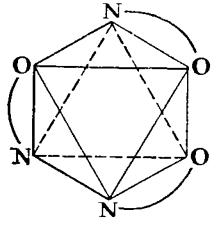
1.5.2. РАСТВОРИМОСТЬ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Внутрикомплексными соединениями (разд. 1.3.3) называют соединения, в которых заряды полностью нейтрализованы. Если эти соединения имеют достаточно объемистые гидрофобные группы, то они плохо растворимы в воде и хорошо — в органических растворителях. Это справедливо при отсутствии гидрофильных групп. Это же правило выполняется также для нейтральных комплексов с монодентатными лигандами, таких, как $[CoCl_3Py_3]$.

Однако в зависимости от типа координации лигандов энергия сольватации соединений может существенно различаться. Многие 8-оксихинолинаты трехзарядных катионов металлов при охлаждении осаждаются в виде моногидратов, например $BiOx_3 \cdot H_2O$. Для инертного оксихинолината хрома(III) показано [2222], что такие гидраты, в которых молекулы воды могут быть заменены также молекулами спирта, аммиака или аминов, образует только *цис*-форма, в которой три атома кислорода занимают вершины углов одного «октаэдрического» треугольника. Напротив, *транс*-форма не сольватируется. Ниже на модели молекулы *цис*-форма показана со стороны «кислородной» поверхности. Эта поверхность не экранируется, и атомы кислорода полностью сольватируются. Соединения, две изомерные формы которых гидратируются в разной степени, неоднократно описывались, например изомеры *трис-(2-ок-*



цис



транс

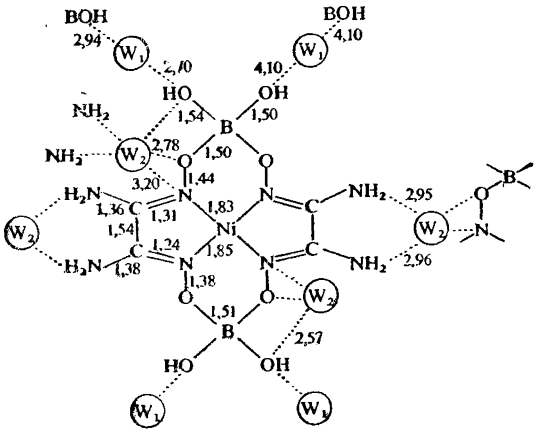
сиазобензол)кобальта(III) [826] или уже давно известный *трис-(глицинато)кобальт(III)* [1225]. Растворимость *цис-* и *транс*-форм таких хелатов в негидратированном состоянии в неполярных растворителях различается и, как и следовало ожидать, растворимость *транс*-формы выше [98]. При образовании хелата, как правило, сначала образуется *цис-форма.* В случае инертного $CrOx_3$ *цис*-форма переходит в *транс*-форму с заметной скоростью лишь при температуре выше 200 °С [2222]. Различные степень сольватации и растворимость изомерных форм могут обуславливать многие явления, которые при экстракции, например, проявляются в том, что *оксихинолинаты трехвалентных металлов* экстрагируются хлороформом значительно лучше, чем четыреххлористым углеродом. Этим объясняется также улучшение экстракции при введении в экстракционную систему спиртов и аминов, однако синергетический эффект в данном случае слабее, чем для оксихинолинатов двухвалентных металлов. *Оксихинолинаты двухвалентных металлов,* которые экстрагируются с присоединением дополнительных молекул оксина в виде $H[MOx_3]$ или $MOx_2(HOx)$, вероятно, представляют собой октаэдрические *цис*-комплексы. В присутствии аминов более стабильны ионные ассоциаты (стр. 23), поэтому $RNH_3[Co^{III}Ox_3]$ (стр. 78) в фазе хлороформа не изменяется, в то время как $H[Co^{III}Ox_3]$ медленно окисляется до $Co^{III}Ox_3$.

Повышение *энергии кристаллической решетки* проявляется во многих случаях. Например, *бис-(диметилглиоксимато)никель* (стр. 107) хотя является внутрикомплексным соединением, имеет еще гидрофильные атомы кислорода оксимных групп, которые связаны мостиковыми водородными связями. Несмотря на это, соединение очень плохо растворимо в воде. По крайней мере частично это объясняется наличием слабых связей Ni—Ni в кристалле. Длина связи Ni—Ni 3,245 Å, ее энергия по термохимическим оценкам составляет 9 ккал/моль [1821]. В кристалле молекулы расположены так, что гидрофильные группы экранируются CH_3-группами. Плоские молекулы лежат точно одна под другой, но сдвинуты на 90°. Гидрофильные группы $O—H\cdots O$ обусловливают довольно высокую растворимость хелатов в неполярных растворителях. Однако если протоны мостиковой водородной связи заменить на группы $B(C_6H_5)_2^+$, то по стерическим причинам связи Ni—Ni разрываются и гидрофильные группы экранируются. Поэтому хелат *бис-*(диметилглиоксиматодифенилбор)никеля плохо растворим даже в сильнощелочных растворах, в неполярных растворителях он растворяется хорошо.

Для хелатов с высокой энергией *кристаллической решетки* взаимодействие с полярными лигандами небольшого размера, такими, как H_2O, OH, NH_2, приводит к образованию внутримолекулярных мостиковых водородных связей, что может в свою очередь привести к снижению растворимости. Это характерно для *тетрагидрата бис-(оксалендиамиддиоксиматодиоксобор)никеля* [2251]. Две молекулы гидратной воды (W_1) образуют связи с расположенной выше группой BOH второй молекулы хелата, две другие молекулы (W_2) располагаются перпендикулярно к группам N—O борсодержащего кольца и образуют дополнительные связи с группами NH_2 хелата, расположенного в следующей плоскости (на схеме расстояния приведены в ангстремах, стр. 126).

Внутрикомплексные соединения, в которых не все координационные места металла заняты активными группами хелатообразующего реагента, для заполнения координационной сферы образуют связи с полярными молекулами растворителя. Типичным примером служат октаэдрические оксихинолинаты двухзарядных металлов, которые осаждаются из

водных растворов в виде дигидратов $[MOx_2(H_2O)_2]$ с координационно связанной водой (стр. 78). Очевидно, что из-за экранирующего влияния объемистых гидрофобных заместителей наличие гидратной воды в молекуле хелата недостаточно для того, чтобы хелат стал растворимым в воде.



Хелаты с акволигандами, например, $[M^{II}Ox_2(H_2O)_2]$, $[M^{II}(ГБОА)(H_2O)_2]$ (стр. 29) и многие другие, из-за наличия полярных групп плохо растворимы и в неполярных растворителях. Если же акволиганды заменить на полярные органические растворители, спирты, амины, триалкилфосфаты, фосфиноксиды и т. п., то вследствие экранирования дополнительными гидрофобными группами растворимость хелатов в воде становится еще меньше, а растворимость в неполярных растворителях, наоборот, улучшается. Это явление лежит в основе всех синергетических эффектов (разд. 1.3.7) при экстракции (разд. 1.5.6).

1.5.3. ЗАРЯЖЕННЫЕ ХЕЛАТЫ И ИОННЫЕ АССОЦИАТЫ

Соединения, образованные ионами хелатов, в большинстве случаев растворимы в воде. Растворимость возрастает при увеличении заряда иона и снижается при увеличении его размера. Кроме того, необходимо учитывать число, тип и размер гидрофобных и гидрофильных групп хелата. Зависимость растворимости от заряда иона для однотипных ионов хорошо иллюстрируется на примере *гетерополикислот*, некоторые свойства которых напоминают хелаты. Растворимость кислот или соответствующих аммонийных солей в воде резко возрастает в ряду

$$[P(Mo_3O_{10})_4]^{3-} < [Si(Mo_3O_{10})_4]^{4-} < [P(Mo_3O_{10})_2(Mo_2VO_{10})_2]^{5-}.$$

В этом же направлении снижается экстрагируемость соединений полярными органическими растворителями в виде «ониевых ионных пар» [2396]. Растворимость в воде можно снизить, а экстрагируемость органическими растворителями повысить, используя для образования ионных ассоциатов катионы большого размера. Например, растворимость $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ и $(H_2Ox)_2H_2[Si(Mo_3O_{10})_4]$ (H_2Ox^+ = катион 8-оксихинолиния) приблизительно одинакова. Именно различие в заряде приводит к тому, что интенсивно окрашенный ионный ассоциат с катионом $[Fe(phen)_3]^{2+}$ значительно лучше экстрагируется, чем $[Fe(phen)_3]^{3+}$. Вообще если сравнивать экстракцию ионных ассоциатов приблизительно одинакового состава, но образованных ионами разного заряда, то, как правило, лучше экстрагируются ассоциаты, образованные ионами меньшего заряда.

Относительно небольшие высокозаряженные ионы хелатов, которые образуются, например, аминополикарбоновыми кислотами (ЭДТА, НТА и др.) и содержат полярные сольватированные группы, образуют хорошо растворимые в воде соли и практически не экстрагируются в виде ониевых ионных пар*. При увеличении гидрофобной части молекулы способность к образованию экстрагируемых ионных пар возрастает. Так, двух- и трехзарядные анионные хелаты, образуемые *ферроном (7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислотой)*, в противоположность хорошо растворимым в воде хелатам ЭДТА хорошо экстрагируются в присутствии аминов (стр. 24). Хелатные ионы очень большого размера с большей гидрофобной частью образуют, однако, и труднорастворимые в воде хелатные кислоты, ониевые ионные пары, основные хелаты или хелатные соли. Катионные хелаты, в которых расположение хелатных лигандов не мешает присоединению OH^- или других ионов небольшого размера, присоединяют такие ионы с образованием нейтральных комплексов. При этом часто образуются двухъядерные хелаты с двумя мостиковыми группами (OH^-, Cl^- и т. д.). К комплексам такого типа относятся акридиновые хелаты трехзарядных металлов или хелаты, образованные замещенными мочевинами с палладием (стр. 36).

1.5.4. ЭФФЕКТ УТЯЖЕЛЕНИЯ

Понятие «эффект утяжеления» было введено Файглем [623] для обозначения метода повышения чувствительности реакций осаждения введением тяжелых заместителей в хелат или ионный ассоциат. Это понятие включает два приема улучшения аналитических реакций.

а) В гравиметрическом анализе повышается «вес осадка» и благодаря этому уменьшается фактор пересчета.

б) Растворимость хелатов снижается, так как вследствие утяжеления реагента негидратированная гидрофобная часть молекулы увеличивается и(или) влияние гидратированной части молекулы в результате экранирования снижается. В этом смысле эффект утяжеления использовался Файглем в основном для повышения чувствительности качественных реакций.

Использование тяжелых органических катионов позволяет осаждать в виде ионных ассоциатов даже относительно простые неорганические комплексные анионы. Например, из разбавленной HNO_3 или H_2SO_4 (но не HCl!) осаждается труднорастворимый *нафтохинолинийтетраиодокадмий* $(N_nH)_2[CdI_4]$. Осаждение *додекамолибдатокремниевой кислоты* катионом хинолиния или 8-оксихинолиния $(H_2Ox)_2H_2[Si(Mo_3O_{10})_4]$ также основано на эффекте утяжеления. На более полное осаждение ионов металлов при помощи *5,7-дибром-8-оксихинолина* по сравнению с незамещенным реагентом указывал еще Берг [191]. Эффект утяжеления возрастает при переходе к *5-хлор-7-иодоксину*, хотя молекулярный вес 5,7-дибром- и 5-хлор-7-иодоксина практически одинаков. В этом случае, по-видимому, более значительное влияние оказывает экранирование полярной хелатной группой атома кислорода.

На примере галогенопроизводных оксина видно также, что эффект утяжеления сказывается и на растворимости в неполярных растворителях. Галогенопроизводные оксинатов значительно хуже растворимы в хлороформе и четыреххлористом углероде, чем нормальные оксинаты. Этот эффект наблюдается при утяжелении хелатообразующих реагентов

* В настоящее время показано, что хелаты ряда металлов с комплексонами, в том числе с ЭДТА, хорошо экстрагируются растворами высокомолекулярных аминов. См. например, *Irving H. M. N. H., Al-Jarrah R. H.*, Anal. chim. acta, **74**, 321 (1975). — *Прим. перев.*

введением ароматических заместителей. Например, неокупферонаты, образованные нитрозонафтилгидроксиламином, значительно хуже растворимы в хлороформе по сравнению с купферонатами, образованными нитрозофенилгидроксиламином. Повышение растворимости хелатов в неполярных растворителях при введении гидрофобных групп в результате как увеличения объема молекулы, так и изменения сольватационных свойств благодаря галогенированию имеет свои пределы. Уменьшение растворимости в водных растворах в результате утяжеления реагента часто (но не всегда) сопровождается повышением растворимости в неполярных растворителях.

1.5.5. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоидные растворы хелатов находят применение в аналитической химии в виде окрашенных золей (разд. 1.3.9) для фотометрических измерений. Растворимость коллоидных частиц в воде обусловлена в большинстве случаев образованием заряда на поверхности частицы благодаря сорбции ионов H^+ или OH^-. Растворимость отражает *лиофильность* или в данном случае — специальную *гидрофильность коллоидных частиц,* но может также частично основываться на сильной сольватации. Так, для всех *защитных коллоидов* характерно большое число гидрофильных OH^--групп. Кроме того, гидрофильные коллоиды часто несут дополнительный заряд. Коллоидные гидроокиси при pH ниже «изоэлектрической точки» (ИТ) благодаря сорбции H^+-ионов заряжаются положительно, а при pH выше ИТ благодаря сорбции OH^--ионов заряжаются отрицательно. Отрицательно заряженные гидроокиси сорбируют катионные красители. К этому типу соединений относится, вероятно, сорбционное соединение коллоидной гидроокиси магния с титановым желтым (стр. 330). Окрашенные золи, образованные коллоидной гидроокисью с полифеноловыми красителями, в результате сорбции фенолят-ионов могут образовывать положительно заряженные коллоидные частицы. В большинстве случаев (например, для Al-ализарина) сорбирующиеся полифенолы образуют хелатные циклы. Такие окрашенные золи, как правило, отрицательно заряжены и выделяются в осадок при добавлении кислоты в виде так называемых окрашенных лаков. Спектр анионов красителей в растворе очень близок спектру сорбированного или связанного в хелат аниона. Поэтому для фотометрического определения необходимо мягкое подкисление, так как в растворе ионы красителя переходят в недиссоциированную форму с другими спектральными характеристиками, в то время как оптические характеристики сорбированных ионов красителей, образующих на поверхности коллоидной частицы хелатные циклы, не изменяются. Для предотвращения флокуляции к раствору добавляют гидрофильный защитный коллоид (стр. 40). Часто нет необходимости добавлять защитный коллоид, если молекулы красителя содержат отрицательно заряженные группы (например, $-SO_3^-$ в ализарине S). Окрашенные золи, образованные полифенолами с большим числом OH^--групп, например хинализарином, менее склонны к флокуляции, поскольку такие золи образуются из очень гидрофильных коллоидов.

Многие труднорастворимые в воде хелаты (дитизонаты, дитиокарбаминаты и др.) можно использовать для фотометрического анализа в виде окрашенных золей. Для стабилизации золей используют спирт или ацетон. Действие этих растворителей основано на том, что их гидрофобная часть сорбируется на гидрофобном коллоидном хелате, в то время как гидрофильная часть направлена на внешнюю сторону и благодаря этому вся частица стабилизируется как гидрофильный коллоид. Добав-

ление больших количеств спирта или ацетона приводит также к повышению растворимости хелатов, поэтому, если концентрация хелатов не очень велика, в большинстве случаев образуются не коллоидные, а истинные растворы.

1.5.6. ЭКСТРАКЦИЯ

Нейтральные комплексы, внутрикомплексные соединения и ионные ассоциаты, не содержащие гидрофильных групп (или если таких групп немного), экстрагируются из водных растворов несмешивающими органическими растворителями. В настоящее время *экстракция* является одним из важнейших методов разделения в химии хелатов и комплексных соединений. Большое значение экстракция приобрела в сочетании с одновременным фотометрическим определением, т. е. в варианте *экстракционно-фотометрического метода определения.* Преимущество метода состоит в том, что, как правило, при экстракции в органическую фазу переходят только молекулярные нейтральные комплексы. Органическая фаза представляет собой раствор только одного соединения, наряду с большим избытком реагента, а не смесь большого числа промежуточных комплексов с различными оптическими характеристиками. Кроме того, экстракция позволяет сочетать отделение определяемого элемента от мешающих ионов, маскирующих реагентов и других окрашенных компонентов раствора с одновременным обогащением. Это очень быстрый метод отделения, которое может быть выполнено при помощи простой делительной воронки. Выигрыш во времени по сравнению с методами осаждения остается даже тогда, когда небольшие коэффициенты распределения требуют или использования многократной экстракции, или более сложной операции — многократной повторной экстракции и реэкстракции. Для большинства аналитических экстракционных методов разделения необходимо перемешивание фаз в течение 0,5—1 мин; редко приходится сталкиваться с необходимостью более длительного перемешивания, чем 2 мин. Для того чтобы улучшить разделение фаз, собрать взвешенные капли, используют *повторную экстракцию с* меньшим количеством органического растворителя. Этой операции можно избежать, если не отделять экстракт полностью, а разбавлять до точного объема, особенно когда точно отмеренную часть анализируемой фазы используют для измерения. О методах просушивания органической фазы перед фотометрическим определением см. стр. 261.

Экстракция индивидуальных соединений подчиняется закону распределения Нернста. В этом случае отношение концентраций в обоих фазах постоянно и равно отношению растворимостей. Экстрагируемость при постоянной температуре зависит от концентрации ионов водорода в водной фазе, концентрации реагента, заряда иона металла или комплексного иона при экстракции ионных ассоциатов, констант распределения хелатов и реагентов, а также констант диссоциации соответствующих соединений. Однако экстракция нейтральных хелатов, как это будет показано ниже, не зависит от концентрации ионов металлов в водной фазе, если можно предотвратить осаждение. Это преимущество имеет большое значение для отделения малых количеств металлов.

Для простоты будем считать, что хелатообразующий реагент HL образует с ионом металла M^{n+} нейтральный хелат ML_n и что оба соединения HL и ML_n растворимы в органической фазе. Тогда следует учитывать следующие равновесия:

Органическая фаза HL ⇓↑ HL ⇓↑ ML_n ⇓↑

Водная фаза $HL + H^+ \rightleftarrows H_2L^+$; $H^+ + L^- \rightleftarrows HL$; $M^{n+} + nL^- \rightleftarrows ML_n$

При экстракции ионных ассоциатов дополнительно реализуются равновесия:

Органическая фаза R $\quad\quad$ ML_n

$\downarrow\uparrow$ $\quad\quad$ $\downarrow\uparrow$

Водная фаза $R + H^+ \rightleftarrows HR^+$; $\quad ML_n + mL^- \rightleftarrows ML_{n+m}^{m-}$

Органическая фаза $ML_n + mHL + mR \rightleftarrows (HR)_m[ML_{n+m}]$

$\downarrow\uparrow$

Водная фаза $\quad ML_{n+m}^{m-} + mHR^+ + \rightleftarrows (HR)_m[ML_{n+m}]$

R — способная к протонированию молекула, например эфир или амин, которая может играть роль катионной части ионного ассоциата. (Естественно, что такой молекулой может быть молекула HL.) Соответствующие уравнения описывают распределение ионных ассоциатов, образованных катионными хелатами и анионными партнерами, например $[Fe(phen)_3]I_2$. Здесь и ниже мы не будем более касаться распределения ионных ассоциатов, так как закономерности экстракции ионных ассоциатов, если отвлечься от большого числа равновесий, которые необходимо учитывать, существенно не отличаются от экстракции распределения нейтральных хелатов. Не будут учитываться также равновесия образования ионных ассоциатов в органической фазе.

Распределение реагентов. Поведение амфотерного хелатообразующего реагента HL в водных растворах описывается *константами диссоциации*

$$D_1 = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}, \qquad (1.5.6\text{-}1)$$

$$D_2 = \frac{[H^+][HL]}{[H_2L^+]} \qquad (1.5.6\text{-}2)$$

и *константой распределения* в двухфазной системе

$$k_{HL} = \frac{[HL]_o}{[HL]_в} = K_{HL}\left(\frac{D_1}{[H^+]} + 1 + \frac{[H^+]}{D_2}\right), \qquad (1.5.6\text{-}3)$$

где k_{HL} не зависит от значения pH водной фазы и K_{HL} — *экспериментально определяемый коэффициент распределения*

$$K_{HL} = \frac{[HL]_o}{[L^-]_в + [HL]_в + [H_2L^+]_в}. \qquad (1.5.6\text{-}4)$$

Распределение HL (в процентах) $p(\%)$ описывается выражением

$$p_{HL}(\%) = \frac{[HL]_o \cdot 100}{[L^-]_в + [HL]_в + [HL]_o + [H_2L^+]_в} = \frac{[HL]_o \cdot 100}{[HL]'}, \qquad (1.5.6\text{-}5)$$

где $[HL]'$ — общая, или исходная, концентрация комплексообразующего реагента. Уравнения (1.5.6-4) и (1.5.6-5) связаны друг с другом соотношением

$$p_{HL}(\%) = \frac{K_{HL} \cdot 100}{K_{HL} + 1} \qquad (1.5.6\text{-}6а)$$

или

$$K_{HL} = \frac{p_{HL}(\%)}{100 - p_{HL}(\%)}. \qquad (1.5.6\text{-}6б)$$

Извлечение на 50% ($p=50$) в случае амфотерного комплексообразующего реагента имеет место при двух значениях pH: в кислой $[H^+]_{50,к}$ и в основной $[H^+]_{50,о}$ областях; при этом $K_{HL}=1$. Тогда

$$K_{HL} = \frac{D_1}{[H^+]_{50,о}} + 1 + \frac{[H^+]_{50,о}}{D_2} = \frac{D_1}{[H^+]_{50,к}} + 1 + \frac{[H^+]_{50,к}}{D_2}. \qquad (1.5.6\text{-}3а)$$

В *изоэлектрической точке* диссоциация комплексообразующих реагентов в водной фазе имеет наименьшее значение, а коэффициент рас-

пределения K_{HL} — максимальное значение. Если в первом приближении принять, что

$$K_{HL,макс} = k_{HL}, \qquad (1.5.6\text{-}3б)$$

то можно рассчитать константы диссоциации D_1 и D_2.

Из уравнений (1.5.6-3а) и (1.5.6-3б), опуская члены, имеющие соответственно значительно меньшие значения ($D_2 \gg [H^+]_{50,о}$ и $D_1 \ll [H^+]_{50,к}$), можно получить следующие выражения:

$$K_{HL,макс} = 1 + \frac{D_1}{[H^+]_{50,о}}, \qquad (1.5.6\text{-}7а)$$

$$D_1 = (K_{HL,макс} - 1)\,[H^+]_{50,о} \qquad (1.5.6\text{-}7б)$$

и соответственно

$$K_{HL,макс} = 1 + \frac{[H^+]_{50,к}}{D_2}, \qquad (1.5.6\text{-}8а)$$

$$D_2 = \frac{[H^+]_{50,к}}{K_{HL,макс} - 1}. \qquad (1.5.6\text{-}8б)$$

Рассчитанные таким образом из экстракционных кривых константы диссоциации справедливы для водной фазы, насыщенной органическим растворителем. Значения констант диссоциации связаны с коэффициентами распределения и не должны точно совпадать с константами, определенными в чистых водных растворах [2243].

В качестве примера на рис. 4 приведена экстракционная кривая $p(\%) = f$ (pH) для оксихинолина при 22 °С и $\mu = 0{,}1$ в системах хлороформ — вода и бензол — вода. Определив значения pH=2,70 и pH=12,25 для $p = 50\%$ и используя также экспериментально

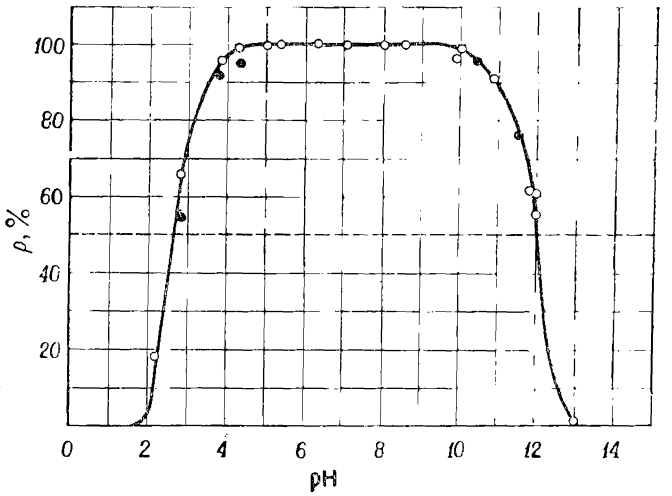


Рис. 4. Распределение оксина в зависимости от pH в системах вода — хлороформ (○) и вода — бензол (●).

определенное значение $K_{HOx,макс} = 385$ при pH=7,5 (в литературе приводятся также значения 360 [1426] и 460 [568]), можно рассчитать константы диссоциации для системы хлороформ — вода:

$$D_1 = 10^{-9,67} \quad \text{и} \quad D_2 = 10^{-5,28}.$$

Для системы бензол — вода, используя значения pH=2,73 и pH=12,20 для $p = 50\%$ и $K_{HOx,макс} = 400$ (при pH=7,5), получают следующие значения констант диссоциации:

$$D_1 = 10^{-9,6} \quad \text{и} \quad D_2 = 10^{-5,33}.$$

Лакруа [1198] титриметрическим методом получил значения

$$D_1 = 10^{-9,70} \quad \text{и} \quad D_2 = 10^{-5,23}.$$

Распределение нейтрального хелата. Если в водной фазе по реакции

$$M^{n+} + nL^- = ML_n \qquad (1.5.6\text{-}9)$$

образуется комплекс металла, растворимый в органическом растворителе, то для описания двухфазной системы справедливы следующие равновесия. *Полная (общая) константа диссоциации комплекса* в водной фазе:

$$D_{ML_n} = \frac{[M^{n+}]_в [L^-]_в^n}{[ML_n]_в}. \qquad (1.5.6\text{-}10)$$

Константа распределения экстрагируемого комплекса:

$$k_{ML_n} = \frac{[ML_n]_о}{[ML_n]_в}. \qquad (1.5.6\text{-}11)$$

Константа экстракции комплекса:

$$E_{ML_n} = \frac{D_{ML_n}}{k_{ML_n}} = \frac{[M^+]_в [L^-]_в^n}{[ML_n]_о}. \qquad (1.5.6\text{-}12)$$

[Вместо полной константы устойчивости $\overline{K}_{ML_n}$ (стр. 43) здесь использована обратная величина $D_{ML_n} = 1/\overline{K}_{ML_n}$].

Используя уравнения (1.5.6-1) и (1.5.6-3), уравнение (1.5.6-12) можно записать в следующем виде:

$$\frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]_в} = \frac{D_I^n}{k_{HL}^n E_{ML_n}} \cdot \frac{[HL]_о^n}{[H^+]^n}; \qquad (1.5.6\text{-}13)$$

если переписать это уравнение, заменив все постоянные одной константой [см. также уравнение (1.5.6-21)], то после логарифмирования получим

$$\lg \frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]_в} = \text{const} + n\,(\text{pH} + \lg [HL]_о). \qquad (1.5.6\text{-}13а)$$

Экспериментально определяемый коэффициент распределения дается уравнением

$$K_{ML_n} = \frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]_в + [ML_n]_в + \left[ML_{n\mp q}^{q\pm}\right]_в + \left[M(OH)_{n\mp p}^{p\pm}\right]_в + [MC_n]_в}, \qquad (1.5.6\text{-}14)$$

C — анионы других комплексообразующих реагентов, находящихся в водной фазе, например компонентов буферного раствора.

Для случая, когда концентрация всех растворимых в водной фазе комплексов, образующихся в результате ступенчатых реакций с ионами OH^- и C^-, пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией ионов металлов $[M^{n+}]_в$ (находящихся, естественно, в виде аквоионов!), в качестве первого приближения справедливо выражение

$$K_{ML_n} \approx \frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]_в}. \qquad (1.5.6\text{-}14а)$$

Уравнение (1.5.6-13а) в идеальном случае определяет зависимость коэффициента распределения от значения pH. Если концентрация $[HL]_о$ в органической фазе настолько велика, что ее можно считать постоянной, несмотря на образование комплекса ML_n, то для этого случая справедливо следующее простое выражение:

$$\lg K_{ML_n} \approx \lg p_{ML_n} - \lg (100 - p_{ML_n}) \approx \text{const} + n\text{pH}. \qquad (1.5.6\text{-}13б)$$

Это уравнение отражает также зависимость экстракции от заряда $n+$ иона металла и определяет область возрастания p от 1 до 99%, которая равна $4/n$ единиц pH. Поэтому экстракционное разделение будет

тем более четким, чем больше значение n. Это положение иллюстрируется графически на рис. 5 (кривые *1—3*).

Из уравнений (1.5.6-13а) и (1.5.6-13б) следует, что положение идеальной кривой распределения (экстракционной кривой) не зависит от концентрации металла и что при повышении концентрации комплексообразующего реагента $[HL]_0$ на порядок величины экстракционная кривая сдвигается на одну единицу pH в кислую область, и наоборот. Эта зависимость имеет решающее значение для применения экстракционных методов при определении и разделении элементов в том случае, если концентрация металла неизвестна, так как позволяет выбрать концентрацию комплексообразующего реагента, экстракционного реагента и удобную область pH.

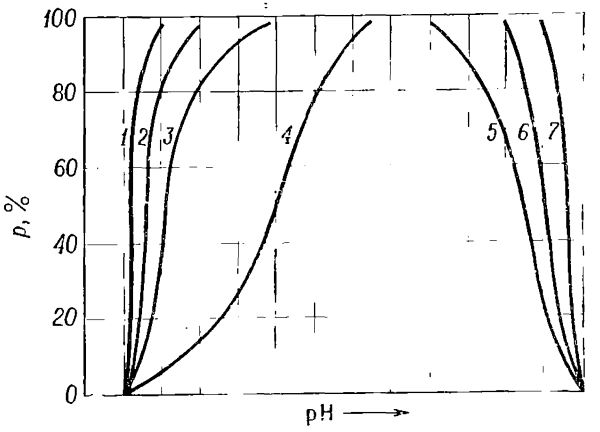


Рис. 5. Теоретические кривые экстракции $p=f(\text{pH})$ для комплексов металлов.
1 — $n=4$; *2* — $n=2$; *3* — $n=1$; *4* — $n=2$; *5* — $n=2$; *6* — $(n-p)=1$; *7* — $n=2$.

В качестве примера на рис. 6 приведены результаты экспериментального исследования экстракции оксината марганца(III). Марганец(II) в присутствии окислителей экстрагируется в виде нейтрального комплекса $M^{III}Ox_3$; в присутствии восстановителей экстрагируется при более высоких значениях pH раствора в виде комплекса $H[M^{II}_nOx_3]$ так же, как $H[FeOx_3]$, $H[NiOx_3]$, $H[CoOx_3]$ [2219] (стр. 78). Кривые *1* и *2* показывают зависимость распределения от концентрации экстракционного реагента $[HL]=[HOx]$. Однако угол наклона кривой *2* меньше, чем кривой *1*, потому что при меньшей концентрации $[HOx]$ (10^{-3} М) допущение $[HOx]=\text{const}$ для всей области экстракции несправедливо. По этой же причине область подъема кривой экстракции (экстракционная область 1—99%) несколько больше, чем $4/n$. Кривые *1* и *3*, которые показывают результаты экстракции при одинаковой концентрации оксина ($[HOx]=10^{-2}$ М), но разной концентрации марганца (10^{-4} и 10^{-3} М), должны совпадать. Небольшой сдвиг кривой *3* (в нижней части) в более кислую область указывает на то, что вследствие довольно большой концентрации Mn концентрация вспомогательного комплексообразующего реагента, винной кислоты [C], уже не строго постоянна. Концентрация вспомогательного комплексообразующего реагента влияет также на изменение области 1 — 99%-ного извлечения (см. ниже). Во всем остальном экспериментальные данные подтверждают выводы теории.

Сдвиг экстракционной кривой для ML_n при изменении pH обусловлен изменением концентрации $[HL]_0$, которая зависит от диссоциации хелатообразующего реагента HL в водной фазе [уравнения (1.5.6-1)—(1.5.6-3)] и ниже определенного значения pH очень быстро становится практически равной нулю. В случае оксина этот эффект становится заметным при $\text{pH}<4$ и при $\text{pH}<1{,}5$ (см. рис. 4) сдвиг кривой экстракции оксината металла $MeOx_n$ при повышении общей концентрации оксина становится невозможным.

На практике очень редко приходится иметь дело с идеальными кривыми распределения, так как обычно в водной фазе содержатся какие-либо вспомогательные комплексообразующие реагенты (HC). В качестве таких реагентов выступают компоненты буферных смесей, которые с металлом также взаимодействуют с образованием комплексов MC_n. Это же относится к образованию гидроксокомплексов ($C^- = OH^-$). С другой стороны, изменение характера кривой распределения и, та-

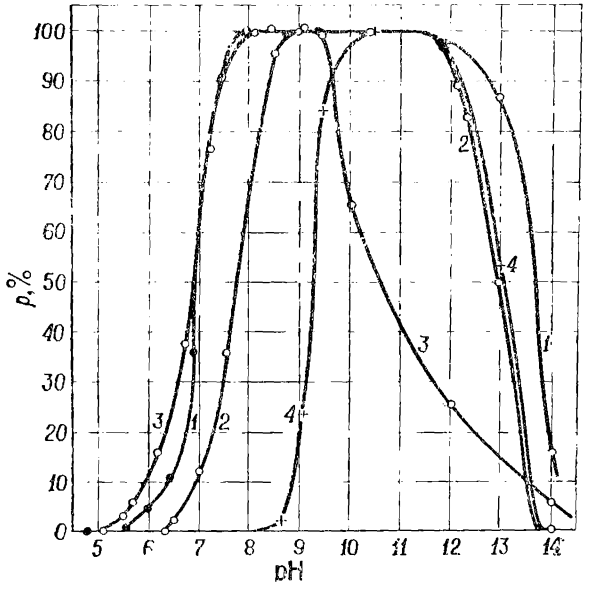


Рис. 6. Зависимость экстракции оксинатов марганца от pH.
1 — 10^{-4}М Mn, 10^{-2} М оксин, 0,1 н. K,Na-тартрат, $2 \cdot 10^{-4}$М $K_3[Fe(CN)_6]$; *2* — 10^{-4}М Mn, 10^{-3}М оксин 0,1 н. K,Na-тартрат, $2 \cdot 10^{-4}$М $K_3[Fe(CN)_6]$; *3* — 10^{-3}М Mn, 10^{-2}М оксин, 0,1 н. K,Na-тартрат, $2 \cdot 10^{-3}$М $K_3[Fe(CN)_6]$; *4* — 10^{-4}М Mn, 10^{-3}М оксин, 0,1 н. Na_2SO_3, 0,1 н. K, Na-тартрат.

ким образом, изменение аналитически важной экстракционной области вызывается осаждением гидроокисей, образованием смешанных комплексов, например основных хелатов, образованием в органической фазе в зависимости от pH труднорастворимых «вторичных» хелатов, например дитизонатов (стр. 86). Рассмотрим кратко важнейшие причины, приводящие к изменению экстракционной области.

При образовании комплексов *с вспомогательными реагентами, являющимися кислотами* (маскирующие реагенты и др.) HC, уравнение, описывающее диссоциацию, аналогично уравнению (1.5.6-1), а для соответствующего комплекса металла MC_n аналогично уравнению (1.5.6-10). Если преобразовать знаменатель уравнения (1.5.6-14) и использовать уравнение (1.5.6-13), можно получить для кривой распределения выражение, аналогичное уравнению (1.5.6-13а) или (1.5.6-13б), в котором в правой части появляется дополнительный член

$$-\lg\left(1+\frac{D_{HC}^{n}\,[HC]_{в}^{n}}{D_{MC_n}\,[H^+]_{в}^{n}}\right). \qquad (1.5.6\text{-}15)$$

Если принять отношение [HC]/[H+] постоянным, что справедливо в определенных пределах, то из выражения (1.5.6-15) следует, что кривая распределения при одинаковом значении K_{ML_n} должна сдвигаться тем больше, чем меньше значение D_{MC_n}, т. е. чем выше устойчивость комп-

лекса MC_n. Эта возможность изменять область экстракции имеет исключительно большое значение в аналитической практике, так как позволяет проводить разделение двух элементов M и M′ при помощи дополнительного комплексообразующего реагента, если константы D_{MC_n} и $D_{M'C_n}$ достаточно сильно различаются. Выражение (1.5.6-15) становится равным нулю, если комплекс MC_n малоустойчив (D_{MC_n} очень велико).

Если отношение [HC]/[H$^+$] непостоянно, то образование комплекса ML_n приводит не только к сдвигу, но и к изменению формы кривой распределения для комплекса MC_n. Это имеет место, когда в рассматриваемой области pH сильно изменяется диссоциация комплексообразующего реагента HC, а также вблизи точки, соответствующей 50%-ной диссоциации вспомогательного реагента. Кривая распределения изменяется также в том случае, если добавленное количество HC не очень велико по сравнению с количеством M, так что при образовании комплекса MC_n существенно изменяется концентрация [HC] (ср. кривые *1* и *3* на рис. 6).

Если в водной фазе наряду с формой M^{n+} присутствуют другие типы соединений M, например комплексы, образующиеся вследствие ступенчатой диссоциации комплекса ML_{n-q}^{q+}, или растворимые в водной фазе гидроксоионы $M(OH)_{n-p}^{p+}$ и т. п. [образование этих соединений в уравнении (1.5.6-14) отражено в знаменателе], то каждое из этих соединений в уравнениях (1.5.6-13а) и (1.5.6-13б) следует учесть введением дополнительных членов, аналогичных выражению (1.5.6-15). Области существования промежуточных комплексов ML_{n-q}^{q+}, гидроксоионов или других соединений могут непрерывно переходить одна в другую. Каждый из образующихся комплексов будет приводить к соответствующему сдвигу кривой распределения комплекса ML_n. В этом случае восходящая ветвь кривой распределения может быть очень пологой. Если в растворе отсутствуют дополнительные комплексообразующие реагенты, то более пологий подъем на кривой распределения по сравнению с идеальной кривой указывает на образование в значительной концентрации низших катионных комплексов ML_{n-s}^{q+} или гидроксоионов соответственно (ср. кривую *4* на рис. 5).

Сформулированные выше выводы относились к начальному участку кривой распределения, расположенному в относительно кислой области. Так как из уравнения (1.5.6-1) следует, что диссоциация хелатообразующего реагента снижается при увеличении [H$^+$], то, исходя из уравнения (1.5.6-12), можно сказать, что экстрагируемый комплекс будет образовываться тем в большем количестве, чем выше значение pH. Однако на практике часто наблюдается *спад кривой распределения в щелочной области.* Причина этого — уменьшение концентрации иона [M^{n+}] вследствие осаждения гидроокисей, основных солей или образования труднорастворимых окси- или гидроксоанионов $M(OH)_{n+}^{r-}$. В последнем случае теоретическое рассмотрение поведения металла проводят точно так же, как и в присутствии любого другого вспомогательного комплексообразующего реагента ($C^- = OH^-$).

При осаждении гидроокиси концентрация $[M^{n+}]_в$ определяется *произведением растворимости*

$$L_{M(OH)_n} = [M^{n+}]\,[OH]^n. \qquad (1.5.6\text{-}16а)$$

Подставляя это выражение в уравнение (1.5.6-12), получим следующее уравнение, описывающее нисходящий участок кривой распределения:

$$\lg [ML_n]_o = \text{const} - n\,\text{pH} + n \lg [L^-]_в \qquad (1.5.6\text{-}17а)$$

или для p_{ML_n} (%) уравнение

$$p_{ML_n} = \frac{100\,[ML_n]_o}{[M]'}, \qquad (1.5.6\text{-}5б)$$

которое аналогично уравнению (1.5.6-5), причем $[M]'$ — общая концентрация металла M:

$$\lg p_{ML_n} = \text{const} - n\,\text{pH} + n \lg [L^-]_в - \lg [M]'. \qquad (1.5.6\text{-}17б)$$

Если осаждается гидроокись определенного состава, то значение p_{ML_n} (%) зависит как от концентрации хелатообразующего реагента $[L^-]_в$, так и от общей концентрации $[M]'$. Зависимость кривой распределения от $[L^-]_в$ иллюстрируется экспериментальными данными на рис. 6 (кривые *1* и *2*).

При постоянном значении $[L^-]_в$ нисходящий участок кривой распределения сдвигается в тем более кислую область, чем выше концентрация $[M]'$. Эта закономерность также очень важна для аналитической химии и означает, что воспроизводимые результаты в щелочной области можно получить только при низких концентрациях ионов металла и что при определенных условиях это проявляется даже в присутствии специально добавленных для предотвращения осаждения гидроокисей вспомогательных комплексообразующих реагентов (кривая *3* на рис. 6).

Смещение кривой *3* по отношению к кривой *1*, однако, гораздо больше, чем это можно было бы ожидать на основании уравнения (1.5.6-17б) (на $1/n$ единицы pH). В этом, возможно, проявляется относительно большая концентрация аниона вспомогательного реагента (тартрата) $[C^-]$ по сравнению с концентрацией $[M]'$, что характерно для условий кривой *1* и *2*. Экспериментальные данные указывают на сильное сужение области экстракции при осаждении гидроокисей, которое удается предотвратить только при небольших концентрациях металла введением гидрофильных комплексообразующих реагентов.

Вообще угол наклона нисходящей ветви кривой экстракции в щелочной области больше угла наклона восходящей ветви в кислой области. Область значений p_{ML_n} от 1 до 99 в этом случае перекрывает $2/n$ единицы pH (кривые *6* и *7* на рис. 5). Однако в реальных условиях ($[HL]'=\text{const}$) концентрация аниона $[L^-]_в$ приблизительно постоянна только при высоких значениях pH. При уменьшении pH значение $[L^-]_в$ снижается. Следствием этого является изменение формы кривой распределения (уменьшение наклона кривой), особенно резко проявляющееся в области 50%-ной диссоциации реагента HL, подобно тому как это было описано — обратный случай — для вспомогательных реагентов, гидроксо-ионов или ступенчатого комплексообразования в кислой области (кривая *5* на рис. 5). Экспериментальные примеры приведены на рис. 6 (кривая *3* при $\text{pH}>10$).

При осаждении оксихелата определенного состава (гидроксохелата) $ML_p(OH)_{n-p}$ справедливо следующее выражение:

$$L_{ML_p(OH)_{n-p}} = [M^{n+}]\,[L^-]^p\,[OH]^{n-p} \qquad (1.5.6\text{-}16б)$$

и

$$\lg [ML_n]_o = \text{const} - (n-p)\,(\text{pH} - \lg [L^-]_в) \qquad (1.5.6\text{-}17в)$$

(ср. рис. 5, кривая *6*, $n-p=1$).

Если при осаждении основных комплексных солей или гидроокисей при постоянном значении pH изменяется $[L^-]_в$, то в случае осаждения гидроокиси справедливо выражение

$$\frac{[L^-]_в^n}{[ML_n]_o} = \frac{E_{ML_n}}{[M^{n+}]_в} = \text{const}; \qquad (1.5.6\text{-}18)$$

в то время как при осаждении основных комплексных солей, а также при образовании труднорастворимых, неэкстрагируемых «вторичных»

хелатов (стр. 86) концентрация $[M^{n+}]$ в водной фазе является функцией $[L^-]$ согласно уравнению (1.5.6-16б).

Отсюда следуют важные для аналитической химии *выводы о проведении экстракционных реакций:*

а) Разделение металлов при определенном значении pH проходит тем четче, чем *выше заряд ионов металлов,* т. е. чем большее n в хелате ML_n. Восходящая ветвь кривой распределения хелата $M^{III}L_3$ совпадает с восходящей ветвью кривой распределения хелата $H[M^{III}L_3]$ (ср. кривые *2* и *4* на рис. 6).

б) Изменение области экстракции, ее увеличение или уменьшение, благодаря *изменению концентрации хелатообразующего реагента* [HL], или концентрации $[L^-]$, в щелочной области прямо пропорционально концентрации ионов $[H^+]$ в водной фазе и не зависит от заряда катионов. Поэтому такой прием интересен для аналитических методов разделения только в сочетании с вспомогательными комплексообразующими реагентами (маскирующими реагентами).

в) Введение *вспомогательных реагентов* HC приводит к сдвигу области экстракции, величина которого определяется значением константы устойчивости K_{MC_n}. Иногда при введении маскирующих реагентов появляются минимумы на кривой экстракции. Маскирующие реагенты представляют собой, таким образом, важнейшее средство для разделения хелатов с близкими константами устойчивости и коэффициентами распределения. Если вспомогательное комплексообразующее вещество представляет собой *«буферную» кислоту,* то следует учитывать, что в области действия буфера вследствие изменения диссоциации $HC \rightleftarrows H^+ + C^-$ кривая распределения будет менее крутой, что в свою очередь будет влиять на четкость разделения.

г) *Положение экстракционной области не зависит от концентрации металла* до тех пор, пока не появляется осадок. Это имеет исключительно большое значение для экстракции следов металлов. Однако появление осадка может стать препятствием при извлечении больших количеств металлов из щелочных растворов.

Коэффициенты распределения при экстракции хелатов металлов, как правило, настолько высокие, что однократной экстракции с последующей промывкой экстракта обычно достаточно для разделения. *При концентрировании следов* и в меньшей степени *при использовании систем с небольшими коэффициентами распределения* можно использовать уравнение (1.5.6-19) для расчета необходимого числа последовательных экстракционных операций n, чтобы снизить концентрацию экстрагируемого элемента в водной фазе до желаемого уравня [2223]:

$$C_{в,n} = C_a \left(1 + K \frac{V_o}{V_в}\right)^{-n}; \qquad K = \frac{C_o}{C_в}, \qquad (1.5.6\text{-}19)$$

где C_a — исходная концентрация, $C_в$ и C_o — концентрации в водной и органической фазах соответственно, $V_в$ и V_o — объемы водной и органических фаз соответственно и $C_{в,n}$ — концентрация в водной фазе после n ступеней экстракции.

Примеры.

1) Используется экстракционная система с коэффициентом распределения $K=100$. Задан коэффициент обогащения $C_в/C_a=0{,}01$ (1%). При равных объемах фаз $V_в=V_o$ достаточно однократной экстракции ($n=1$). При соотношении объемов фаз $V_o : V_в = 1 : 10$ необходимы две последовательные операции ($n=2$), причем коэффициент обогащения будет равен 5 ($\Sigma V_o = \frac{1}{5} V_в$).

2) При использовании хуже экстрагирующегося хелата $K=9$ и при равных объемах фаз $V_o=V_в$ необходимы две последовательные операции ($n=2$) для того, чтобы водная фаза содержала 1% экстрагируемого металла от исходного колнчества. При этом кон-

центрация экстрагируемого соединения в органической фазе уменьшается наполовину по отношению к исходной ($\Sigma V_о = 2V_в$). Если разбавление нежелательно, то следует работать с отношением объемов $V_о : V_в = 1 : 4$; в этом случае равная степень обогащения в водной фазе достигается за четыре последовательные операции ($n = 4$).

Из вышеизложенного следует, что для теоретических расчетов большое значение имеют не только хорошо известные и табулированные значения констант диссоциации хелатообразующих реагентов D_{HL} и хелатов D_{ML_n} (величины, обратные константам устойчивости, разд. 1.4.1) [976, 1791, 1993], но и коэффициенты и константы распределения хелатообразующих реагентов K_{HL} и k_{HL} и хелатов K_{ML_n} и k_{ML} К сожалению, до сих пор известно небольшое число этих констант, а прямое определение больших констант сопряжено с определенными трудностями. Умланд и Меккеншток [2236] предложили в качестве меры экстрагируемости комплекса другую аналитически определяемую величину — *общую экстракционную константу E*, легко доступную для измерения:

$$E = \frac{K_{ML_n} D_{HL}^n}{D_{ML_n} K_{HL}^n} = \frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]' - [ML_n]_о} \frac{[H^+]^n}{([HL]' - n[ML_n]_о)^n}, \qquad (1.5.6\text{-}20а)$$

где $[M^{n+}]'$ и $[HL]'$ — исходная концентрация ионов металла и хелатообразующего реагента соответственно. Разность в знаменателе учитывает возможное ступенчатое образование экстрагируемого комплекса. Это уравнение можно преобразовать, как и уравнение (1.5.6-14а).

Для строгого вывода необходимо ввести константы распределения k_{HL} и k_{ML_n} и равновесные концентрации $[M^{n+}]$ и $[HL]_о$:

$$E = \frac{k_{ML_n} D_{HL}^n}{D_{ML_n} k_{HL}^n} = \frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]_в} \frac{[H^+]_в^n}{[HL]_о^n}. \qquad (1.5.6\text{-}20б)$$

Поскольку равновесную концентрацию $[M^{n+}]$ определить очень трудно, рекомендуется использовать уравнение (1.5.6-20а), которое содержит только известные члены $[M^{n+}]'$ и $[HL]'$ или легко определяемые величины $[ML_n]_о$ и $[H^+]$. Логарифмированием уравнения (1.5.6-20б) получают уравнение прямой (1.5.6-21); эксперимент выполняют при постоянном значении pH (метод 1) или при постоянной концентрации комплексообразующего реагента (метод 2):

$$\lg \frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]' - [ML_n]_о} = \lg E + n\,pH + n \lg ([HL]' - n[ML_n]_о). \qquad (1.5.6\text{-}21)$$

На практике, как правило, $n[ML_n]_о \ll [HL]'$, поэтому в первом приближении можно пренебречь последним членом уравнения (1.5.6-21). Это уравнение многими авторами использовалось при исследовании растворимых хелатов. Используя метод 1, Бент и Френч [177] определяли значение стехиометрического коэффициента n в однофазной, а Хуфман и Бифол [938] — в двухфазных системах. Величина n определяется как наклон прямой. Этот метод особенно удобен для исследования малоустойчивых хелатов [2230, 2234]. Метод 2 был введен Ирвингом и Вильямсом [954, 959]. Учитывая, что при 50%-ной экстракции

$$\lg \frac{[ML_n]_о}{[M^{n+}]' - [ML_n]_о} = 0,$$

они предложили использовать значение pH для 50%-ной экстракции ($pH_{1/2}$) в качестве меры экстрагируемости соединения.

Умланд и Меккеншток [2236] для характеристики экстрагируемости

ввели *отрицательный логарифм «общей константы экстракции», деленный на n:*

$$\frac{pE}{n} = \mathrm{pH} + \lg([\mathrm{HL}]' - n[\mathrm{ML}_n]_o) - \frac{1}{n}\lg\frac{[\mathrm{ML}_n]_o}{[M^{n+}] - [\mathrm{ML}_n]_o}. \qquad (1.5.6\text{-}22)$$

Величина pE/n численно равна значению pH для 50%-ной экстракции хелата при следующем условии:

$$([\mathrm{HL}]' - n[\mathrm{ML}_n]_o) \approx [\mathrm{HL}]_o = 1.$$

Величина pE/n имеет большое аналитическое значение, так как позволяет оценивать [см. уравнение (1.5.6-22)] положение и вид общей экстракционной кривой, фактор разделения и оптимальное pH разделения. Стехиометрический коэффициент n проще всего определять по методу 1, используя уравнение (1.5.6-21) при постоянном pH и по крайней мере при двух различных значениях $[\mathrm{HL}]'$.

Зная значения pE/n для хелатов металлов $M'L_n$ и $M''L_n$, можно определить степень обогащения

$$\frac{pE'}{n} - \frac{pE''}{n} = \lg\frac{[M''L_n]_o}{[M'L_n]_o}. \qquad (1.5.6\text{-}23)$$

Пример.

Значения pE/n для КМАБ-оксинатов (стр. 378) Zn и Cd равны соответственно $\frac{pE_{Zn}}{n}=3{,}8$; $\frac{pE_{Cd}}{n}=6{,}3$ [2236]. Из этого следует, что однократной экстракцией можно отделить Zn от Cd с фактором обогащения, равным $10^{6{,}3-3{,}8}\approx 300$.

Оптимальное pH разделения зависит от концентрации хелатообразующего реагента. Для расчета pH разделения используется уравнение

$$\mathrm{pH}_{\text{макс}} = -\lg[\mathrm{HL}]' + \frac{1}{2}\left(\frac{pE'}{n} + \frac{pE''}{n}\right). \qquad (1.5.6\text{-}24)$$

Пример.

При концентрации КМАБ-оксина $[\mathrm{HL}]' = 1\cdot 10^{-3}$ М оптимальное pH разделения Zn и Cd в приведенном выше примере определяется формулой

$$\mathrm{pH}_{\text{макс}} = 3 + \frac{3{,}8 + 6{,}3}{2} = 8{,}05;$$

при $[\mathrm{HL}]' = 1\cdot 10^{-2}$ М $\mathrm{pH}_{\text{макс}} = 7{,}05$ и т. д.

Это легко понять, если учесть форму кривых распределения для этих металлов. В обоих случаях $n=2$. Из уравнения (1.5.6-13б) следует, что область экстракции от 1 до 99% определяется равенством $4/n=2$ единицам pH. При $[\mathrm{HL}]' = 10^{-3}$ она, следовательно, простирается от pH=5,8 до pH=7,8 для Zn и от pH=8,3 до pH=10,3 для Cd. Оптимальное pH разделения расположено между этими значениями.

1.6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТОВ

Из оптических свойств хелатов — *поглощения света, эмиссии света в виде флуоресценции, люминесценции и фотохимических реакций** — последние два вида излучения едва ли играют какую-либо роль в количественном анализе, если не принимать во внимание некоторых реакций, катализируемых ионами металлов и процессов, связанных с переносом заряда. Флуоресценция по существу ограничена соединениями А- и Б-катионов (гл. 5) и находит далеко не столь широкое аналитическое применение по сравнению с поглощением света. Свойство хелатов по-

* Однако см. книгу *Немодрук А. А., Безрогова Е. В.,* Фотохимические реакции в аналитической химии, М., изд-во «Химия», 1972, стр. 167. — *Прим. перев.*

глощать свет используется в разных вариантах для количественного определения: хелаты применяются для фотометрического определения и в качестве индикаторов в титриметрическом анализе. Для количественного определения ионов металлов используется почти исключительно поглощение света в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, приблизительно 200—1000 нм, что прежде всего обусловлено техническими возможностями. Полосы поглощения, расположенные в этой области, обусловлены *электронными переходами,* а именно $\pi \longrightarrow \pi^*$ и $n \longrightarrow \pi^*$-переходами. При образовании комплексов лигандами, содержащими в качестве атомов-доноров атомы третьего и следующих периодов (S, P, Se и др.), и катионами переходных металлов играют роль также полосы поглощения, обусловленные *d—d-* и *f—f*-переходами. Кроме того, в этой области спектра расположены *полосы переноса заряда.* Поглощение кванта света при $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходе сопровождается переходом электрона с высшей занятой орбитали на низшую вакантную орбиталь, а при $n \longrightarrow \pi^*$-переходе — с несвязывающей атомной орбитали на вакантную π-орбиталь. При переходе с переносом заряда имеет место перенос электрона от центрального атома на лиганд или наоборот; в случае ионных пар происходит перенос электрона между партнерами. Значение коэффициента поглощения, а точнее, площади, которую огибает контур полосы поглощения, является мерой вероятности соответствующего перехода, т. е. мерой вероятности поглощения фотона. Поэтому анализ полос поглощения электронного спектра позволяет делать выводы о характере связи. Однако эта проблема выходит за рамки данной книги, и чтобы ближе с ней познакомиться, следует обратиться к специальной литературе [286, 509, 546, 1626, 1895].

С точки зрения количественного анализа прежде всего представляет интерес *положение полос поглощения различных соединений по отношению друг к другу,* так как этим определяется селективность измерения поглощения и значение коэффициента поглощения, которое определяет чувствительность определения.

Селективность измерения поглощения, т. е. возможность определения нескольких соединений в одном и том же растворе, не может быть слишком большой. Полосы поглощения спектра растворов, как правило, очень широкие. Это объясняется перекрыванием полос, обусловленных электронными переходами, с полосами колебательных и вращательных переходов. Важнейшим условием для одновременного определения нескольких катионов (стр. 266) является также достаточно большой сдвиг полос поглощения по отношению к хелатообразующему реагенту, избыток которого обычно присутствует в растворе.

Максимальный коэффициент поглощения в видимой области спектра исходя из возможных электронных переходов в молекуле составляет приблизительно 10^5 л/(моль·см) [686]. Это предельное значение достигается, однако, очень редко (стр. 148). В общем для окрашенных хелатов металлов следует ожидать значения коэффициента поглощения $1 \cdot 10^3$—$7 \cdot 10^4$.

Положение полос поглощения и значения коэффициентов поглощения комплексов определяются как природой центрального атома, так и видом лиганда; последний факт имеет большее значение. Поэтому для аналитика представляет интерес, как изменяются положение полос и коэффициенты поглощения при введении заместителей или изменении типа донорных атомов. Здесь можно использовать ряд положений химической теории цветности. Однако большое значение имеет также обменное взаимодействие между лигандом и центральным атомом. Отдельное рассмотрение обеих электронных систем, металла и реагента, можно проводить только в качестве первого приближения.

1.6.1. ВЛИЯНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА НА ОКРАСКУ ХЕЛАТОВ

1.6.1.1. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ХРОМОФОРЫ

Окрашенные водные растворы (аквокомплексы) образуют только переходные металлы с неполностью заполненной *d*-оболочкой и лантаноиды с неполностью заполненной *f*-оболочкой. Эти катионы можно рассматривать как неорганические хромофоры. Очевидно, что в данном случае речь идет о *d*—*d*- и *f*—*f*-переходах внутри *d*- и *f*-электронных оболочек. *f*-Электроны лантаноидов не являются связывающими, и полосы, обусловленные переходами этих электронов, очень резкие. В случае комплексов катионов переходных металлов с неокрашенными лигандами коэффициенты поглощения очень низкие и редко превышают 100. Такие комплексы используются для фотометрического определения высоких концентраций в прецизионной фотометрии. Коэффициенты поглощения для длинноволновых полос имеют наименьшее значение ($\varepsilon < 1$) в случае катионов с наполовину заполненными *d*-оболочками, например $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (розовый комплекс) и $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (фиолетовый комплекс), максимальное значение ($\varepsilon \approx 50$) для $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ (d^6) и относительно высокое ($\varepsilon \approx 10$) для $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (d^3) и $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ (d^9). Положение полос поглощения также подчиняется определенным закономерностям. Комплексы катионов металлов с полностью или наполовину заполненной *d*-оболочкой поглощают в коротковолновой области спектра (за исключением Fe^{3+}). Для других ионов наблюдается сдвиг полос поглощения в длинноволновую область спектра в следующем ряду: $Ti^{3+} < V^{3+} < Cr^{3+} < Cr^{2+}$ (d^1—d^4) и $Co^{3+} < Co^{2+} < Ni^{2+}$ (d^6—d^8).

Поглощение света определяется не только катионом, но и природой соответствующего лиганда. Все известные неокрашенные лиганды можно расположить в спектрохимический ряд [549]; при этом стоящие слева лиганды сдвигают полосы поглощения в длинноволновую область, а стоящие справа — в коротковолновую область спектра без изменения формы полос:

$$I^- > Br^- > SCN^- \approx Cl^- > NO_3^- > F^- > \text{мочевина} \approx OH^- \approx$$
$$\approx ONO^- \text{ (нитритокомплексы)} \approx HCOO^- > (C_2O_4)^{2-} > H_2O > NCS^- >$$
$$> \text{аминоацетат-ион} > \text{ЭДТА}^{4-} > \text{пиридин} \approx NH_3 > \text{en} \approx \text{den} \approx \text{tren} >$$
$$> \alpha,\alpha'\text{-дипиридил} > o,o'\text{-фенантролин} > NO_2^- \text{ (как нитролиганд)} \gg CN^-.$$

Ион CN^- в цианидных комплексах наиболее сильно сдвигает полосы поглощения в коротковолновую область спектра и особенно часто применяется для «обесцвечивания» (маскирования) (ср. разд. 1.7) в фотометрии.

Сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область спектра означает повышение энергии возбуждения. Из рассмотрения спектрохимического ряда видно, что положение лиганда в этом ряду определяется не зарядом лиганда, а скорее его поляризуемостью. Многоатомные лиганды и лиганды, образующие с металлом предпочтительно ковалентные связи, в большей степени сдвигают полосы поглощения металла в коротковолновую область спектра. Отдельное рассмотрение электронных систем металла и лиганда как не взаимодействующих систем в некоторых случаях принципиально неверно, и сформулированные выше правила тем менее справедливы, чем более ковалентным является соединение.

1.6.1.2. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ

Окраска хелатов, связи в которых между металлом и лигандом в основном носят *ионный* характер, мало отличается от окраски соли лиганда (разд. 1.6.2).

8-Оксихинолин с хромофорной группой $\rangle C{=}N-$ (наряду с $\rangle C{=}C\langle$) и *ауксохромной группой* —OH (разд. 1.6.2.1) имеет полосу поглощения в длинноволновой области спектра с $\lambda_{макс}=317$ нм (в бензоле). Спектр поглощения как аниона оксина (—O^-), так и катиона оксина ($C{=}N\langle_{H^+}$) в водном растворе имеет максимум поглощения при 380 нм. Влияние солеобразования на ауксохромную и хромофорную группы в этом случае компенсируется. Все оксинаты металлов с предпочтительно ионным характером связей (хелаты А-катионов металлов) также имеют максимум поглощения в области 380 нм [2219], однако интенсивность поглощения при переходе от лиганда к хелату возрастает. Еще более характерно это для *ацетилацетонатов* [1345], так как в этом случае в молекуле отсутствует гетероциклический атом азота. Очевидно, что состояние органической части молекулы в хелате с предпочтительно полярными связями не отличается от соли (фенолятах, енолятах). Однако ярко выраженный полярный характер связей в хелате уменьшает также подвижность электронов ауксохромной донорно-активной группировки. Поэтому в этом случае следует ожидать меньшего гипсохромного эффекта. Фактически оксинаты щелочноземельных и редкоземельных металлов поглощают в более коротковолновой области спектра ($\lambda_{макс}$ колеблется от 365 до 375 нм) по сравнению с анионом оксина. Можно также сказать, что электроотрицательность иона Mg^{2+} больше по сравнению с электроотрицательностью однозарядного иона щелочного металла. Этот эффект обнаруживается также при образовании хелатов ЭДТА [1656]. Максимум поглощения хелата Mg^{2+} с *эриохромом черным Т* (530 нм) расположен в гораздо более коротковолновой области спектра по отношению к максимуму поглощения дианиона красителя (650 нм); интенсивность поглощения также снижается [1923а]. Полосы поглощения сдвигаются в коротковолновую область спектра тем больше, чем более устойчив образующийся хелат. Это утверждение справедливо также для хелатов Ca, Mg, Zn и Cu(II) с мурексидом, если сравнивать окраску хелатов с окраской трехзарядного аниона лиганда [1916а, 1926]. Индикатор *металлфталеин* (стр. 232) образует интенсивно окрашенные комплексы только с Ca, Sr и Ba, в то время как Mg образует слабоокрашенный розовый комплекс, окраска которого совпадает с окраской полностью ионизированного реагента. Все другие металлы образуют бесцветные хелаты. В этом случае образуются в основном комплексы с ковалентными связями. Аналогично ведут себя *кальцеин, тимолфталексон, ализаринкомплексон* (стр. 222) и другие реагенты [321, 2040]. Именно этим объясняется селективность металлиндикаторов.

Для растворов *дитизонатов* в CCl_4 можно составить следующую серию катионов металлов, соответствующую изменению положения максимума поглощения [641а]:

Соединение дитизона	H^+	Cu^{II}	Zn	Cd, Pb	In	Bi	Hg^{II}	Ag	Tl^{I}
$\lambda_{макс}$, нм	620	545	535	520	510	500	490	460	450

Положение максимума поглощения с точностью до ± 10 нм определяется формулой $\lambda_{макс}=357+\frac{134}{r}$ (r — ионный радиус) [1619]. Исключение составляет только свинец. Однако из этой закономерности нельзя однозначно сделать какие-либо выводы об ионности связей в хелате.

При выводе общего правила о сдвиге полос поглощения при обра-

зовании хелатов металлов по отношению к исходным хелатообразующим реагентам в случае протонированных или депротонированных донорных атомов необходимо учитывать тип связей в органическом фрагменте лиганда (разд. 1.6.2). Однако можно сказать, что при образовании хелатов с предпочтительно ионными связями действие ионов металлов на положение полос поглощения меньше по сравнению со сдвигом, обусловленным протоном; например, если протонирование приводит к значительному сдвигу максимума поглощения в коротковолновую область (оксинат$^-$ + H^+ ⟶ оксин), то образование хелатов металлов, напротив, приводит к незначительному, едва заметному сдвигу полосы поглощения. Если протонирование приводит к значительному сдвигу в длинноволновую область (например, образование катиона оксиниума из нейтрального оксина, оксин + H^+ ⟶ оксиниум), то этот эффект также значительно меньше проявляется в хелатах с ионными связями. В хелатах с предпочтительно ковалентными связями обменные взаимодействия донорных атомов лигандов с металлом могут быть более сильными по сравнению с протоном. Максимумы поглощения оксинатов, образованных катионами переходных металлов, расположены приблизительно при 400 нм, часто из-за более сильного ковалентного взаимодействия с донорным атомом азота (*хромофор*, стр. 144). Дитизонаты металлов (см. выше) поглощают в более коротковолновой области по сравнению с дитизоном (*ауксохром*, стр. 145), вероятно, из-за более ковалентного взаимодействия с S^--лигандом.

1.6.1.3. ПОЛОСЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

При комплексообразовании катионов переходных, а также некоторых других металлов в спектре часто появляются интенсивные полосы, которые интерпретируются как «полосы переноса заряда» и имеют большое значение для количественного анализа. Появление этих полос часто обусловлено легкостью изменения заряда соответствующего катиона. Интенсивное красное окрашивание *роданидных комплексов* объясняется переходом

$$SCN^- + Fe^{3+} \longrightarrow SCN^* + Fe^{2+}$$

с образованием радикала SCN [1556a]. Эта реакция представляет собой истинную *фотохимическую реакцию*. Вероятность такого перехода возрастает при увеличении числа ионов SCN^- в ближней координационной сфере иона Fe^{3+}. И действительно, коэффициент молярного поглощения комплекса увеличивается приблизительно вдвое при переходе к соединению $Fe(SCN)_2^+$ [1618a]. То же справедливо для роданидных комплексов Co^{2+}, Mo^V, U^{VI}, Nb^V, W^V и Re^{VI}. Так же как и в случае роданидных комплексов, переходы с переносом заряда часто приводят к фотохимическому разложению и других комплексов. В результате фотохимической реакции из оксалатного комплекса урана образуется формиат. Многие каталитические реакции, используемые в аналитической химии, как и большое число чувствительных к освещению комплексов, возможно, являются фотохимическими. Однако экспериментальных данных в этой области пока получено мало.

Предполагают, что интенсивные полосы поглощения с переносом заряда должны быть расположены в области 200—250 нм, в которой наблюдаются полосы поглощения многих гидратированных анионов и катионов. Переход электронов от центрального иона к гидратной оболочке описывается следующим образом:

$$SCN^-(H_2O)_n \longrightarrow SCN(H_2O)_n^-, \qquad Fe^{2+}(H_2O)_n \longrightarrow Fe^{3+}(H_2O)_n^-.$$

Полосы переноса заряда в довольно длинноволновой области, которые характерны для роданидных комплексов, наблюдаются значитель-

но реже. Можно предполагать, что это будет иметь место, когда не только центральный ион комплекса, но и лиганд может очень легко вступать в окислительно-восстановительную реакцию, как, например, в случае *хелатов тайрона* с Fe^{3+}, Cu^{2+}, V^{4+} и *сульфосалицилатных комплексов железа(III)*.

Очень интенсивные длинноволновые полосы поглощения в спектре *хелатов 1,10-фенантролина и α,α′-дипиридила* с Cu(I) и Fe(II) обусловлены электронным переходом между металлом и π-орбиталью лиганда [156б].

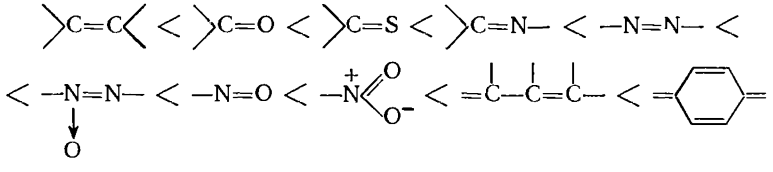
В качестве грубого приближения можно принять, что для комплексов металлов с одинаковыми лигандами полосы переноса заряда расположены в тем более длинноволновой области, чем выше окислительно-восстановительный потенциал центрального атома комплекса.

1.6.2. ХРОМОФОРНЫЕ И АУКСОХРОМНЫЕ ГРУППЫ ЛИГАНДОВ

Изложение химической теории цветности обычно начинают с описания характеристического поглощения атомных групп и типа связей в этих группах для того, чтобы постепенно перейти к сложным системам со смежными двойными или сопряженными связями. В простых молекулах, построенных из атомов первых двух периодов, могут наблюдаться только $\sigma \longrightarrow \sigma^*$-переходы, а для кратных связей — также и $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходы. В молекулах с гетероатомами могут наблюдаться $n \longrightarrow \pi^*$- и реже — $n \longrightarrow \sigma^*$-переходы. Полосы $\sigma \longrightarrow \sigma^*$-, $n \longrightarrow \sigma^*$- и $\pi \longrightarrow \sigma^*$-переходов расположены в далекой ультрафиолетовой области спектра и недоступны для измерения при использовании обычной фотометрической аппаратуры.

Вероятность $n \longrightarrow \pi^*$-переходов очень мала, и коэффициенты поглощения в этом случае редко бывают выше 100. Вероятность $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов выше ($\varepsilon = 10^3 - 10^5$). Только два последних типа полос расположены в технически доступной области. Полосы $n \longrightarrow \pi^*$-переходов расположены в более длинноволновой области спектра по сравнению с полосами $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов и поэтому они более слабые. Эти переходы по-разному зависят от *свойств растворителя*. При увеличении полярности растворителя полосы $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов сдвигаются в длинноволновую область спектра, в то время как полосы $n \longrightarrow \pi^*$-переходов, напротив, сдвигаются в коротковолновую область и поэтому часто накладываются на полосы $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов. То же справедливо и в случае хелатообразования, по крайней мере полосы $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходов в большей степени смещаются в длинноволновую область спектра.

Поэтому интересных с точки зрения аналитической фотометрии групп атомов, отвечающих за поглощение света, относительно немного; эти группы называются *хромофорными* (носители цвета):



К хромофорным относится также группа атомов с тройной связью, однако она не имеет значения в химии хелатов. При образовании связей элементами третьего и последующего периодов, например и т. д., спектр становится более сложным, так как в этом случае становятся возможными переходы между *d*-оболочками. Хромофоры с ато-

мами N, S, Se поглощают в более длинноволновой области по сравнению с кислородсодержащими хромофорами.

Изолированные хромофорные группы, за исключением группы $\diagdown C{=}N-$, поглощают в УФ-области спектра. В видимую область спектра поглощение сдвигается только в том случае, если несколько хромофорных групп соединены сопряженными связями. Помимо этого, длинноволновый сдвиг дают соединения хромофора с алкильной группой и особенно с полярными группами. Различают *ауксохромные* и *антиауксохромные группы.* Первые обычно действуют как электронодонорные (+*M*-эффект, *заместители первого порядка,* чаще не содержащие двойных связей и направляющие электронное облако в *о-* и *п*-положения), вторые — как электроноакцепторные (—*M*-эффект, *заместители второго порядка,* чаще содержащие двойные связи и направляющие электронное облако в *м*-положение).

Ауксохромные группы

$$-F < -CH_3 < -Cl < -Br < -OH < -OCH_3 < -NH_2 < NHCH_3 < -N(CH_3)_2 < < -NHC_6H_5 < -O^-$$

Антиауксохромные группы

$$-NH_3^+ < -SO_2NH_2 < -COO^- < -CN < COOH < -COOCH_3 < < -COCH_3 < -CHO < -NO_2$$

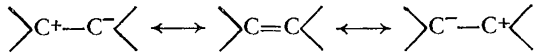
За немногими исключениями группа C=C, алкильные группы и галогены при введении в хелатные лиганды выступают в роли как хромофоров, так и ауксохромных и антиауксохромных групп. При хелатообразовании свободные электронные пары этих групп деформируются, что приводит к изменению хромофорной системы хелатообразующего реагента (разд. 1.6.1.2). В зависимости от типа группы и величины эффекта сдвиг может быть как *гипсохромным* (в коротковолновую область), так и *батохромным* (в длинноволновую область). В первом приближении можно считать, что *повышение электронной плотности на ауксохроме и ее снижение на антиауксохроме при хелатообразовании приводит к батохромному сдвигу, и, наоборот, снижение электронной плотности на ауксохроме и ее повышение на антиауксохроме приводит к гипсохромному сдвигу полос хелата по отношению к свободному хелатообразующему реагенту.* Солеобразование с участием хромофоров закономерно приводит к батохромному сдвигу в случае ауксохрома —OH(⟶—O^-), гипсохромному сдвигу в случае ауксохрома $-NH_2$ (который при этом переходит в очень слабый антиауксохром $-NH_3^+$) и антиауксохрома —COOH(⟶—COO^-) (о сравнении влияния ионов металлов и протона см. стр. 143).

Во всех интенсивно окрашенных хелатах и в большинстве хелатообразующих реагентов имеется сопряженная π-система, в которой π-электроны делокализованы и не принадлежат более какой-либо одной связи. Фактически распределение электронной плотности описывается как промежуточное состояние (мезомерия) между различными граничными формами. Для соединений с такими сопряженными системами поглощение света нельзя отнести к какой-то отдельной связи — оно обусловлено всей электронной π-системой. Сопряженные системы отличаются не только тем, что поглощают в длинноволновой области, но и очень интенсивным поглощением. Рассмотрим несколько примеров.

1.6.2.1. ПОЛИЕНЫ

Основное состояние полиенов, за исключением полярных концевых групп, описывается неполярными структурами, в то время как полярные структуры используются для описания возбужденных состояний;

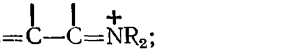
например, для этилена



Чем больше различается энергия полярных граничных структур, тем выше мезомерная стабилизация возбужденного состояния по отношению к основному и тем меньше разность энергий между ними. Таким образом, максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область: от 20 до 25 нм на каждую группу .

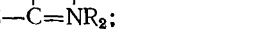
Если в соединении имеются полярные концевые группы со свободными электронными парами (*ауксохромные* и *антиауксохромные*), это приводит к еще большему батохромному сдвигу с одновременным повышением интенсивности поглощения.

Заметный сдвиг наблюдается уже при введении одной ауксохромной концевой группы (а). Ее влияние усиливается, если одновременно на противоположном конце полиена вводится антиауксохромная группа (б) из-за большего сродства к электрону у атома кислорода, чем у углерода. Наибольший эффект достигается при симметричном расположении двух ауксохромных (в) или антиауксохромных групп (г) в результате резонансного взаимодействия. В этом случае батохромный сдвиг составляет $\sim$100 нм на одну винильную группу.

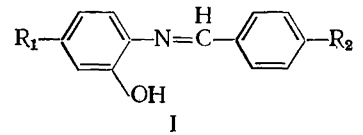
а)  ;

б) ;

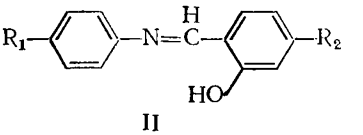
в) ;

г)  .

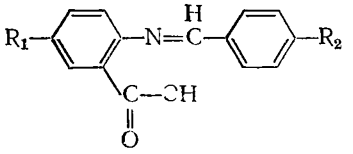
Если ауксохромная группа или *несимметричный хромофор* расположены в середине цепи (карбазоны, семикарбазоны, азометины), то батохромный сдвиг, обусловленный резонансным взаимодействием, проявляется только в одной половине молекулы, причем эффект слабее. Это справедливо в некоторой степени также и для карбонильной группы, например в куркумине (см. ниже), в котором эта группа находится в резонансном взаимодействии с полиметиновой цепью. Действие ауксохромных и антиауксохромных групп на несимметричные хромофорные группы, расположенные внутри полиеновой цепи, определяется положением этих групп. Ауксохромные группы сдвигают максимум поглощения в большей степени в том случае, когда они расположены ближе к азоту, в то время как антиауксохромные группы действуют сильнее, если они расположены ближе к кислороду. В качестве примера можно рассмотреть *азометиновые хелаты*. Хелаты, синтезированные на основе *о*-аминофенола (I), поглощают в более длинноволновой области по сравнению с хелатами, синтезированными на основе салицилового альдегида (II, IV) или антраниловой кислоты (III, IV). Иногда, например при образовании хелатов реагентами III и IV с дифенилбором или фенилбором, наблюдается даже небольшой гипсохромный сдвиг. Более сильный батохромный сдвиг наблюдается при введении аминогруппы в положение R_1 и(или) нитрогруппы в положение R_2. В хромофорах атом азота более электроотрицателен по сравнению с метиновой группой, поэтому эффект введения ауксохромных групп в азобензоле сильнее, чем в случае стильбена.



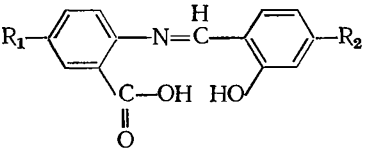
I



II

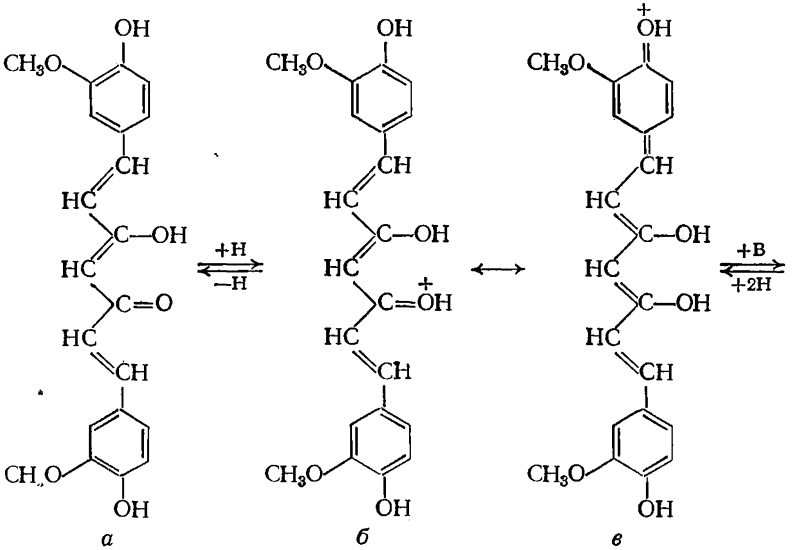


III

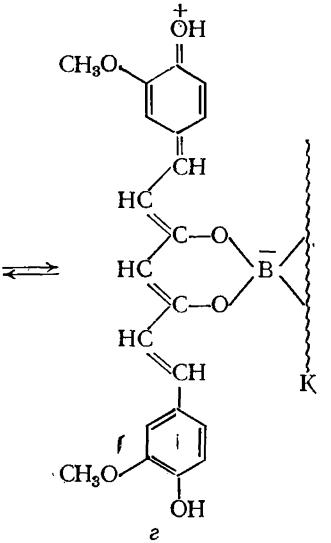


IV

К группе симметричных полиенов относятся ионные полиметиновые красители с нечетным числом двойных связей $\rangle C=C\langle$, в том числе ряд таких хелатообразующих реагентов, как 1,3-дикетоны в енольной форме, например ацетилацетон. Типичным является реагент набор — *куркумин:*



а *б* *в*



г

а) $\lambda_{макс} = 420$ нм, $\varepsilon = 5{,}9 \cdot 10^4$ (в диоксане);
в) $\lambda_{макс} = 555$ нм, $\varepsilon = 7{,}36 \cdot 10^4$ [2230], $\varepsilon = 6{,}02 \cdot 10^4$ [874] (в смеси диоксан—фенол);
г) К—куркумин, $\lambda_{макс} = 555$ нм, $\varepsilon = 18{,}0 \cdot 10^4$ [2055] (в этаноле), $\varepsilon = 14{,}6 \cdot 10^4$ [2167] (в смеси гексанон—фенол);
К—оксалат, $\lambda_{макс} = 540 - 550$ нм, $\varepsilon = 9{,}0 \cdot 10^4$ [2055], $\varepsilon = 6{,}17 \cdot 10^4$ [2056] и $\varepsilon = 5{,}76 \cdot 10^4$ [1813] (в смеси этанол—ледяная уксусная кислота);
К—$2C_6H_5$, $\lambda_{макс} = 500$ нм, $\varepsilon = 5{,}6 \cdot 10^4$ [2246] (в бензоле).

Свободную молекулу куркумина (а) можно условно рассматривать как состоящую из двух несопряженных фрагментов (несимметричное распределение заряда), однако в результате обменного взаимодействия с карбонильной группой эта молекула поглощает в довольно длинноволновой области.

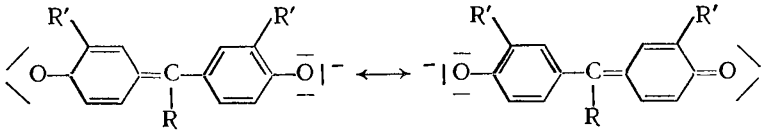
При протонировании в сильных кислотах более благоприятными становятся мезомерные формы (*б, в*) с единой сопряженной системой (*в*). Это приводит к значительному батохромному сдвигу с одновременным возрастанием интенсивности поглощения и к такому расположению енольных групп ОН, которое обусловливает селективное взаимодействие с бором. В этой форме реагент образует эфирный хелат бора (стр. 22) с депротонированием реагента. Комплекс не разрушается при разбавлении раствора спиртом. Положение полос и интенсивность поглощения остаются приблизительно такими же и для протонированной молекулы [2230]. Коэффициент поглощения практически не изменяется, если вторая половина молекулы хелата замещается на бесцветную группу, такую, как оксалатная, или две фенильные группы. Для симметричного хелата, образованного двумя молекулами куркумина, коэффициент поглощения приблизительно в два раза выше.

Полученные ранее данные Хайеса и Меткэлфа [874], из которых следовало, что хелат бора содержит три молекулы куркумина и что коэффициент поглощения хелата в три раза больше коэффициента поглощения протонированного куркумина, должны быть исправлены; в результате более поздних исследований получено значение $7{,}36 \cdot 10^4$ [2246]. Значение, полученное Хайесом и Меткэлфом для протонированного куркумина ($\varepsilon = 6{,}02 \cdot 10^4$), занижено, что объясняется неполным протонированием реагента. Коэффициент поглощения *дикуркуминатоборобисульфата* (*розоцианин* [2055], $\varepsilon = 18 \cdot 10^4$), определенный Шпицером и Штрикландом [2056], по-видимому, несколько завышен. Измерением при других условиях — после экстракции ионного ассоциата [2167] — получено значение $\varepsilon = 14{,}61 \cdot 10^4$.

При образовании хелата бора с куркумином бор лишь фиксирует интенсивно поглощающую молекулу лиганда и мало влияет на хромофорную систему. Влияние центрального иона наблюдается, если бор заменить на фенильные группы, как это имеет место при образовании куркуминовых хелатов с дифенилборной или фенилборной кислотами. В этом случае происходит заметный сдвиг длинноволновой полосы поглощения в коротковолновую область. Это можно объяснить тем, что в этих хелатах предпочтительной оказывается кетонная форма непротонированного куркумина. В пользу такого предположения говорит и тот факт, что эти хелаты можно получить в соответствующих растворителях из непротонированной формы куркумина [1747, 1813].

1.6.2.2. ДИ- И ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Трифенилметановые красители широко используются как *металлохромные индикаторы* и фотометрические реагенты. Дифенилметановые красители реже используются в аналитической химии. Однако хромофорная система одинакова в обоих случаях:



В качестве хелатообразующих реагентов используются соединения, которые в *м*-положениях (R′) имеют по крайней мере еще одну донорную группу (R′=—O⁻, —CH_2—N(COO⁻)(COO⁻), так что вместе с OH- или O-группой в *п*-положении образуется функциональная хелатообразующая группировка. Дополнительные группы в *м*-положениях едва ли влияют на хромофорную систему. Ди- и трифенилметановые красители с симметрично расположенными ауксохромными группами поглощают практически в одной и той же области независимо от того, являются ли эти соединения кислотами (с —O⁻) или основаниями (с —NR_2), как в случае полиенов. В качестве хелатообразующих реагентов, как правило, используют кислые красители.

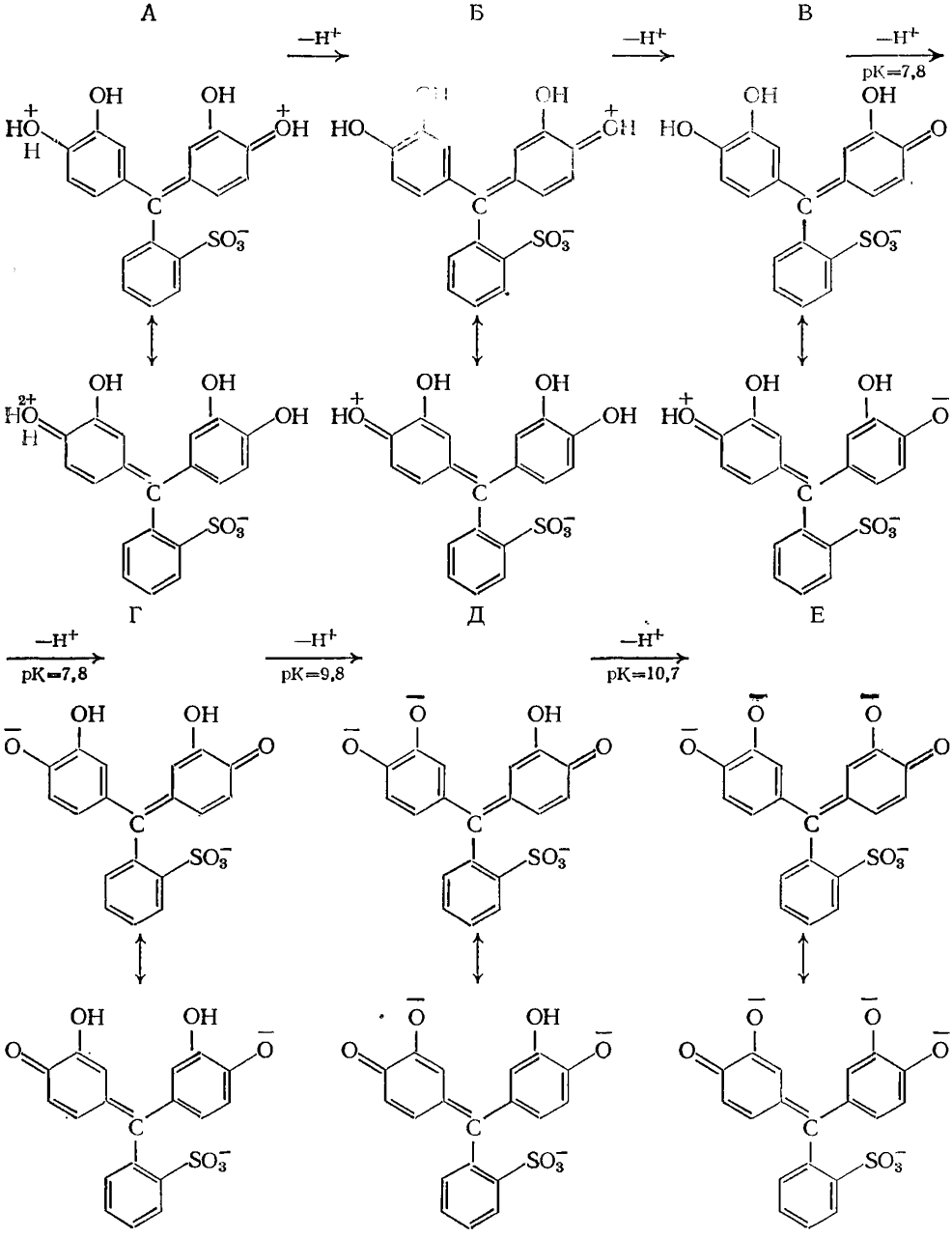
Металлохромные индикаторы являются также pH-индикаторами. Уже Шварценбах [1909] показал, что *анилин- и фенолсульфофталеин* в зависимости от значения pH изменяют окраску вследствие ступенчатого процесса диссоциации. При этом симметричные формы поглощают в длинноволновой области и область pH, в которой эти формы устойчивы, приблизительно в два раза больше области pH существования несимметричных форм. Аналогично ведут себя *индофенол и индамин* [1928].

В качестве примера на стр. 150 показана диссоциация и соответствующие мезомерные формы *пирокатехинового фиолетового (3,3′4′-триоксифуксон-2″-сульфокислота, пирокатехинсульфофталеин I)* [609, 2109].

Несимметричное распределение заряда по O⁻-группам в *м*-положениях (Д) приводит только к небольшому гипсохромному сдвигу, в то время как мезомерные формы хромофорных систем с O⁻-группами в *п*-положениях и хинонной группой остаются симметричными. «Симметричность» (Б, Г, Д, Е) и «несимметричность» (А, В) структур определяются поэтому только по распределению заряда на атомах кислорода, расположенных в *п*-положениях по отношению к хромофорной системе.

При образовании хелатов с ионами металлов, например с Sn (голубая или фиолетовая окраска), как правило, наблюдается спектр, близкий спектру «солевой формы» исходного хелатообразующего реагента. Однако образуются также соединения, дающие спектры с сильным гипсохромным сдвигом полос поглощения, хотя это наблюдается реже, например в случае Ag^+ (желтый комплекс). Существует мнение, что в первом случае в хелатообразовании участвуют в основном формы Г и Д, а во втором — форма В.

Записать спектр хелатов этих красителей значительно труднее, чем спектр различных форм красителей, поскольку накладываются как равновесия протонирования, так и равновесия образования хелатов. Эстерман [609] исследовал относительно простую систему с *пирокатехиновым фиолетовым и дифенилборной кислотой.* В этом случае бор в группе дифенилбора (Ph_2B^+) может выступать только в роли дикоординированного центрального иона [2192]. При этом с большинством красителей образуются хелаты с одним центральным атомом. Дифенилбор образует с пирокатехиновым фиолетовым хелат составов 1 : 1 (pK_{ML} = =6,62) и 2 : 1 (pK_{M_2L}=0,56, pK_{M_2L}=7,18). Образующиеся хелаты ма-



А. Несимметричная форма; очень кислые растворы.

Б. Симметричная форма; кислые растворы приблизительно до pH = 1,5; окраска красная; $\lambda_{макс} = 550$ нм.

В. Несимметричная форма; pH = 1,5—6; окраска желтая; $\lambda_{макс} = 450$ нм.

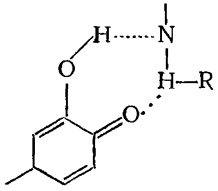
Г. Симметричная форма; при pH > 6 окраска фиолетовая; $\lambda_{макс} = 580$—590 нм (в аминах), $\lambda_{макс} = 610$—645 (в спиртах).

Д. Симметричная форма; окраска красно-фиолетовая; $\lambda_{макс} = 575$ нм.

Е. Симметричная форма; окраска красно-фиолетовая; $\lambda_{макс} = 575$—580 нм.

лоустойчивы и количественно образуются в растворах только в присутствии протоноакцепторных соединений (аминов). Это приводит еще к дополнительной трудности, так как амины сами по себе приводят к сильному батохромному сдвигу, например форма Г поглощает при

580—590 нм вместо 610—645 нм, что, вероятно, объясняется присоединением амина к красителю с участием мостиковых водородных связей



и с образованием хелатоподобной структуры. Однако соединение амина отличается от хелата положением полос поглощения и более сильной концентрационной зависимостью. В отсутствие амина была определена эффективная константа устойчивости *хелата пирокатехинового фиолетового с дифенилбором:* $(pK_{ML}^{эфф})_H = 2{,}64$, $(pK_{M_2L}^{эфф})_H = 0{,}63$ и $(p\bar{K}_{M_2L}^{эфф})_H = 3{,}27$. Равновесие протонирования лигандов влияет только на образование хелата состава 1 : 1, в то время как присоединение второго катиона дифенилбора не зависит от протонирования хелата. [Отклонение pK_{M_2L} от $(pK_{M_2L}^{эфф})_H$ не превышает ошибки эксперимента].

Из-за низкой устойчивости хелата бора измерения необходимо проводить в смеси этанола с водой или в абсолютном этаноле. Влияние растворителя на положение полос поглощения пирокатехинового фиолетового не превышает ±10 нм, так что полученный таким образом спектр хелата можно сравнивать со спектром пирокатехинового фиолетового в водном растворе.

Структуры, приведенные на стр. 152, дают возможность сопоставить важнейшие «диссоциированные» формы обоих хелатов. Для обозначения форм, соответствующих по распределению заряда свободным молекулам пирокатехинового фиолетового, использованы те же прописные буквы со штрихом. При одинаковом общем заряде симметричная форма Б переходит в несимметричную форму А′, В — в Б′ и Г — в В′. При этом периодическое изменение окраски значительно сдвигается в кислую область, что вообще характерно для хелатов. Кроме того, наблюдается сильный батохромный сдвиг как для симметричных (Б′, Г′), так и для несимметричной (В′) форм по отношению к свободному хелатообразующему реагенту.

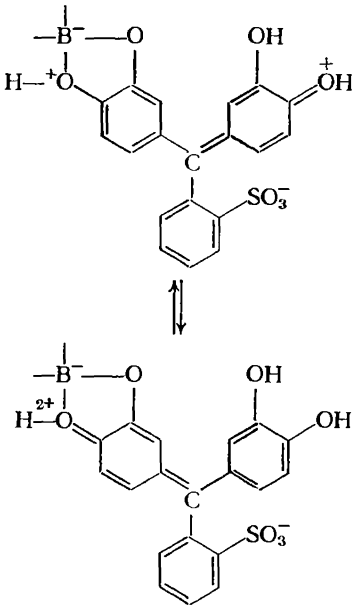
Сравнение форм А′ и А не представляется возможным, так как спектры второй формы неизвестны. Другие диссоциированные формы (форма В′ аналогична форме Д) обнаруживаются по гипсохромному сдвигу при добавлении фосфатного буферного раствора или раствора NaOH; однако при этом молекулы хелата быстро разрушаются. Другие возможные таутомерные формы хелатов спектрально неразличимы, например форма А′, обусловленная переходом протона на фрагмент молекулы, не участвующий в комплексообразовании с бором, и аналогичная в этом смысле форме А.

1.6.2.3. АРОМАТИЧЕСКИЕ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

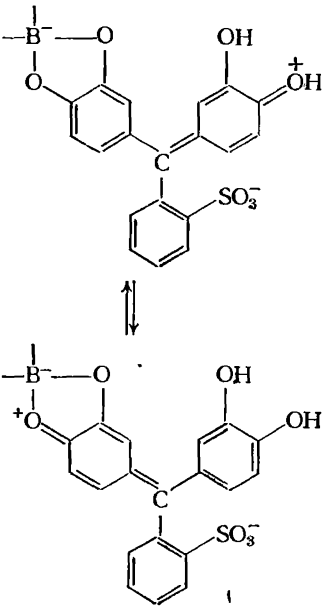
Насыщенные гетероциклические соединения по спектральным свойствам близки к алифатическим и поглощают свет в настолько коротковолновой области ($\lambda_{макс} < 200$ нм), что не имеют значения для аналитической фотометрии. *Поглощение ароматических гетероциклических соединений* зависит от электроотрицательности гетероатома. В ряду 5-членных гетероциклических соединений — *фуран, пиррол, тиофен* — электроотрицательность и ароматичность соединения возрастает; параллельно максимум поглощения сдвигается в красную область. Максимум поглощения тиофена расположен уже при 235 нм ($\varepsilon = 4500$).

Бензол как энергетически симметричная система с тремя двойными связями поглощает в относительно далекой УФ-области. Наиболее длинноволновая полоса поглощения соответствует слабоинтенсивному

А′ Б′

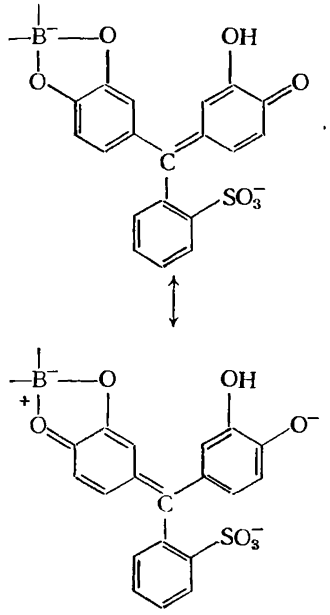


несимметричная форма
$\lambda_{макс} \approx 415$ нм

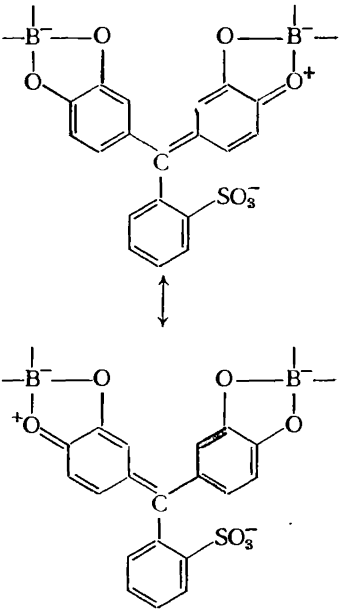


симметричная форма
$\lambda_{макс} \approx 650$ нм

В′ Г′



несимметричная форма
$\lambda_{макс} \approx 585$ нм



симметричная форма
$\lambda_{макс} \approx 665$ нм

«запрещенному» $\pi \longrightarrow \pi^*$-переходу и лежит при 255 нм. В конденсированных ароматических системах максимум поглощения сдвигается в красную область с одновременным возрастанием интенсивности; эффект сильнее для линейных систем. Длинноволновая полоса сдвигается в ряду *нафталин* (312 нм), *антрацен* (376 нм), *нафтацен* (475 нм). Коэффициент поглощения для двух последних соединений равен уже $\sim 10^4$. Положение полос и интенсивность поглощения этих соединений вполне подходят для аналитической химии, однако их применению препятствует растворимость хелатов соответствующих замещенных соединений (стр. 122 и сл.). Введение заместителей приводит к батохромному сдвигу, а хелатообразование — к еще большему сдвигу, так что производные нафталина, например нитрозонафтолы, представляют собой сравнительно широко распространенные реагенты.

Введение одного гетероатома в ароматическую систему обусловливает небольшое изменение полос поглощения, но коэффициенты поглощения длинноволновых полос сильно увеличиваются, так как нарушение симметрии системы снимает запрет с соответствующих переходов. В качестве примера можно привести характеристики длинноволновых полос поглощения для системы бензол — пиридин.

Бензол: $\lambda_{макс} = 198$, $\varepsilon_{макс} \approx 5000$; $\lambda_{макс} = 255$, $\varepsilon \approx 250$.

Пиридин: $\lambda_{макс} = 195$, $\varepsilon_{макс} \approx 7500$; $\lambda_{макс} = 256$, $\varepsilon \approx 1860$.

Подобная закономерность справедлива и для систем нафталин — хинолин и антрацен — акридин.

Однако аналогия в полосах поглощения нарушается ауксохромными группами, поскольку эффект ауксохромного заместителя определяется его положением по отношению к гетероатому. Уже в случае *фенантролина* влияние атома азота как ауксохрома превышает его влияние на ароматичность соединения и как следствие спектр соединения близок спектру дипиридила.

Протонирование гетероциклического атома азота приводит к сильному батохромному сдвигу (разд. 1.6.1.2) с одновременным повышением коэффициента поглощения. Эта же закономерность в общем справедлива для *хелатообразования*. *Полярный растворитель* также приводит к сдвигу полос поглощения и увеличению коэффициентов поглощения. Это следует учитывать при оценке поглощения растворов реагентов (стр. 267). При использовании неполярных растворителей этот эффект проявляется меньше (распределительная фотометрия, стр. 129). Основные причины такого поведения — образование соединений с мостиковыми водородными связями, донорно-акцепторное взаимодействие и, возможно, переходы с переносом заряда.

1.6.3. ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

Во многих случаях возбужденная молекула может передать свою энергию окружающей среде в виде эмиссии света (стр. 426). Флуоресцентное излучение вследствие частичной потери энергии возбужденными молекулами расположено в более длинноволновой области по сравнению со спектром поглощения. Флуоресценция характерна для органических молекул с жесткой структурой, полициклических ароматических или гетероциклических молекул, но едва ли здесь можно говорить о каком-то строгом правиле [822]. Однако можно утверждать, что если хелат флуоресцирует, то в большей или меньшей степени это справедливо и для хелатообразующего реагента.

Известно, что *диамагнитные хелаты*, например 8-оксихинолинаты, сильно флуоресцируют, в то время как соответствующие хелатообра-

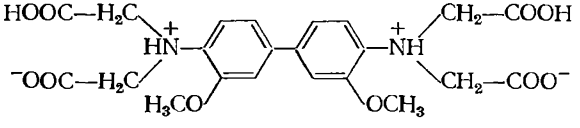
зующие реагенты слабо флуоресцируют. Это объясняется тем, что интенсивность $n \longrightarrow \pi^*$-перехода снижается благодаря упрочнению связи неподеленной пары электронов гетероатома при хелатообразовании [822, 1676, 1677]. В случае оксина это предположение подтверждается тем, что протонированная молекула оксина в концентрированной серной кислоте способна к значительно более интенсивной флуоресценции [1677]. В то же время азот оксихинолина полностью протонирован при pH<3, поэтому необходимо учитывать возможность тушения флуоресценции в присутствии воды благодаря сольватации гидроксильной группы и передачи энергии через мостиковые водородные связи.

Флуоресценция ограничена хелатами *диамагнитных катионов* со стабильными полностью заполненными электронными оболочками, так как в случае неполностью заполненных оболочек возможен перенос энергии («внутреннее тушение») вследствие колебания электронов [1676, 1677, 2075, 2430]. Однако из этого правила существуют исключения, например *трис-(5-метил-1,10-фенатролин)рутений(II)* [2282], для которого, вероятно, характерно слишком большое расстояние между заполненными и вакантными *d*-орбиталями и поэтому быстрый обмен электронами невозможен.

Парамагнитные катионы переходных металлов Fe, Cu, Co, V, Ti и др. гасят флуоресценцию и часто уже в небольших количествах гасят флуоресценцию хелатов других металлов. Несмотря на то что по техническим возможностям (стр. 430) люминесцентный метод часто более чувствителен по сравнению с фотометрическим, используется он реже, поскольку люминесценция очень сильно зависит от pH раствора, типа растворителя, концентрации реагентов, температуры и присутствия других, особенно «гасящих», молекул и ионов. Самогашения при высоких концентрациях можно избежать разбавлением растворов, но флуоресценция аналитически важного хелата часто гасится другими флуоресцирующими хелатами. Например, *оксинат циркония* в хлороформе флуоресцирует в три раза интенсивнее, чем *оксинат гафния*. Однако определение циркония в гафнии невозможно, так как оксинат гафния гасит флуоресценцию оксината циркония [822]. Поэтому в большинстве случаев флуорометрическое определение требует четкого предварительного разделения.

Катионы переходных металлов могут быть определены косвенными флуорометрическими методами, основанными на эффекте гашения.

Например, избыток ЭДТА можно оттитровать раствором меди(II) с использованием флуоресцентного индикатора, *о-дианизидинтетрауксусной кислоты*, собственная флуоресценция которой гасится благодаря хелатообразованию с ионом Cu^{2+} [164].



1.7. ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ И СПЕЦИФИЧНОСТИ МАСКИРОВАНИЕМ

К *селективным аналитическим реакциям* относятся такие реакции, которые можно использовать для открытия или определения ограниченной группы элементов. Соответственно реакция тем более селективна, чем меньше эта группа элементов. В предельном случае, когда реакция свойственна только одному элементу, говорят о *специфичной реакции*.

Исходя из структуры реагентов, очень немногие реагенты могут быть селективными при определенных условиях реакций. Более или менее специфичных реагентов очень мало. Абсолютно специфичных реагентов вообще нет; само понятие «специфичность» реагентов зависит не только от условий реакции, но и от концентрации сопутствующих металлов и требуемой точности метода определения.

Для количественного определения элементов в присутствии других, часто заранее неизвестных соединений необходимы специфичные реакции или последовательность реакций. Это достигается применением методов разделения, таких, как осаждение, хроматография, ионный обмен, дистилляция, экстракция и др. Однако важнейшей вспомогательной операцией является «маскирование» мешающих элементов или соединений, т. е. образование комплекса (иногда осадка) с мешающим элементом так, чтобы этот элемент с собственно реагентом, использующимся для определения анализируемого элемента, вообще не взаимодействовал или по крайней мере это взаимодействие было бы пренебрежимо малым. Важнейшее требование, которому должны удовлетворять *маскирующие комплексообразующие реагенты,* состоит в том, что эти реагенты не должны заметно влиять на реакцию определяемого элемента с основным реагентом. Однако с небольшим мешающим влиянием приходится мириться; оно учитывается эмпирически при построении калибровочной кривой.

Полноту маскирования катиона (или катионов) металла при использовании комплексных соединений можно рассчитать исходя из *эффективных полных констант устойчивости* $(\overline{K}^{\text{эфф}}_{\text{ML}_n})_{\text{Н}}$ (разд. 1.4.1) комплексов всех интересующих катионов с соответствующим комплексообразующим реагентом. При применении для маскирования реакций осаждения следовало бы использовать соответственно величины *произведений растворимости.*

Обозначим определяемый катион металла M, а реагенты, использующиеся для определения элемента и для маскирования, L и T соответственно. Тогда в случае образования одноядерных комплексов с числом лигандов x и p получим следующие выражения для эффективных констант устойчивости:

$$\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{\text{ML}_x}\right)_{\text{Н}} = \frac{[\text{ML}_x]}{[\text{M}]\,[\text{L}]^x},$$

$$\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{\text{MT}_p}\right)_{\text{Н}} = \frac{[\text{MT}_p]}{[\text{M}]\,[\text{T}]^p}.$$

Если в растворе присутствуют как L, так и T, то концентрация [M] в обоих уравнениях одинакова, следовательно, преобразуя их, можно получить выражение

$$\frac{[\text{T}]^p}{[\text{L}]^x} = \frac{\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{\text{ML}_x}\right)_{\text{Н}}[\text{MT}_p]}{\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{\text{MT}_p}\right)_{\text{Н}}[\text{ML}_x]}.$$

Это уравнение позволяет рассчитать необходимое соотношение концентраций маскирующего реагента и реагента, используемого для собственно аналитической реакции.

Если принять, что мешающее влияние маскирующего реагента на аналитическую реакцию не должно превышать 0,1%, и если можно пренебречь другими соединениями M, то условия определения должны удовлетворять требованию $[\text{ML}_x] \geqslant [\text{MT}_p] \cdot 10^3$ или

$$\frac{[\text{T}]^p}{[\text{L}]^x} \leqslant \frac{\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{\text{ML}_x}\right)_{\text{Н}}}{\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{\text{MT}_p}\right)_{\text{Н}}} \cdot 10^{-3}.$$

Необходимо учитывать, что зависимость концентрации комплексов $[ML_x]$ и $[MT_p]$ от концентраций [L] и [T] определяется дентатностью соответствующих лигандов (значениями x и p). Например, для октаэдрических комплексов с монодентатным лигандом ($p=6$) и бидентатным лигандом ($x=3$) — наиболее распространенный случай — и с равными полными константами устойчивости $\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{ML_x}\right)_H = \left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{MT_p}\right)_H$ сформулированное требование будет еще выполняться при $[T]=[L]=0{,}1$ М. Соотношение становится еще более благоприятным при снижении концентрации [T] и возрастании дентатности лиганда L. Но это соотношение становится чрезвычайно неблагоприятным при большей концентрации [T]. Из этого следует практически важный вывод, что концентрация свободного маскирующего реагента не должна быть выше необходимой. Соотношение, естественно, становится гораздо более благоприятным, если $\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{ML_x}\right)_H \gg \left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{MT_p}\right)_H$.

Этот пример также показывает, что маскирование других ионов возможно и в том случае, когда константа устойчивости определяемого комплекса по порядку величины близка к константе устойчивости маскируемого комплекса.

При расчетах концентрации маскируемого иона металла M′ следует принять, что степень взаимодействия этого металла с реагентом, используемым для определения основного металла, не должна превышать 0,1%, т. е. $[M'L_y]\cdot 10^3 \leqslant [M'T_q]$. (Если коэффициент молярного поглощения соединения $M'L_y$ очень высокий, то при фотометрическом определении иногда это соотношение должно быть уменьшено на 10^{-3}% и еще больше, т. е. $[M'L_y]\cdot 10^5 \leqslant [M'T_q]$.)

$$\frac{[T]^q}{[L]^y} \geqslant \frac{\left[\overline{K}^{\text{эфф}}_{M'L_y}\right]_H}{\left[\overline{K}^{\text{эфф}}_{M'T_q}\right]_H}\cdot 10^3.$$

При использовании монодентатных маскирующих реагентов T и полидентатных реагентов для аналитической реакции справедливо условие $\left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{M'T_q}\right)_H \gg \left(\overline{K}^{\text{эфф}}_{M'L_y}\right)_H$, так что в этом случае приведенное выше замечание о концентрации маскирующего реагента можно не учитывать. С другой стороны, очень эффективны комбинации из полидентатных маскирующих реагентов T, например ЭДТА, и реагентов для определения L с меньшей дентатностью. Однако этот случай предполагает наличие большой разности общих констант устойчивости комплексов определяемого металла M.

Ченг [414] предложил для оценки возможности определения иона металла M с реагентом L в присутствии маскирующего реагента T использовать *отношение селективности* (О.С.)

$$\text{О.С.} = \frac{(pM_L)^2}{pM_T},$$

где pM_L и pM_T — отрицательные значения концентраций ионов металлов в чистых растворах соответствующих комплексов с L и T. Определение возможно при О.С.>7. И наоборот, для маскируемого металла вводится *отношение маскирования* (О.М.)

$$\text{О.М.} = \frac{(pM'_T)^2}{pM'_L}.$$

При О.М.>7 можно считать, что M′ маскируется полностью. Обычно таблицы содержат значения pM для очень немногих комплексов, но эти величины можно рассчитать из эффективных полных констант устойчивости.

Такие расчеты легко выполнимы только в том случае, когда необходимо учитывать несколько компонентов раствора. Расчеты становятся очень трудоемкими при учете взаимодействия многих элементов с большим числом маскирующих реагентов, что чаще всего и приходится делать на практике. В этом случае эмпирическая проверка быстрее приводит к цели. Разработан [895] селективный метод, позволяющий определять до 100 мкг Fe, Cu, Mo, Co, Cd, Nb, Ta и Ni в присутствии 71 элемента, причем количество каждого элемента может достигать 10 мг. Было бы очень полезно, если бы вообще при разработке новых

аналитических методов исследовалось влияние всех других элементов. На многочисленные удобные комбинации нескольких маскирующих реагентов указал Ченг [414]. Обычно использующиеся маскирующие реагенты на катионы приведены в табл. 30 (см. приложение в конце книги).

Во многих случаях требуется также использовать *реакции демаскирования*. Демаскирование часто можно осуществить, используя реакции образования летучего соединения, а также подкислением и нагреванием растворов (HCN, HF, SO_2, H_2S и т. п.), подщелачиванием раствора (NH_3), нагреванием раствора вблизи изоэлектрической точки летучего хелатообразующего реагента (например, при нагревании раствора оксина при pH=7,5), окислительным разложением органического реагента. При подкислении раствора ЭДТА и аналогичные соединения выпадают в осадок, а полиамины становятся неактивными. Ион CN^- взаимодействует с формальдегидом с образованием нитрила гликолевой кислоты; эта реакция позволяет, однако, разрушить только относительно слабые комплексы (Zn, Cd, Ni [2342]) в присутствии других хелатообразующих реагентов. Ион F^- может быть связан в комплекс добавлением Be, Al, Fe, B и других металлов. Другие комплексообразующие соединения также можно связать в комплекс с подходящим катионом и, таким образом, провести реакцию демаскирования.

1.8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТОВ

Уравнение Нернста

$$E = E^0_{M^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \cdot \gamma = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg [M^+] \cdot \gamma$$

показывает зависимость потенциала системы $M^{n+}/M^{\pm 0}$ от активности ионов металлов.

Здесь γ — коэффициент активности, который для упрощения в следующих уравнениях опускается. По определению, активность металла равна единице. Знак *нормального*, или *стандартного, потенциала* E^0 определяется таким образом, что потенциал всех благородных металлов имеет положительный знак, а остальных металлов — отрицательный знак по отношению к потенциалу нормального водородного электрода. В литературе на английском языке чаще используется обратное обозначение; соответственно при логарифмировании знак изменяется на противоположный.

При добавлении комплексообразующих реагентов к раствору соли металла активность (концентрация) иона металла в растворе уменьшается, благодаря чему потенциал системы становится более отрицательным по отношению к нормальному водородному электроду. Если в уравнение Нернста ввести полную константу устойчивости $\overline{K}_{ML_x}$, получим следующее выражение:

$$E = E^0_{M^{n+}} - \frac{0{,}059}{n} \cdot p\overline{K}_{ML_x} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[ML_x]}{[L]^x}.$$

Выражение

$$E^0_{ML_x} = E^0_{M^{n+}} - \frac{0{,}059}{n} \cdot p\overline{K}_{ML_x}$$

можно обозначить как *нормальный, или стандартный, потенциал комплекса* ML_x.

Аналогично при добавлении лиганда к раствору изменяется *потенциал полуволны* в полярографии. На измерении потенциала системы и потенциала полуволны в зависимости от концентрации основаны очень хорошие методы определения констант устойчивости [1345], причем очевидно, что при этом необходимо учесть зависимость концентрации

[L] от pH раствора введением величины α (разд. 1.4.1, 3.1.2). В приведенных выше уравнениях этой величины нет. Однако возможность изменения потенциала в *электрогравиметрии* и потенциала полуволны в *полярографии,* вольтаметрическом и амперометрическом титровании введением комплексообразующих реагентов позволяет разрабатывать методы разделения и определения металлов с близкими нормальными потенциалами. Сдвиг потенциала системы определяется константами устойчивости соответствующих комплексов. Для этих целей используют очень многие комплексообразующие реагенты, правда, чаще всего применяют монодентатные неорганические и реже простые полидентатные лиганды, такие, как щавелевая и винная кислоты. В последнее время стали использовать ЭДТА. Возможности использования комплексообразующих реагентов в электрогравиметрии рассмотрены Пэрри и Лайонс [1596] и в полярографии Брастедом и Кули [297].

Чтобы показать влияние комплексообразующих реагентов на окислительно-восстановительные потенциалы системы, можно использовать следующий вариант уравнения Нернста:

$$E = E^0_{M^{n+}/M^{m+}} + \frac{0{,}059}{n-m} \lg \frac{[M^{n+}]}{[M^{m+}]} \quad (n > m).$$

Константы устойчивости катионов одного и того же металла в разных степенях окисления с одним и тем же лигандом едва ли могут быть одинаковыми. Изменение окислительно-восстановительного потенциала при добавлении к системе комплексообразующих реагентов можно показать введением общих констант устойчивости. Если оба комплекса имеют одинаковое число лигандов, то

$$E = E^0_{M^{n+}/M^{m+}} + \frac{0{,}059}{n-m}\left(p\bar{K}_{M^{m+}L_x} - p\bar{K}_{M^{n+}L_x} + \lg \frac{[M^{n+}L_x]}{[M^{m+}L_x]}\right).$$

Выражение

$$E^0_{M^{n+}L_x/M^{m+}L_x} = E^0_{M^{n+}/M^{m+}} + \frac{0{,}059}{n-m}\left(p\bar{K}_{M^{m+}L_x} - p\bar{K}_{M^{n+}L_x}\right)$$

определяет *нормальный,* или *стандартный,* потенциал комплекса. В данном случае, когда оба комплекса содержат одинаковое число лигандов, окислительно-восстановительный потенциал комплекса теоретически не зависит от значения pH. Если оба комплекса содержат разное число лигандов, то окислительно-восстановительный потенциал комплекса зависит от концентрации лиганда и, следовательно, от pH (стр. 45, 130 и сл.).

Окислительно-восстановительные системы с одинаковым числом лигандов представляют собой очень удобные окислительно-восстановительные индикаторы для оксидометрии, если они отвечают следующим требованиям: один из двух хелатов должен быть интенсивно окрашен. Если же окрашены оба хелата, необходимо, чтобы окраска хелатов существенно различалась. Хелаты, по крайней мере интенсивно окрашенный хелат, должны быть настолько устойчивыми, чтобы не разрушаться в присутствии других комплексообразующих реагентов. Очевидно, что этим требованиям будут удовлетворять только очень селективные хелаты.

Полностью этим требованиям удовлетворяют хелаты, которые образуют *о,о'*-фенантролин и α,α'-дипиридил и производные этих реагентов с Fe(II) (ферроины, стр. 121) Ru(II) и Os(II). Удобным индикатором должен быть также высокоселективный купроин (стр. 121), однако эта система до сих пор не изучена с этой точки зрения. В табл. 20 приведены наиболее часто использующиеся окислительно-восстановительные реагенты этой группы.

Таблица 20

Окислительно-восстановительные хелатные индикаторы

Индикатор	Окраска		$E^0_{M^{2+}L_3/M^{3+}L_3}$, В	Литература
	окисленная форма	восстановленная форма		
Ru^{II}/α, α′-Дипиридил (нитрат)	Бесцветная	Желтая	1,33 1,25	2076 295
Ru^{II}/1,10-Фенантролин (нитрат)	»	»	1,29	564
Fe^{II}/5-Нитро-1,10-фенантролин (сульфат)	Бледно-голубая	Красная	1,25	1837 2019
Fe^{II}/1,10-фенантролин (сульфат)	»	»	1,10	295
Fe^{II}/5-Метил-1,10-фенантролин (сульфат)	»	»	1,06	295
Fe^{II}/5,6-Диметил-1,10-фенантролин (сульфат)	»	»	1,00	295
Fe^{II}/α,α′-Дипиридил (сульфат)	»	»	0,97	376
Fe^{II}/4,7-Диметил-1,10-фенантролин (сульфат)	»	»	0,88	295
Fe^{II}/3,4,7,8-Тетраметил-1,10-фенантролин (сульфат)	Желтовато-зеленая	»	0,85	295

Очень немногие окислительно-восстановительные индикаторы обладают высокими окислительно-восстановительными потенциалами. Они имеют большое значение при титровании сильными окислителями, такими, как сульфат церия(IV), бихромат и т. п.

Окислительно-восстановительные потенциалы ферроиновых систем хорошо отражают *изменение констант устойчивости* соответствующих комплексов (стр. 295), которое и следовало ожидать при введении электронодонорных (CH_3—) или электроноакцепторных (—NO_2) групп (стр. 113). При введении метильной группы повышается электронная плотность на донорном атоме азота. Устойчивость обоих хелатов должна возрастать. Однако более высокая электронная плотность должна приводить к более быстрому повышению устойчивости хелата железа(III) из-за его криптоноподобной электронной конфигурации. Это приводит к тому, что разность значений $p\overline{K}_{ML_x}$ становится меньше и окислительно-восстановительный потенциал по сравнению с хелатами незамещенного 1,10-фенантролина уменьшается. Бранд и Смит [295] действительно нашли, что введение метильных групп в положения 3 и 8 приводит к снижению потенциала на 0,03 В, в положения 5 и 6 — на 0,04 В и в положения 4 и 7 — на 0,11 В. Эффект влияния замещения метильных групп приблизительно аддитивен, так что окислительно-восстановительный потенциал хелатов железа с замещенными в разное положение 1,10-фенантролинами можно рассчитать с точностью до ±0,04 В. Введение электроноакцепторных групп, наоборот, должно приводить к относительно большому снижению устойчивости хелатов железа(III) по сравнению с хелатами железа(II). При этом разность значений $p\overline{K}_{ML_x}$ будет больше и окислительно-восстановительный потенциал становится более положительным. Из данных табл. 20 видно, что потенциал 5-нитроферроиновой системы на 0,15 В выше, чем потенциалы для систем незамещенных ферроинов.

2. ХЕЛАТЫ В ГРАВИМЕТРИИ

2.1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Реагенты для гравиметрического анализа должны удовлетворять следующим важнейшим требованиям:

1) в условиях осаждения давать осадок только с определенным элементом;

2) осадок необходимо перевести в соединение стехиометрического состава, которое может быть взвешено;

3) избыток реагента должен легко удаляться из осадка при промывании или просушивании;

4) избыток реагента по возможности не должен мешать определению других элементов в фильтрате или легко удаляться.

Реагенты для гравиметрического анализа должны обладать высокой селективностью или условия осаждения должны быть такими, чтобы осаждение было селективным.

2.1.1. СРАВНЕНИЕ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОСАДИТЕЛЯМИ

Неорганические реагенты для осаждения, как правило, хорошо отделяются от осадка и редко вызывают какие-либо затруднения при последующем определении элементов в фильтрате. Однако почти все неорганические осадители низкоселективны, так что в большинстве случаев их использование предполагает отделение большей части сопровождающих элементов перед собственно определением. Органические реагенты, напротив, значительно более селективны, но часто только с большим трудом могут быть отделены от осажденного соединения металла и мешают последующему определению других элементов в фильтрате. Помимо более высокой селективности многие органические осадители, особенно применяемые для микроопределений, превосходят неорганические благодаря более высокому «весу осадка» (стр. 127). При использовании органических осадителей определяемый элемент составляет относительно небольшую часть осадка, что позволяет определять меньшие количества металлов.

Существует ряд органических осадителей, которые образуют с определяемыми элементами обычные соли. Однако гораздо большее значение имеют органические реагенты, которые образуют плохо растворимые хелаты. Возможность образования таких соединений основывается на наличии определенных функциональных групп, расположенных так, что при образовании соединений насыщаются как электрохимическая, так и координационная валентность центрального атома. Поэтому хелатообразующие реагенты наряду с кислотными группами, которые содержат атомы водорода, способные замещаться на металл (солеобразование), должны содержать атомы, способные к образованию координационных связей с ионами металлов (комплексообразование).

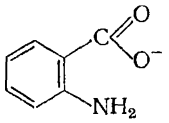
2.1.2. РАСТВОРИМОСТЬ ХЕЛАТОВ И ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Важные для образования хелатов функциональные группировки органических реагентов имеют значение еще с одной точки зрения: именно эти группировки обусловливают в зависимости от своей приро-

ды большую или меньшую растворимость реагентов в воде (стр. 127). Растворимость реагентов в воде имеет очень большое значение для гравиметрии, так как именно этим определяется возможность отделения избытка реагента от осажденного хелата промыванием.

Растворимость органических соединений в первую очередь определяется числом доступных для гидратации атомных группировок. К ним прежде всего относятся группы $—SO_3H$, —COOH, —OH и $—NH_2$. Хорошие хелатообразующие реагенты для гравиметрического анализа содержат несколько таких группировок, которые затем при комплексообразовании с металлом оказываются полностью блокированными. Хелаты таких реагентов очень мало растворимы в воде, так как при комплексообразовании гидратирующиеся группировки оказываются полностью блокированными. Для наглядности достаточно привести два примера.

Соли *антраниловой кислоты* с щелочными металлами



очень хорошо растворимы в воде, так как обе гидрофильные группы полностью доступны для молекул воды. Однако комплексы антраниловой кислоты с большинством двухвалентных металлов имеют такую структуру, что оба гидрофильных центра оказываются блокированными и молекулы воды благодаря объемистым органическим фрагментам молекулы не могут приблизиться к гидрофильным центрам. Поэтому эти хелаты очень плохо растворимы в воде, как это следует из данных, приведенных в табл. 21.

Таблица 21

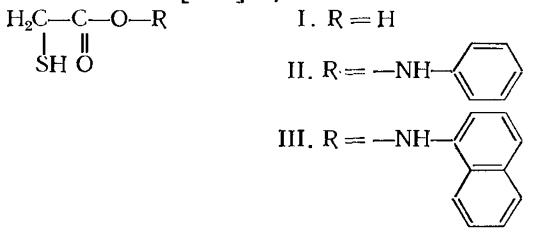
Произведение растворимости некоторых хелатов антраниловой кислоты [1729]

Металл	Произведение растворимости	Металл	Произведение растворимости
Cd	$5{,}4\cdot10^{-9}$	Mn	$5{,}3\cdot10^{-7}$
Co	$2{,}1\cdot10^{-10}$	Ni	$8{,}1\cdot10^{-10}$
Cu	$6{,}0\cdot10^{-14}$	Zn	$5{,}9\cdot10^{-10}$

Блокирование обеих гидратирующихся группировок характерно также для *8-оксихинолина* (HOx) (стр. 77), который образует труднорастворимые хелаты со многими металлами. Гидрофильные группы хелата экранируются от молекул воды органическим фрагментом хелата тем лучше, чем больше молекул хелатообразующих реагентов взаимодействуют с центральным атомом. Поэтому растворимость оксихинолинатов трехвалентных металлов ($MeOx_3$), как правило, значительно ниже растворимости октаэдрических оксихинолинатов двухвалентных металлов. Это обусловлено тем, что атомы двухвалентных металлов для насыщения координационной сферы присоединяют еще две молекулы воды, играющих роль монодентатных лигандов, с образованием соединений состава $MeOx_2\cdot2H_2O$ [2223].

Из эффекта экранирования следует, что не только природа и число гидратирующихся групп в органической молекуле определяют растворимость хелата в водных растворах, но в известной степени и молекулярный вес соединения. Этот вывод справедлив и для самого органического реагента, поскольку энергия гидратации органической молекулы,

необходимая для растворимости реагента в воде, при постоянном числе гидрофильных групп обусловливает тем большую растворимость молекулы, чем меньше молекула и чем меньше ее гидрофобный фрагмент. Уменьшение растворимости реагента благодаря увеличению размера гидрофобного фрагмента молекулы снижает также и растворимость хелата. Чувствительность гравиметрических хелатообразующих реагентов с одинаковыми реакционными группами также возрастает параллельно увеличению молекулярного веса реагента. Это стало ясно после исследования Бергом и Роблингом [198] *производных тиогликолевой кислоты.*



Показано, что при осаждении меди, серебра и золота из 0,2 н. раствора минеральной кислоты с использованием тиогликолевой кислоты (I) и ее производных (II, III) возможно определение этих элементов из растворов со следующими минимальными концентрациями:

	I	II	III
Cu	$1:(2\cdot10^5)$	$1:(4\cdot10^6)$	$1:(10\cdot10^6)$
Ag	$1:(1\cdot10^6)$	$1:(3\cdot10^6)$	$1:(5\cdot10^6)$
Au	$1:(5\cdot10^5)$	$1:(1\cdot10^6)$	$1:(2{,}5\cdot10^6)$

Растворимость хелатообразующего реагента и растворимость хелата в воде при изменении гидрофобного фрагмента органической молекулы до некоторой степени изменяются параллельно. Поэтому повышение чувствительности реагента в результате увеличения гидрофобного фрагмента молекулы приводит одновременно к ухудшению его аналитических свойств, так как чем выше молекулярный вес реагента, тем труднее отмыть избыток его от осадка хелата.

Область pH осаждения элементов зависит от природы «кислотных групп» хелатообразующих реагентов. Для близких по строению реагентов, как правило, справедливо следующее утверждение: чем выше константа диссоциации реагента, тем из более кислых растворов возможно осаждение (стр. 116). Например, константа диссоциации 5-галогенозамещенных 8-оксихинолина приблизительно на порядок величины выше константы диссоциации исходного реагента. Введение галогена в молекулу реагента одновременно приводит к увеличению молекулярного веса осадителя. Благодаря этому при использовании 5,7-дихлор- и 5,7-дибром-8-оксихинолина многие элементы осаждаются из разбавленных растворов минеральных кислот, в то время как большинство хелатов с 8-оксихинолином не устойчивы даже в растворах с высокой концентрацией уксусной кислоты.

2.1.3. УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ

Для гравиметрического анализа помимо возможно низкой растворимости очень желательна высокая чистота образующегося осадка хелата. Это требование удовлетворяется, как правило, в том случае, когда образуются хорошо кристаллизующиеся осадки, а не осадки, состоящие из частиц небольшого размера с большой поверхностью. Но для полу-

чения хорошо фильтрующихся осадков с большим размером кристаллов следует проводить осаждение при оптимальных условиях. Эти условия должны отвечать следующим требованиям.

Осаждение следует проводить при возможно высокой температуре, что повышает скорость роста кристаллов.

Необходимо сначала добавлять возможно меньшее количество реагента к пробе, что приводит к образованию небольшого числа зародышей кристаллов.

Необходимо добавлять основное количество реагента как можно медленнее, по каплям, чтобы уже образовавшиеся кристаллы увеличивались в размере, а не образовывались новые.

Осадок необходимо оставлять стоять при повышенной температуре настолько долго, насколько возможно, для того чтобы благодаря перекристаллизации увеличивалась доля больших кристаллов за счет мелких.

Однако эти условия, оптимальные для осаждения, при использовании большинства хелатообразующих реагентов невыгодны, так как повышается вероятность частичного разложения или полимеризации реагентов. Это приводит к загрязнению осадка (например, в случае нитрозофенилгидроксиламина или 1-нитрозонафтола-2) или изменению осажденных хелатов [например, *бис*-(диметилглиоксимато)никель(II) окисляется с образованием растворимого в воде комплекса].

2.1.4. ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГОМОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Оптимальные условия осаждения с меньшим трудом достигаются при использовании различных *методов осаждения из гомогенных растворов;* в этом случае осаждающий реагент медленно образуется в растворе и тотчас же расходуется на образование осадка. Имеется несколько вариантов гомогенного осаждения с органическими реагентами [640, 781].

Использование для установления оптимального pH осаждения медленно гидролизующихся соединений, например тиомочевины, уротропина и других подобных соединений.

Установление оптимального pH упариванием аммиака, образующегося в свою очередь благодаря разложению аммиачных комплексов.

Осаждение плохо растворимых в водных растворах хелатов из смеси водного раствора с органическим растворителем медленным упариванием органического растворителя.

Прямой синтез хелатообразующего реагента в растворе.

Хотя *синтез реагента непосредственно в растворе для осаждения* из всех отмеченных выше вариантов представляет собой наиболее элегантный метод, он связан с определенными трудностями. Это обусловлено тем, что хелатообразующий органический реагент должен быть синтезирован в водной среде в присутствии ионов металлов, причем часто в растворе с определенным pH. Но так как большинство препаративных органических синтезов удается проводить только в отсутствие воды, возможности синтеза в водной среде очень ограниченны. Успешно применяются реагенты, в которых ответственные за комплексообразование OH-группы ацетилируются и только в растворе гидролизуются до активных хелатообразующих реагентов.

Например, оксихинолинаты алюминия [933, 1340], магния [460], тория [2140], урана [284] и цинка [1028] осаждаются благодаря гидролизу *8-ацетоксихинолина с образованием 8-оксихинолина* непосредственно в растворе для осаждения. Единственный синтез, который удается

провести непосредственно в водном растворе, — синтез *диоксимов* и *оксимов* из соответствующих кетонов и гидроксиламина, например прямой синтез диметилглиоксима из диацетила и NH_2OH использовался для осаждения никеля [127, 780, 1835, 1836] и палладия [1043], синтез фурфуролдиоксима из фурфурола и NH_2OH — для осаждения палладия [1652] и синтез салицилальдоксима из салицилальдегида и NH_2OH — для осаждения меди [1648].

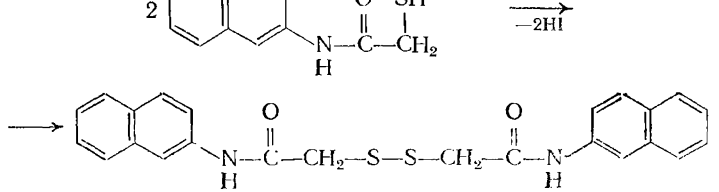
2.1.5. ВЕСОВЫЕ ФОРМЫ

Сравнительно хорошо кристаллизующиеся и поэтому хорошо фильтрующиеся и отмываемые осадки определенного состава целесообразнее всего отфильтровывать через стеклянный тигель с пористым дном, в котором их можно очень быстро и при сравнительно низкой температуре высушить до постоянного веса. При этом полностью используется преимущество большого молекулярного веса хелата. Однако успешно применять можно только такие хелаты, для которых точно известно, как долго и при какой температуре необходимо их сушить, чтобы в результате получить определенное соединение. К сожалению, данные разных авторов об оптимальных условиях не всегда совпадают. Подробные термогравиметрические исследования Дюваля с сотр. [557] и Исимару [969] во многих случаях не вносят ясности, поскольку поведение хелатов при нагревании на термовесах и в сушильном шкафу различно [1414].

Во всех случаях, когда не удается получить хелат определенного состава, осадок переводят в другую весовую форму, чаще всего в окись прокаливанием. По сравнению с обычным осаждением гидроокисей преимущество использования хелатов состоит не только в том, что в большинстве случаев хелаты имеют лучшие факторы пересчета. При использовании хелатов, как правило, проще оптимизировать условия осаждения, достигается более высокая селективность, а получаемые осадки лучше фильтруются. В таких случаях следует отфильтровывать осадки через фарфоровый тигель с пористым дном, в котором промытый осадок можно после просушивания прокалить.

2.1.6. ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЕЛАТОВ

Некоторые хелаты можно определить титрованием органического фрагмента его молекулы или бромированием исходного реагента после несложной операции разложения хелата, например титрование *антравиниловой кислоты* в кислых растворах [431, 715, 1965] и *8-оксихинолина* [1729]. Хелатообразующие реагенты с группами SH после выделения их из осажденных хелатов можно оттитровать иодометрически, например *2-нафтиламид тиогликолевой кислоты* [313, 1729]:



Иодометрическое обратное титрование можно использовать для определения хелатообразующегося реагента, добавленного в определенном избытке в фильтрате; при этом выделяется плохо растворимый в воде дисульфид.

2.1.7. ОТДЕЛЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Хотя органические реагенты гораздо избирательнее неорганических осадителей, специфических органических реагентов также очень немного. Поэтому перед определением часто бывает необходимо отделить мешающие элементы или соединения. Для этого чаще всего используют *осаждение, хроматографию* или *экстракцию.* Помимо отделения, для устранения мешающих элементов можно использовать *маскирование.*

2.1.7.1. ОТДЕЛЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

При осаждении мешающих элементов в большинстве случаев желательно использовать одну операцию для отделения возможно большего числа элементов. Как правило, применяют низкоселективные групповые осадители, которые не взаимодействуют с определяемым элементом и осаждают возможно большее число мешающих элементов. Наиболее удобны *органические групповые реагенты,* среди которых важнейшими являются следующие три реагента.

Аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина (купферон) из сильнокислых растворов (HCl или H_2SO_4) осаждает Fe^{III}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}, U^{IV}, V^{V}, Mo^{VI}, Ta^{V}, Nb^{V}, Pd^{II}, Ga^{III}, $Sn^{II(IV)}$, Sb^{III}, Bi^{III}, Fe^{II}, а большинство других двухвалентных металлов остаются в растворе [1260].

Использование *8-оксихинолина (оксина)* в ацетатном буферном растворе позволяет отделить большинство металлов от щелочных и щелочноземельных металлов. Из аммиачно-щелочных растворов осаждаются также щелочноземельные металлы, но в этом случае в растворе полностью или частично остаются платиновые металлы, Co, Ni, Ag, Au, Mo, W и V [181, 192, 1729].

2-Нафтиламид тиогликолевой кислоты (тионалид) количественно осаждает из растворов минеральных кислот Cu, Ag, Au, Hg, Sn, As, Sb, Bi, Pt, Pd, и Ru. Это позволяет, например, отделять свинец и кадмий от остальных металлов сульфидной группы [198, 1729].

Однако отделение мешающих элементов осаждением редко бывает удовлетворительным, так как почти всегда осадок в большей или меньшей степени бывает загрязнен растворенными веществами вследствие окклюзии раствора или сорбции. Особенно часто с этим приходится сталкиваться, если определяемые элементы находятся в пробе в значительно меньшей концентрации по сравнению с сопровождающими элементами.

2.1.7.2. ЭКСТРАКЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Более эффективное разделение достигается при использовании экстракции хелатов отделяемых элементов, плохо растворимых в воде и хорошо растворимых в органических растворителях. В качестве хелатообразующих реагентов для такого экстракционного отделения (разд. 1.5.6) пригодны групповые реагенты, используемые для осаждения, а также некоторые другие.

Например, элементы, осаждаемые из кислых растворов *купфероном,* можно отделить также экстракцией *хлороформом* [720, 778] или *метилизобутилкетоном* [409].

Зависимость распределения оксинатов многих элементов между водными растворами и органическими растворителями от pH водной фазы [1452, 1458, 2069, 2219] может служить основой многочисленных методов разделения металлов [192, 917].

Элементы сульфидной группы хорошо отделяются от других элементов пробы экстракцией соответствующих хелатов с *диэтилдитиокар-*

баминовой кислотой [264, 265, 273, 579, 581] или *дитизоном* [697, 974, 1443]. Соответственно для разделения большого числа элементов, обладающих высоким сродством к кислороду, пригодны экстракционные методы с применением *1,3-дикетонов*. Большое значение имеют прежде всего *ацетилацетон* [4, 1164, 2078, 2079]* и *2-теноилтрифторацетон* [1277, 1681]; последний реагент взаимодействует с металлами в относительно более кислых растворах [1277, 1691].

2.1.8. МАСКИРОВАНИЕ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Проще всего влияние мешающих элементов устраняется при помощи *маскирующих реагентов* (разд. 1.7). Эти реагенты образуют с мешающими определению элементами хорошо растворимые в водных растворах комплексы, устойчивость которых значительно выше устойчивости комплексов, образующихся с использующимися для осаждения хелатными реагентами. Напротив, определяемый элемент должен образовывать более устойчивый комплекс с осаждающим реагентом. Для маскирования обычно используют *винную и лимонную кислоты, цианиды и фториды*. Сейчас наряду с этими соединениями все чаще используется *этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)* [664]. Этот реагент дает возможность отделить молибден от большинства других металлов его осаждением в виде соответствующего оксината [1707]. При осаждении бериллия дикетонами, например 2,2-диметилгександионом-3,5, почти все соосаждающиеся элементы можно удержать в растворе при помощи ЭДТА [1430].

2.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

2.2.1. АЛЮМИНИЙ

Наиболее подробно исследованным и, пожалуй, наиболее удобным реагентом для определения алюминия остается *8-оксихинолин (оксин)*. Оксин был почти одновременно предложен Ханом [833] и Бергом [184] и затем многократно критически исследовался как гравиметрический реагент [1378, 1406, 2103]. Алюминий количественно осаждается как из слабокислых ацетатных, так и из виннокислых аммиачных растворов. Полное осаждение достигается в области pH=4,2—9,8. При осаждении из уксуснокислых растворов достигается простое отделение от щелочных и щелочноземельных металлов и, что особенно важно, от магния и бериллия, в то время как осаждение из аммиачного раствора всегда рекомендуется проводить в тех случаях, когда на предыдущих этапах анализа для маскирования использовалась винная или другие карбоновые кислоты [184]. При этих условиях образуется желто-зеленый кристаллический оксихинолинат алюминия, который не содержит воду и точно соответствует стехиометрическому составу $Al(C_9H_6ON)_3$.

Определение Al с оксином

Количество: до 30 мг Al на 100 мл анализируемого раствора.
Область осаждения: pH=4,2—9,8.
Фактор пересчета: 0,05871.

Реактивы. *Ацетатный раствор оксина.* 2,5 г оксина нагревают со смесью 4 мл ледяной уксусной кислоты и 10 мл воды до образования прозрачного раствора. Полученный раствор охлаждают и разбавляют водой до 100 мл.

* Данные по экстракции металлов в удобной для использования форме систематизированы в книгах: *Стары И.*, Экстракция хелатов, изд-во «Мир», М., 1966; *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.*, Экстракционное концентрирование, изд-во «Химия», М., 1971; *Мазуренко Е. А.*, Справочник по экстракции, изд-во «Техника», Киев, 1972.— *Прим. перев.*

Ацетат аммония, 2 н. раствор в 0,1 н. HCl.

Слабокислый раствор, содержащий не более 30 мг алюминия на 100 мл раствора, нагревают до кипения и оставляют на кипящей водяной бане. При сильном перемешивании к раствору добавляют избыток ацетатного раствора оксина. (Для точного определения алюминия необходимо знать приблизительное содержание алюминия в растворе.) Следует добавлять 1 мл раствора реагента приблизительно на 1,6 мг Al и еще 10 мл избытка. Если образуется осадок, его растворяют добавлением 0,1 н. HCl. В противоположном случае добавляют разбавленный раствор аммиака до появления неисчезающего осадка и растворяют его 0,1 н. HCl. К горячему раствору при энергичном перемешивании прибавляют по каплям 2 н. раствор ацетата аммония до полного осаждения алюминия. Кристаллический осадок оставляют на 5—10 мин на кипящей водяной бане для дигерирования. Горячий раствор отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают сначала теплой, а затем холодной водой до тех пор, пока промывная вода не станет прозрачной. Осадок сушат [1378] до постоянного веса при 140 °C и взвешивают как $Al(C_9H_6ON)_3$.

Точность определения колеблется от 0,3 до 0,5 отн. %. При осаждении оксината алюминия из гомогенного раствора [2103] ошибка снижается до 0,1%. Приведенная методика может быть без большого изменения применена для микроопределения с хорошим результатом [175].

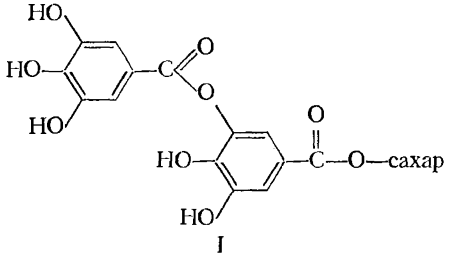
Методика с оксином рекомендуется как для отделения, так и для определения алюминия при решении различных аналитических задач, например для разделения Al—Mg [184], Al—Be [1522], для определения Al_2O_3 в портланд-цементе [689] и силикатных породах [1406], а также для определения алюминия в присутствии железа, фосфатов и кальция [731]. Во всех случаях получают хорошие результаты.

Из многочисленных реагентов, рекомендованных позднее для определения алюминия, ни один не получил такого распространения, как оксин, хотя в некоторых случаях успешно может использоваться *N-бензоилфенилгидроксиламин* [1983]; с этим реагентом образуется соединение с точным стехиометрическим составом, $Al(C_{13}H_{10}O_2N)_3$, которое может быть высушено до постоянного веса при 110 °C (содержание Al = 4,064%).

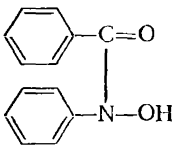
Для разделения Al—Be удобен также *таннин* [1509], однако осадок необходимо прокаливать до получения Al_2O_3.

2.2.2. БЕРИЛЛИЙ

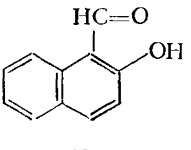
Бериллий как элемент с высоким сродством к кислороду образует устойчивые хелаты с реагентами, содержащими функциональные группы с двумя атомами кислорода. Удобными осадителями являются *β-дикетоны,* которые реагируют в енольной форме, и другие соединения с аналогичной атомной группировкой, однако при этом осаждению мешает большинство других металлов. С другой стороны, бериллий не образует устойчивых хелатов с азотсодержащими хелатными реагентами. Поэтому почти все элементы, которые мешают гравиметрическому определению бериллия, можно осадить при помощи 8-оксихинолина из ацетатного буферного раствора с pH = 5,7; бериллий остается в растворе [2375]. В фильтрате бериллий можно определить при помощи *таннина* (I) [1509] или *N-бензоилфенилгидроксиламина* (II) [495].



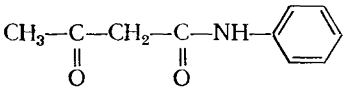
I

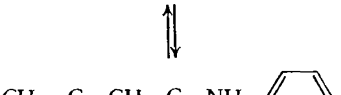


II

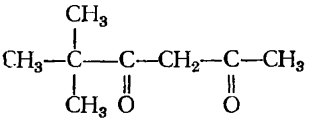


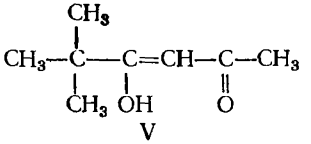
III





IV





V

Мешающие элементы можно также маскировать добавлением ЭДТА, поскольку бериллий с этим реагентом образует очень слабые комплексы, и осадить бериллий при помощи β-дикетонов. Для осаждения удобны *2-окси-1-нафтальдегид* (III) [816], *ацетоацетанилид* (IV) [494] и прежде всего *2,2-диметилгександион-3,5* (V) [1430], точность определения с которым равна точности гравиметрического определения бериллия в виде бериллийаммонийфосфата [1429].

Определение Be с диметилгександионом [1430]

Количество: 0,2—1,0 мг Be на 100 мл раствора.
Область осаждения: pH=7—8.
Фактор пересчета: 0,03096.

Реактивы. *2,2-Диметилгександион-3,5.* Используют насыщенный при комнатной температуре водный раствор, который должен быть приготовлен за 2—3 дня перед применением; за это время устанавливается кето-енольное равновесие.
ЭДТА, 5%-ный раствор динатриевой соли.
Фторид калия.

Навеску пробы 0,25—1 г сплавляют с 5-кратным количеством KF при 800—900 °С в муфельной печи. Плав растворяют в 15 мл серной кислоты (1 : 1) и полученный раствор упаривают до появления паров серной кислоты. Остаток смешивают с 10 мл HCl (1 : 1), разбавляют водой до 100 мл и нагревают 15 мин до кипения. Осадок, если он есть, отфильтровывают. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 35—40 мл раствора ЭДТА, раствором NH_4OH устанавливают pH=7—8 и добавляют раствор реагента из расчета 20—30 мл на 1 мг бериллия. Осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают несколько раз холодной водой, сушат до постоянного веса при 45—55 °С и взвешивают как $Be(C_8H_{13}O_2)_2$.

Большинство металлов, обычно сопровождающих бериллий, не мешают определению. Только олово, которое не образует устойчивого комплекса с ЭДТА, количественно соосаждается и должно быть отде-

лено перед добавлением ЭДТА из кислого раствора в виде сульфида [1430].

Специально для отделения бериллия от алюминия предложен *2-метил-8-оксихинолин (хинальдин)* [1451], который из-за стерических препятствий не образует устойчивого хелата с алюминием. Однако избирательность этого реагента на бериллий не превосходит избирательности вышеназванных реагентов.

2.2.3. ВАНАДИЙ

Гравиметрические методы, разработанные для определения ванадия, низкоселективны и в большинстве случаев позволяют получать удовлетворительные результаты только в том случае, если растворы содержат небольшое число других элементов, так как чаще всего отделить сопутствующие элементы за одну операцию не удается.

В качестве гравиметрического реагента имеет значение *аммонийная соль фенилнитрозогидроксиламина (купферон)* [2204], использование которой позволяет отделять ванадий от Al, As, Cr^{3+}, Mn, Ni, U^{VI} и фосфатов, в то время как Ti, Zr, Fe, Nb и Ta соосаждаются с ванадием. Осаждением из растворов, содержащих фториды, можно отделить ванадий от вольфрама [442].

Определение V с купфероном

Количество: до 100 мг V_2O_5.
Область осаждения: ~1 н. соляная или серная кислота.
Фактор пересчета: V_2O_5 — 0,5602.

Реактивы. *Купферон,* 6%-ный раствор в холодной воде, свежеприготовленный.

Анализируемый раствор ванадия разбавляют до ~200 мл, подкисляют соляной или серной кислотой до концентрации кислоты 1 н., охлаждают до 5—10 °С и при энергичном перемешивании добавляют раствор купферона в избытке, что контролируется по появлению белого осадка. Через час осадок отфильтровывают через фарфоровый тигель с пористым дном, промывают сначала 1 н. соляной кислотой, содержащей немного купферона, а затем водой, сушат, осторожно прокаливают до постоянного веса при 600—900 °С и взвешивают как V_2O_5.

Температура прокаливания точно не устанавливается, так как термогравиметрическое исследование показало, что осадок V_2O_5 сохраняется постоянным при температуре 581—946 °С [559].

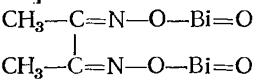
В качестве гравиметрического реагента имеет также значение *8-оксихинолин (оксин)*. Из уксуснокислых растворов (pH=5—5,5) раствором оксина в уксусной кислоте осаждается фиолетовая *диоксинатованадиевая кислота* $VO(OH)(C_9H_6ON)_2$, которая при 120—140 °С переходит в ангидрид состава $V_2O_3(C_9H_6ON)_4$ и в виде этого соединения может быть взвешена [1013, 1521, 2207]. Спиртовые растворы оксихинолина нельзя использовать для осаждения, так как в этом случае частично образуется эфир диоксинатованадиевой кислоты [1751] (стр. 22). Если осаждение проводить в присутствии ЭДТА, то определению мешают только молибден и вольфрам [1709]. Вместо оксина можно использовать *5,7-дибром- и 5,7-дииодоксин* [30].

Среди других многочисленных реагентов, предложенных для осаждения ванадия, следует назвать *бензоат* и *циннамат аммония*, при помощи которых ванадий можно отделить от Al, Cu, Mg, Mo, Ti и W, но не от Fe и Cr [1941, 1942].

2.2.4. ВИСМУТ

Большая склонность висмута к гидролизу приводит к тому, что осаждение висмута нужно проводить из растворов минеральных кислот или необходимо вводить в раствор хелатообразующие реагенты; в этом слу-

чае можно проводить осаждение из растворов с относительно высоким pH. Эти реагенты препятствуют также осаждению большинства других элементов. Например, из сильнощелочных растворов в присутствии ЭДТА висмут можно селективно осадить при помощи *диметилглиоксима* в виде соединения, которое непосредственно может использоваться в качестве весовой формы [1234]:



I

Это соединение, очевидно, нельзя считать хелатом, однако его структура точно не известна.

Определение Bi с диметилглиоксимом

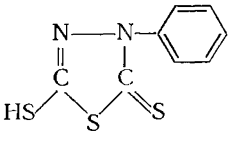
Количество: 50—500 мг Bi в 100 мл раствора.
Область осаждения: pH=11—12,5.
Фактор пересчета: 0,7410.

Реактивы. *Диметилглиоксим,* 0,1%-ный раствор в ацетоне, свежеприготовленный.
ЭДТА, 0,1%-ный раствор в воде.
KCN.

К ~100 мл анализируемого раствора пробы добавляют в зависимости от количества висмута и других металлов 30 мл или больше раствора ЭДТА и раствор аммиака до получения pH=7. Затем к раствору прибавляют 0,5—1 г KCN и 30%-ный избыток раствора диметилглиоксима, раствор NaOH до pH=11,5 и нагревают при 60—70 C° в течение 45 мин. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают водой, сушат до постоянного веса при 125 °C и взвешивают.

Определению висмута осаждением с диметилглиоксимом в присутствии ЭДТА и KCN мешают только Cr, Fe, Mn, Sb, Sn, Th, UO_2^{2+} и Zr. Все другие металлы, а также хлорид-, фторид-, сульфат-, нитрат- и ацетат-ионы не мешают [1234]. Недостатком этого метода при определении малых количеств висмута является относительно небольшой молекулярный вес получаемого соединения.

В кислых растворах висмут образует устойчивые хелаты с серусодержащими хелатообразующими реагентами. Очень хорошими реагентами для осаждения из раствора разбавленной азотной кислоты служат *производные димеркаптотиодиазола,* которые подробно исследованы Дубским и сотр. [539, 540, 541, 543]. Наиболее удобным из этой группы реагентов, пожалуй, является *5-меркапто-3-фенил-1,3,4-тиодиазолтион-2 (висмутиол II)* (II).



II

Осаждение висмута этим реагентом в присутствии лимонной и винной кислот и ЭДТА представляет собой высокоселективный метод определения висмута [1285].

Определение Bi с висмутиолом II

Количество: 10—50 мг Bi на 250 мл раствора.
Область осаждения: pH=0—2,5.
Фактор пересчета: 0,234.

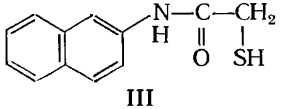
Реактивы. *Висмутиол,* 0,5%-ный раствор калийной соли реагента в воде.
К анализируемому нитратному раствору висмута добавляют минеральной кислоты

столько, чтобы конечная концентрация была равна 0,5 н. (по HCl), 1 н. (по H_2SO_4) или 0,3 н. (по HNO_3), разбавляют до 250 мл и при энергичном перемешивании добавляют по каплям раствор реагента до тех пор, пока при прибавлении очередной порции раствора осадок образовываться не будет. Осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают горячей водой и сушат при 105—110 °С до постоянного веса. Состав хелата отвечает формуле $Bi(C_8H_5N_2S_3)_3 \cdot {}^1/_2H_2O$.

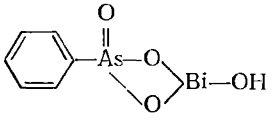
Этот метод позволяет определять висмут в кислых растворах в присутствии Al, Be, Ce^{3+}, Co, Fe^{2+}, Mg, Mn, Ni, Cr, Th, Ti^{4+}, UO_2^{3+}, Zr, редкоземельных элементов, щелочноземельных и щелочных металлов, сульфатов, нитратов, хлоридов и оксалатов. Если же проводить осаждение при pH=1,5—2,5 в присутствии винной и лимонной кислот, то определению не мешают также As^{3+}, Ce^{4+}, MoO_4^{2-} и WO_4^{2-}. Элементы, мешающие определению — Ag, Cd, Cu, Hg^{2+}, Pb, Pd, Tl, — можно предварительно отделить при помощи этого же реагента осаждением в присутствии лимонной и винной кислот при pH=6—8, так как в этих условиях Bi остается в растворе. Определению висмута с использованием висмутиола II мешают только F^- и PO_4^{3-} (в присутствии которых висмут образует труднорастворимые соединения), Sb^{3+} и Sn^{2+} (которые также образуют с висмутиолом труднорастворимые соединения) и AsO_4^{3-} CrO_4^{2-}, Fe^{3+} и VO_3^- (которые окисляют реагент).

Другой серусодержащий хелатообразующий реагент, который особенно удобен для определения висмута в легкоплавких сплавах, таких, как сплав Вуда, — *2-нафтиламид тиогликолевой кислоты* (*тионалид*) (III) [195, 198, 2217].

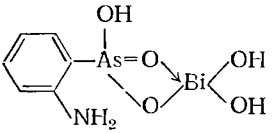
В качестве довольно селективных реагентов для осаждения висмута из разбавленных растворов минеральных кислот следует отметить также *производные органических арсоновых кислот*. При помощи реагентов этой группы висмут можно отделить от сопутствующих металлов сульфидной группы, кроме сурьмы, и от многих других элементов. С *фениларсоновой кислотой* при осаждении из ацетатно-аммиачного буферного раствора образуется соединение с общей формулой IV [1280—1282].



III



IV



V

При осаждении *арсаниловой кислотой* из растворов азотной или серной кислоты с pH=2,0—3,0 образуется соединение V [1471, 1642].

Среди других многочисленных органических реагентов, предложенных для осаждения висмута, следует упомянуть *меркаптобензтиазол* [2049] и *салицилальдоксим* [655].

2.2.5. ВОЛЬФРАМ

Гравиметрические методы определения вольфрама дают хорошие результаты, но, вообще говоря, методы определения вольфрама низкоселективны. Большинство органических реагентов, предложенных для определения вольфрама, образуют не собственно хелаты, а скорее играют роль адсорбентов при осаждении *коллоидной вольфрамовой кислоты* различной степени полимеризации [1196]. Такие коллоиды и анионы больших размеров осаждаются, если одновременно с их образованием

осаждаются *органические амины* или *алкалоиды*. Вероятно, при этом имеет значение также образование солей или ионных ассоциатов. Подробные исследования [443, 1196] показали, что в большинстве случаев — особенно при низких концентрациях вольфрама — использование только адсорбционных комплексообразующих соединений для полного отделения вольфрама недостаточно. Однако вольфрам удается полностью отделить при помощи удачно составленных смесей. В первую очередь это относится к низким концентрациям вольфрама. Особенно хорошие результаты получают при добавлении *таннина* к амину или алкалоиду, правда в этом случае определению мешают все те элементы, которые образуют с таннином плохо растворимые комплексы. Из возможных комбинаций необходимо отметить следующие: *цинхонин*+ +*таннин* [1900], *цинхонин*+*антипирин* [1444], *цинхонин*+*антипирин*+ +*таннин* [1530]. Помимо этих смесей, используют также смеси *таннина с метиленовым голубым* [1655] или *метиловым фиолетовым* [1196]. Так как образуются адсорбционные комплексы нестехиометрического состава, полученные осадки необходимо прокаливать до WO_3, что нетрудно сделать при температуре $\sim 1000\,^{\circ}C$ [443].

Собственно хелат образует *8-оксихинолин (оксин)*, с которым при избытке реагента вольфрам осаждается в виде $WO_2(C_9H_6ON)_2$. Это соединение можно или высушить до постоянного веса при 120—280 °C [285, 842, 1521], или прокалить до WO_3 [443, 1012]. Осаждение лучше всего проводить из ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH = =5,0—5,6 [679, 1521]. В этом случае количественно осаждаются также Fe, Mo, V и некоторые другие элементы. Однако можно подобрать такие условия, при которых эти четыре элемента удается отделить друг от друга [1521].

Для отделения вольфрама от Fe, Mo, V и Ti лучше использовать *N-бензоил-N-фенилгидроксиламин* [1035]. Сначала из раствора с pH=1—1,5 в присутствии винной кислоты выделяют сопровождающие вольфрам элементы. Затем из фильтрата после подкисления осаждают вольфрам. Уран не мешает определению. Хромат мешает, так как окисляет реагент. В присутствии фторидов и фосфатов вольфрам осаждается неполностью.

Определение W с бензоилфенилгидроксиламином [1035]

Количество: 10—40 мг W.
Область осаждения: 0,5—1,0 н. соляная кислота.
Фактор пересчета: 0,2872.

Реактивы. *N-Бензоилфенилгидроксиламин,* 3%-ный раствор в 95%-ном этаноле.
Виннокислый натрий, 10%-ный раствор.
Соляная кислота, 6 н. раствор.

Фильтрат после отделения Mo, V, Ti и Fe или раствор пробы, к которому предварительно добавлено 10 мл раствора виннокислого натрия, разбавляют до 200 мл и при комнатной температуре при энергичном перемешивании добавляют от 10 до 20 мл раствора реагента — в зависимости от содержания вольфрама. Затем добавляют соляную кислоту до ее концентрации 0,5—1 н. После того как выпадет осадок, смесь мацерируют на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают 0,1 н. соляной кислотой, сушат до постоянного веса при 115 °C и взвешивают как $WO_2(C_{13}H_{10}O_2N)_2$. Осадок можно также отфильтровать через фарфоровый тигель с пористым дном, промыть и при 900 °C прокалить до WO_3.

2.2.6. ГАЛЛИЙ

Часто приходится определять небольшие количества галлия в минералах железа, цинка и алюминия, поэтому необходимы достаточно селективные методы определения этого металла. Однако до настоящего

времени нет подходящих гравиметрических реагентов, так что перед определением следует проводить отделение.

Лучшим методом отделения галлия от многих мешающих элементов является экстракция $GaCl_3$ диэтиловым эфиром из 6 н. соляной кислоты [1881, 2131]; вместе с галлием экстрагируются As, Au, Fe^{3+}, Ir, Mo, Sb, Sn, Te, Tl. Из этих элементов железо мешает почти во всех методах определения галлия. Одна из возможностей отделения железа от галлия основана на восстановлении железа(III) до железа(II), которое не экстрагируется. Удобнее всего при этом использовать раствор $TiCl_3$. Однако для полного отделения эфирную фазу еще раз промывают раствором $TiCl_3$ в 6 н. соляной кислоте для того, чтобы восстановить оставшиеся ионы Fe^{3+} и реэкстрагировать его в водную фазу [1118]. Хорошее отделение железа от галлия достигается также при осаждении железа при помощи *1-нитрозонафтола-2* [1588]. Достаточно селективное определение галлия можно провести осаждением *аммонийной солью N-нитрозофенилгидроксиламина (купфероном)* из ~2,5 н. серной кислоты [1446, 1881, 1908].

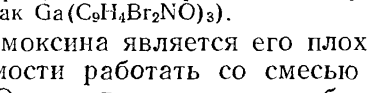
Осадок хелата галлия всегда содержит избыток реагента [734] и его необходимо прокаливать до окиси. Однако это возможно только в том случае, если осадок не содержит хлоридов, так как иначе при прокаливании образуется летучий $GaCl_3$. Взвешивание Ga_2O_3 дает хорошие результаты, если принимают особые меры предосторожности, так как окись Ga_2O_3 очень гигроскопична. Эту трудность можно избежать, если вместо купферона использовать *N-бензоил-N-фенилгидроксиламин,* так как в этом случае галлий при pH=1,6—3,5 количественно осаждается с образованием хелата стехиометрического состава $Ga(C_{13}H_{10}O_2N_2)_3$, который можно взвешивать после просушивания при 110—120 °С. При помощи этого реагента можно отделять галлий от индия, поскольку соответствующий хелат индия начинает осаждаться только при pH=3,9 и количественно осаждается при pH=4,3—8,0 [493].

Однако если железо предварительно отделить при помощи *1-нитрозонафтола-2,* то рекомендуется проводить осаждение галлия с *8-оксихинолином* [746] или, что еще лучше, с *5,7-дибром-8-оксихинолином (дибромоксином)* [733], так как этот реагент в разбавленных растворах минеральных кислот образует устойчивые хелаты только с Cu, Fe, Hg, Ti и V.

Осаждение Ga с дибромоксином

Количество: до 20 мг Ga.
Область осаждения: 0,02—0,08 н. раствор минеральной кислоты.
Фактор пересчета: 0,0715.
Реактивы. *Дибромоксин,* 0,3%-ный раствор в ацетоне.
Промывной раствор. 0,4 н. соляная кислота в смеси ацетон — вода (1 : 4).
Концентрация галлия должна быть равна 0,1 мг/мл, но не должна быть меньше, чем 0,03 мг/мл. Кроме того, раствор после осаждения должен быть 0,05 н. по соляной или азотной кислоте и содержать 30% ацетона. Поэтому раствор пробы разбавляют до ~150 мл, добавляют 50 мл ацетона и подкисляют до концентрации кислоты ~0,06 н. Раствор реагента добавляют к кипящему раствору пробы в небольшом избытке и сразу же фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. Осадок промывают сначала горячим промывным раствором, а затем горячей водой, сушат до постоянного веса при 140 °С и взвешивают как $Ga(C_9H_4Br_2NO)_3$.

Недостатком дибромоксина является его плохая растворимость, что приводит к необходимости работать со смесью растворителей и при температуре кипения. Эту трудность можно избежать, если для осаждения использовать *пирролидиндитиокарбаминат натрия* [740], однако селективность определения не повышается.



Часто рекомендуемое осаждение *таннином* [1445] имеет тот же недостаток, что и осаждение купфероном, — осадок необходимо прокаливать до Ga_2O_3.

2.2.7. ЖЕЛЕЗО

Железо относится к широко распространенным в природе и очень важным в технике элементам. Поэтому опубликовано большое число работ, посвященных аналитическим методам его определения. Однако до сих пор не удалось найти селективных гравиметрических реагентов для определения железа. В большинстве случаев перед гравиметрическим определением необходимо отделить железо по крайней мере от части сопутствующих элементов. Поэтому все эти методы не имеют большого значения, так как титриметрические и фотометрические методы гораздо более избирательны (стр. 294 и сл.).

Известное значение среди хелатообразующих гравиметрических реагентов имеют *галогенопроизводные 8-оксихинолина.* В то время как 8-оксихинолин образует труднорастворимые хелаты с различными ионами металлов, среди которых многие, так же как и железо(III), устойчивы в уксуснокислом растворе, полнота осаждения металлов при помощи галогенопроизводных 8-оксихинолина сильно зависит от pH среды (стр. 116). В частности, из разбавленных растворов минеральных кислот осаждаются только хелаты Hg, Cu, Fe^{3+} и Ti, так что галогензамещенные 8-оксихинолина можно считать довольно избирательными реагентами для этого элемента [190].

Несмотря на то что во многих случаях осаждение железа при помощи 8-оксихинолина из разбавленных растворов уксусной кислоты может быть довольно селективным [189], для решения более трудных задач рекомендуют *5,7-дихлор-8-оксихинолин* [190] и особенно *5,7-дибром-8-оксихинолин (дибромоксин)* [196].

Определение Fe с дибромоксином

Количество: 0,1—10 мг Fe.
Область осаждения: 0,0125—0,05 н. раствор минеральной кислоты.
Фактор пересчета: 0,0581.

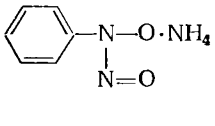
Реактивы. *Дибромоксин.* насыщенный раствор в ацетоне.
Промывной раствор. 15 мл ацетона и 1,5 мл 1 н. HCl разбавляют до 85 мл водой.

К раствору пробы добавляют 2 г винной кислоты и столько 1 н. HCl и ацетона, чтобы в объеме раствора 200—250 мл содержалось 25—30% ацетона, а концентрация соляной кислоты была от $^1/_{20}$ до $^1/_{80}$ н. (оптимальная концентрация HCl=$^1/_{40}$ н.). Полученный раствор нагревают до ~50 °C и по каплям прибавляют реактив из расчета 7 мл раствора на 1 мг Fe^{3+}. Затем раствор медленно нагревают до кипения и продолжают кипятить ~2 мин. Еще горячий раствор фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном и промывают сначала промывным раствором, а затем горячей водой. Осадок сушат до постоянного веса при 120—140 °C и взвешивают как $Fe(C_9H_4NOBr_2)_3$.

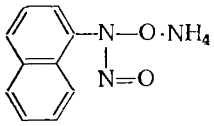
Мешающие определению медь и ртуть можно предварительно отделить обработкой сероводородной водой в кислом растворе. После отделения меди и ртути необходимо удалить избыток сероводорода кипячением и провести окисление железа раствором перекиси водорода до Fe^{3+}. Титан не мешает определению, если проводить осаждение в присутствии винной или малоновой кислоты [196].

Определенное значение для осаждения железа имеют также некоторые *производные гидроксиламина,* например *нитрозофенилгидроксиламин (купферон)* (I). Из разбавленного раствора минеральной кислоты (~1 н.) купфероном, кроме Fe^{3+}, количественно осаждаются Bi, Ce, Cu, Hg, Nb, Sn, Ta, Ti, U^{IV}, V, Zr и частично — Ga, In и Th [720]. Это дало возможность разработать многочисленные варианты метода опре-

деления железа при помощи купферона [228, 1525, 1903, 2318], особенно методы его отделения от трехвалентных металлов, которые осаждаются вместе с гидроокисью железа. Однако состав осадка никогда полностью не соответствует формуле, поэтому его необходимо прокаливать до Fe_2O_3.



I



II

Предложенный позднее *неокупферон* (*α-нитрозонафтилгидроксиламин*) (II) [106] не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с купфероном, так как и в этом случае хелат железа необходимо прокаливать до окиси.

Напротив, *N-бензоил-N-фенилгидроксиламин* (стр. 167) образует с Fe^{3+} хелат, который можно высушить до постоянного веса при 110 °С и взвесить [1982].

2.2.8. ЗОЛОТО

Большинство гравиметрических методов определения золота основано на восстановлении его до металлического состояния различными органическими соединениями; однако при этом вместе с золотом соосаждаются другие присутствующие в растворе металлы. Органические осадители для золота исследуются давно, особенно с целью получения осадителей с благоприятными факторами пересчета для определения малых количеств золота. Однако способность золота легко восстанавливаться приводит к тому, что осажденные хелаты золота всегда содержат металлическое золото, так что осадок с необходимостью должен быть прокален до металлического золота. Несмотря на это, для отделения золота используют *диметилглиоксим* [2173], *меркаптобензтиазол* [1183, 2049], *8-оксихинолин* [192] и *2-нафтиламид тиогликолевой кислоты* [2217], так как эти реагенты позволяют отделять золото с гораздо более высокой селективностью по сравнению с простыми восстановителями [149].

Единственным хелатообразующим реагентом, соединение которого может быть высушено до постоянного веса, является, пожалуй, *тиогликолевая кислота* $CH_2SHCOOH$ [1460]. Этот реагент восстанавливает золото в кислых растворах до одновалентного состояния; золото осаждается в виде соединения $(C_2H_3O_2S)Au$.

Определение Au с тиогликолевой кислотой [1460]

Количество: 6—60 мг Au.
Область осаждения: 2—10 н. соляная кислота.
Фактор пересчета: 0,68377.

Реактивы. *Тиогликолевая кислота,* 10%-ный раствор в воде.
Концентрированная соляная кислота.

Устанавливают концентрацию соляной кислоты в анализируемом растворе ~6 н., разбавляют до 50 мл и медленно добавляют к раствору при энергичном перемешивании 10—12 мл раствора тиогликолевой кислоты. Образующийся осадок мацерируют 20—30 мин на паровой бане; при этом осадок приобретает желтую окраску. После этого раствор с осадком оставляют еще на полчаса при комнатной температуре, затем отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, 5—6 раз промывают водой, сушат до постоянного веса при 110—120 °С и взвешивают как $(C_2H_3O_2S)Au$.

В этих условиях с золотом соосаждаются только платина и цирконий. Если присутствуют оба эти элемента, то рекомендуется предварительное экстракционное отделение золота двумя порциями изопропилового эфира по 25 мл из 6 н. соляной кислоты.

2.2.9. ИНДИЙ

Для гравиметрического определения малых количеств индия наибольшее распространение получил *8-оксихинолин (оксин)*. Определению из слабокислых растворов мешают многие элементы, так что, как правило, необходимо предварительное отделение. Кроме того, не достигается полного отделения от галлия. Хотя оксихинолинат галлия количественно осаждается из приблизительно нейтральных растворов, частично галлий соосаждается при более низких значениях pH. Определение индия может быть выполнено как в полумикро- (15—100 мг In) [746], так и в микроколичествах ($\sim$2 мг) [1814].

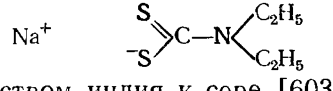
Определение In с оксином

Количество: 15—100 мг In.
Область осаждения: pH=2,5—3,0.
Фактор пересчета: 0,2099.

Реактивы. *Оксин,* 5%-ный раствор в этаноле.

К раствору пробы, из которого предварительно по возможности полностью удаляется кислота, добавляют 2 г ацетата натрия и 2 мл ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор разбавляют до 200 мл, нагревают до 70—80 °С и добавляют по каплям раствор оксина в небольшом избытке. Раствор, периодически энергично перемешивая, охлаждают до комнатной температуры и через 2—3 ч фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. Осадок промывают горячей водой до тех пор, пока фильтрат не будет совершенно прозрачным, сушат до постоянного веса при 120° С и взвешивают в виде $In(C_9H_6NO)_3$.

Хорошие результаты могут быть получены при использовании в качестве гравиметрического реагента *диэтилдитиокарбамината натрия,*

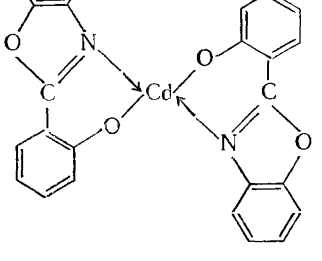


что согласуется со сродством индия к сере [603]. Состав хелата точно соответствует формуле $In[S_2CN(C_2H_5)_2]_3$, и он может быть высушен при температуре 100—210 °С.

2.2.10. КАДМИЙ

Гравиметрическое определение кадмия долгое время представляло трудности, и до сих пор едва ли известны специфичные реагенты на кадмий. Определению мешают металлы, которые сопровождают кадмий при сульфидном осаждении из кислых растворов, или химически очень похожий на него цинк. Очень удобными реагентами для осаждения цинка являются *антраниловая кислота* [713, 715, 2329], *хинальдиновая кислота* [1763] и *8-оксихинолин* [185, 2326]. Эти реагенты могут использоваться с хорошим результатом, если предварительно отделить цинк от обычно сопутствующих ему тяжелых металлов.

В 1952 г. Вальтер и Фрайзер [2308] предложили очень селективный реагент на кадмий, *2-(о-оксифенил)бензоксазол,* который очень легко синтезируется, если его по каким-то причинам нельзя приобрести в готовом виде. Реагент образует с кадмием хелат следующего состава:



Определению кадмия с этим реагентом мешают только медь и более 20 мг кобальта и никеля. Эти элементы можно отделить достаточно полно этим же реагентом из кислого раствора, чтобы они не мешали последующему определению кадмия.

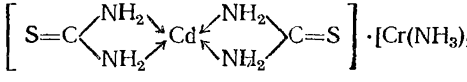
Определение Cd с оксифенилбензоксазолом [2308]

Количество: 1—80 мг Cd.
Область осаждения: pH=11—12.
Фактор пересчета: 0,2109.

Реактивы. *2-(о-Оксифенил)бензоксазол,* 1%-ный раствор в 95%-ном этаноле, свежеприготовленный.
Виннокислый аммоний.
Уксусная кислота, 3 н. раствор.
Ацетат натрия, 3 н. раствор.
NaOH, 1 н. раствор.

К слабокислому раствору кадмия, который может содержать большие количества многих металлов, но не более 100 мг Cu и 20 мг Ni и Co, добавляют 3 г виннокислого аммония и нагревают до 60 °С. Если в растворе содержится очень много меди, она осаждается в виде виннокислой меди. В этом случае осадок отфильтровывают и к раствору добавляют еще несколько граммов виннокислого аммония. К полученному раствору прибавляют 3 н. CH_3COOH до получения pH=3,5 и осаждают Cu, Ni и Co, добавляя небольшой избыток реагента. Затем добавляют еще 3 н. раствор ацетата натрия до достижения pH=4 и нагревают 15 мин при 60 °С для коагуляции осадка. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают осадок и промывают многократно холодной водой.
Фильтрат и промывную воду объединяют, устанавливают pH=9, используя 1 н. раствор NaOH, и вновь нагревают до 60 °С. Если раствор не содержит Cu, Ni или Co, то после добавления виннокислого аммония сразу же добавляют 1 н. раствор NaOH до получения pH=9. В том и другом случае к раствору добавляют необходимое количество раствора реагента и еще по крайней мере 10%-ный избыток, затем pH раствора повышают 1 н. NaOH до 11 и осадок оставляют для коагуляции на 15 мин при 60 °С. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают, используя стеклянный тигель с пористым дном, промывают несколько раз аммиачным 50%-ным раствором этанола и сушат при 130—140 °С до постоянного веса.

Очень селективное определение кадмия достигается осаждением хелатов кадмия с двухосновными органическими азотсодержащими основаниями из слабокислых растворов, содержащих анионы большого размера. В то время как определению кадмия по методу, основанному на осаждении *ди-о-фенантролинового катиона с роданидом* [1654], мешает большое число тяжелых металлов, осаждению кадмия *рейнекатом в виде комплекса кадмия с тиомочевиной* мешают только Bi, Cu, Hg, Pb и Sb. Этот метод очень прост, а фактор пересчета удобен и равен 0,1247 [1278, 1820].



2.2.11. КОБАЛЬТ

Трудность определения кобальта состоит в том, что почти во всех природных объектах и технических пробах кобальт содержится с рядом тяжелых металлов и что практически отсутствуют специфические реагенты на кобальт.

Во многих случаях, особенно при определении кобальта в железных рудах и сталях, мешающие определению кобальта элементы можно отделить после вскрытия пробы осаждением с окисью цинка из слабокислых растворов [1356] и определить кобальт осаждением из 8—12%-ного уксуснокислого раствора при помощи *1-нитрозонафтола-2* [947, 1356, 1358]. При этом образуется хелат трехвалентного кобальта. В большинстве случаев осадок содержит небольшие количества исходного реагента

или продуктов его разложения, особенно если окисление кобальта осуществлялось самим реагентом или если имело место взаимодействие между добавленным окислителем и реагентом. Поэтому осадок необходимо прокаливать при 800—900 °С до Co_3O_4. Но так как состав окиси часто не соответствует стехиометрическому, метод определения не очень точен и целесообразнее определение кобальта заканчивать при помощи другого гравиметрического или титриметрического метода.

Для гравиметрического определения малых количеств кобальта (1—3 мг) в присутствии большого количества никеля пригоден приведенный ниже метод осаждения из гомогенных растворов; образующийся хелат непосредственно может быть взвешен [2217а].

Определение Co с 1-нитрозонафтолом-2

Количество: 1—3 мг Co.
Область осаждения: раствор должен содержать от 8 до 10% 20—25%-ной уксусной кислоты.
Фактор пересчета: 0,09454.

Реактивы. *1-Нитрозонафтол-2,* 1%-ный раствор в 10%-ной уксусной кислоте.
Перекись водорода, 30%-ный раствор.
Уксусная кислота.
NaOH.

Содержащий кобальт раствор упаривают почти досуха, остаток смешивают с 3—5 гранулами едкого натра и после растворения смешивают с 1 мл раствора H_2O_2. После прекращения выделения газообразных продуктов реакции раствор нейтрализуют уксусной кислотой и разбавляют горячей 8—10%-ной уксусной кислотой до 80—100 мл. К полученному раствору добавляют реагента в небольшом избытке. Образуется коричневый осадок, который наряду с примесями органических веществ содержит также никель. Раствор охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 10—20%-ной уксусной кислотой и растворяют на фильтре, используя возможно меньший объем горячей уксусной кислоты. Горячий раствор медленно разбавляют горячей водой до объема, в 4—5 раз превышающего объем первоначального уксуснокислого раствора. При этом осаждается кирпично-красный хорошо кристаллизующийся хелат кобальта. После охлаждения раствора осадок отфильтровывают через небольшой стеклянный тигель с пористым дном, промывают 10%-ной уксусной кислотой и водой, сушат до постоянного веса при 110 °С и взвешивают как $Co(C_{10}H_6NO_2)_3$.

Помимо осаждения 1-нитрозонафтолом-2, кобальт можно осадить в виде калийгексанитритокобальта $K_3[Co(NO_2)_6]\cdot 3H_2O$ [1038]; при этом достигается отделение от сопутствующих элементов. Этот метод осаждения позволяет отделять кобальт практически от всех других элементов, если использовать соответствующие маскирующие реагенты [1038]. После последующего растворения осадка кобальт можно гравиметрически определить при помощи *антраниловой кислоты* [715] или *N-бензоил-N-фенилгидроксиламина* [2003].

Отделение Co в виде $K_3[Co(NO_2)_6]\cdot 3H_2O$

Количество: не более 1 г Co.
Область осаждения: ~4%-ный уксуснокислый раствор.

Реактивы. KOH, насыщенный раствор.
Уксусная кислота.
Винная кислота.
KNO_2, 50%-ный раствор. 100 г KNO_2 растворяют в горячей воде, добавляя несколько капель уксусной кислоты, и полученный раствор разбавляют водой до 200 мл.

Пробу (0,5—2,0 г) в зависимости от метода предварительного вскрытия растворяют в соляной или азотной кислоте, полученный раствор упаривают до получения почти сухого остатка, к остатку добавляют 5 г винной кислоты и 75 мл воды и нагревают до полного растворения. Затем к охлажденному раствору прибавляют насыщенный раствор KOH. Если при этом осаждается вольфрамовая кислота или тартраты редкоземельных металлов, то осадок растворяют в избытке KOH. Щелочной раствор, объем которого не должен превышать 100 мл, насыщают уксусной кислотой до слабокислой реакции и добавляют еще 4 мл. К теплому раствору при энергичном помешивании прибавляют 200 мл горячего раствора KNO_2 и оставляют на водяной бане для коагуляции осадка на 5—10 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и остав-

ляют стоять по крайней мере на 4 ч. Осадок отфильтровывают и растворяют в смеси 15 мл азотной и 15 мл серной кислот. Раствор упаривают до объема в несколько миллилитров.

Определение Co с антраниловой кислотой [716]

Количество: 10—100 мг Co.
Область осаждения: от разбавленного раствора уксусной кислоты до нейтральной среды.
Фактор пересчета: 0,17803.

Реактивы. *Антраниловая кислота, 3%-ный раствор.* 3 г антраниловой кислоты растворяют в минимальном объеме 1 н. раствора NaOH (~22 мл), причем раствор по лакмусу должен быть слабокислым. Полученный раствор фильтруют и разбавляют до 100 мл. *Промывной раствор.* 5 мл 3%-ного раствора антраниловой кислоты разбавляют водой до 100 мл.

К кислому раствору кобальта, полученному после отделения кобальта в виде гексанитритокобальтата, добавляют ~50 мл воды и 2 н. раствор Na_2CO_3 до образования неисчезающего небольшого осадка, который затем растворяют прибавлением нескольких капель 3%-ного раствора уксусной кислоты. Этот раствор сразу же разбавляют так, чтобы в 250 мл раствора содержалось ~100 мг кобальта. Раствор нагревают до кипения, добавляют раствор 3%-ной антраниловой кислоты из расчета 35 мл раствора на 100 мг кобальта, оставляют при температуре кипения еще на 5 мин, а затем — на 5—10 мин для коагуляции осадка при температуре чуть ниже температуры кипения. Горячий раствор, не охлаждая, фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. После охлаждения тигля осадок сначала интенсивно промывают промывным раствором, затем небольшим объемом этанола и сушат приблизительно полчаса при 105—110 °C до постоянного веса.

Осадок антранилата кобальта в противоположность осадку комплекса кобальта с 1-нитрозонафтолом-2 кристаллический и небольшого объема, поэтому не представляет никакого труда определить кобальт в количестве от 0,1 г и выше [716].

2.2.12. МАГНИЙ

Гравиметрические методы определения магния мало известны и низкоселективны. Химические свойства магния делают сравнительно простым его отделение, так как из раствора, содержащего хлорид аммония, можно отделить почти все элементы в виде гидроокисей, а щелочноземельные элементы — в виде оксалатов без существенных потерь магния. В полученном растворе магний довольно хорошо определяется при помощи *8-оксихинолина (оксина)* [183, 833, 1406а], поскольку он осаждается оксином даже из аммиачных, содержащих хлорид аммония растворов с pH=9,5—12,7, так же как из щелочных и винокислых растворов, в виде кристаллического осадка, который можно высушить до постоянного веса при 100—105 °C [$Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$] или в интервале выше 130 °C [183, 967] и не выше 160 °C [1406а] [$Mg(C_9H_6ON)_2$]. При осаждении из растворов, содержащих большое количество хлорида аммония, определению не мешают небольшие количества щелочноземельных, особенно тяжелых, элементов. Небольшие количества переходных металлов, образующих аммиакаты, таких, как Cd, Co, Cu, Ni, Zn, могут быть замаскированы добавлением цианидов.

Определение Mg с оксином [1406а]

Количество: 5—30 мг Mg на 100 мл раствора.
Область осаждения: pH=9,5—12,7.
Фактор пересчета: 0,06975 на $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$;
0,07779 на $Mg(C_9H_6ON)_2$.

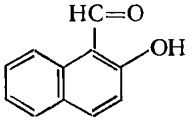
Реактивы. *Оксин,* 5%-ный раствор в 2 н. уксусной кислоте (или 1%-ный раствор в 0,4 н. уксусной кислоте при определении небольшого количества Mg).
NH_4OH, 6 н. раствор.
о-Крезолфталеин, 0,02%-ный раствор в этаноле.

К 100 мл раствора пробы добавляют 2 г NH_4Cl, 0,5 мл раствора индикатора и 0,5 мл 6 н. раствора NH_4OH до изменения окраски индикатора на фиолетовую (pH = 9,5) и еще 2 мл избытка раствора NH_4OH. Раствор нагревают до 70—80 °С и медленно при энергичном перемешивании осаждают магний раствором оксина, добавляя последний в небольшом избытке. Избыток оксина легко обнаруживается по окрашиванию раствора над осадком в глубокий желтый цвет. Раствор оставляют на паровой бане еще на 10 мин для флокуляции осадка и горячим фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. Осадок промывают небольшими порциями горячей воды (общий объем ~50 мл), сушат до постоянного веса при 105 или 150—160 °С и взвешивают в виде $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ или $Mg(C_9H_6ON)_2$ соответственно.

Этот метод определения магния пригоден для решения различных задач, особенно для анализа силикатных пород. Силикаты с высоким содержанием магния почти всегда можно растворить в разбавленной соляной кислоте (1 : 1) при нагревании. Полученный после вскрытия пробы раствор (~20 мл) разбавляют до 150 мл, нейтрализуют аммиаком, сразу же фильтруют и осадок промывают 2%-ным раствором NH_4Cl. В фильтрате осаждают кальций 2%-ным раствором оксалата аммония. После этого можно провести определение магния, используя оксин [1406а, 1767а].

Несмотря на то что для определения магния было рекомендовано большое число производных оксина, особого значения эти работы не имеют.

Хорошим реагентом для полумикроопределения магния является *2-окси-1-нафтальдегид* [815]

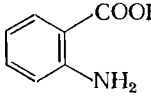


Однако селективность определения магния при помощи этого реагента не выше селективности определения с оксином.

2.2.13. МАРГАНЕЦ

Гравиметрические методы определения марганца применяют только в исключительных случаях. Эти методы из-за отсутствия специфических реагентов могут использоваться только после трудоемкого предварительного отделения марганца от сопутствующих элементов; кроме того, существуют очень простые и селективные титриметрические методы определения этого металла.

Единственный гравиметрический метод, который может обсуждаться в данном случае, — метод, основанный на осаждении марганца при помощи *антраниловой кислоты* хотя и с этим реагентом определение мар-



ганца возможно только в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов, в то время как все тяжелые металлы в большей или меньшей степени соосаждаются с марганцем.

Осаждение Mn с антраниловой кислотой [714]

Количество: 20—100 мг Mn.
Область осаждения: нейтральный раствор.
Фактор пересчета: 0,1680.

Реактивы. *Антраниловая кислота, 3%-ный раствор.* 3 г антраниловой кислоты растворяют в возможно меньшем объеме 1 н. NaOH (~22 мл), причем раствор реагента должен иметь кислую реакцию по лакмусу. Если необходимо, к раствору следует добавить

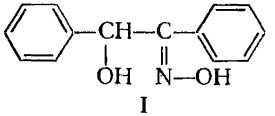
еще антраниловой кислоты. Раствор отфильтровывают и разбавляют водой до 100 мл. *Промывной раствор.* 3%-ный раствор антраниловой кислоты разбавляют 5—6 объемами воды.

Раствор пробы должен содержать ~100 мг Mn на 80 мл раствора и быть нейтральным. Большое количество минеральной кислоты следует удалить упариванием, а к слабокислому раствору необходимо добавить раствор 2 н. NaOH до появления неисчезающего осадка и затем — уксусной кислоты до его растворения. Марганец осаждают из холодного раствора, используя ~60 мл антраниловой кислоты, и приблизительно через час фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. Осадок промывают небольшими порциями промывного раствора (общий объем 50—60 мл) и один раз этанолом, сушат до постоянного веса при 105—110 °С и взвешивают как $Mn(C_7H_6O_2N)_2$.

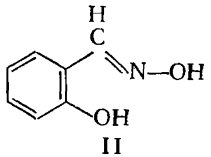
2.2.14. МЕДЬ

Пожалуй, ни для одного из элементов не предлагалось так много органических реагентов для осаждения, как для меди. Это объясняется тем, что медь образует очень прочные координационные связи с реагентами, содержащими практически все возможные донорные атомы, и хелаты меди, как правило, относятся к наиболее устойчивым (см. рис. 3). Высокая устойчивость хелатов обусловливает сравнительно высокую избирательность при использовании большинства реагентов. Среди многих подходящих для определения меди хелатных реагентов следует прежде всего назвать *оксимы,* особенно *α-бензоиноксим* и *салицилальдоксим.* Первый реагент обеспечивает несколько лучшую селективность, но в этом случае довольно трудно отмыть избыток реагента от осажденного хелата меди.

Несмотря на это, *α-бензоиноксим* (I) наиболее часто используют для определения меди; этот реагент позволяет получать особенно хорошие результаты при определении малых количеств меди [619, 881, 1049, 1994]. Осаждение проводят обычно из аммиачного раствора. Другие элементы маскируются винной кислотой, и практически ни один из элементов не мешает определению. α-Бензоиноксим образует с медью хелат состава 1 : 1 (стр. 80).



I



II

Осаждение меди с использованием *салицилальдоксима* (II) проводят из разбавленного раствора уксусной кислоты. Этот метод может быть использован как для определения большого количества (до 100 мг) [223, 224, 604, 605, 1772], так и для микроопределения меди [881, 1771], причем для определения большого количества меди следует применять гомогенное осаждение с использованием салицилальдегида и $NH_2OH \cdot HCl$ [1648].

Определение Cu с салицилальдоксимом [604]

Количество: до 100 мг Cu.
Область осаждения: pH>2,6 [223] (однако при pH>3,3 определению мешает Ni).
Фактор пересчета: 0,1895.

Реактивы. *Салицилальдоксим, 1%-ный раствор.* 1 г салицилальдоксима растворяют в 5 мл этанола и раствор смешивают с 95 мл горячей воды (температура воды не должна превышать 80 °С).

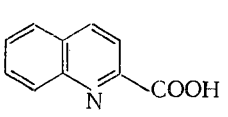
К ~100 мл раствора пробы добавляют 2 н. раствор NaOH до образования неисчезающего осадка гидроокисей, который сразу же растворяют уксусной кислотой. Затем при комнатной температуре прибавляют раствор реагента в большом избытке (~5 мл на каждые 100 мг Cu). Осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном и промывают холодной водой до тех пор, пока фильтрат не будет окрашиваться при добавлении Fe^{3+}. После этого осадок промывают еще два раза, сушат до постоянного веса при 100—105 С° и взвешивают как $Cu(C_7H_6O_2N)_2$.

Определению мешают только палладий и золото. Мешающее влияние Sb^{3+} и особенно Fe^{3+} легко устраняется добавлением виннокислого аммония [1772]. Все другие элементы если и осаждаются с салицилальдоксимом, то только из растворов с более высоким pH. Никель, однако, осаждается уже при pH=3,3. В этом случае к нейтральному раствору меди добавляют 1 г ацетата натрия и затем уксусную кислоту до получения pH=2,8 [223].

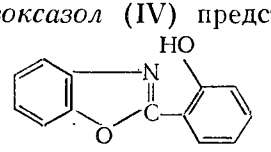
Среди других многочисленных хелатообразующих реагентов, предложенных для осаждения меди, в первую очередь следует отметить *хинальдиновую кислоту* (III), хотя этот реагент и не отличается высокой селективностью. Медь в этом случае осаждается количественно при pH=2,5—6,9 [1966] и может быть отделена от Cd, Co, Mn, Mg, Ni, Pb, AsO_4^{3-} и PO_4^{3-}, а также от щелочных и щелочноземельных элементов [656, 1279, 1763, 1960], если проводить осаждение при pH=3,0±0,2 [656]. Хинальдиновая кислота удобна для микрогравиметрического определения меди [1766].

Довольно селективными реагентами для осаждения меди являются также *8-оксихинолин и его производные.* Однако значение имеет только *5,7-дибром-8-оксихинолин,* особенно при определении менее 2 мг меди. В этом случае возможно хорошее отделение от Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, U, Zn, а мешающее влияние Fe и Ti можно устранить добавлением оксалата аммония [196, 197, 823, 881]. Вместо *5,7-дибром-8-оксихинолина* можно использовать *5,7-дихлор-* [190] и *5,7-дииод-8-оксихинолин* [1463].

В то время как селективность производных оксина часто оставляет желать лучшего, *2-(о-оксифенил)бензоксазол* (IV) представляет собой



III

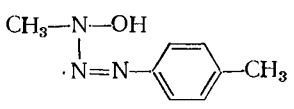


IV

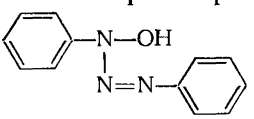
практически специфический реагент на медь, если проводить осаждение при pH=11,5 в присутствии ЭДТА и перед добавлением реагента отфильтровать гидроокиси железа, алюминия и висмута, которые осаждаются в этих условиях [372].

Первоначально предложенная в качестве реагента на медь *аммонийная соль фенилнитрозогидроксиламина (купферон)* [228, 698, 852] является менее селективным реагентом; кроме того, в этом случае осадок стехиометрического состава образуется только при осаждении из гомогенного раствора [893]. Во всех остальных случаях осадок хелата должен быть прокален до CuO, поэтому реагент не рекомендуется для определения меди. Применение *N-бензоил-N-фенилгидроксиламина* [1982] также не имеет какого-либо преимущества, хотя осаждается хелат стехиометрического состава, который можно высушить и использовать в качестве весовой формы.

Однако впоследствии получили известность такие производные гидроксиламина, которые позволяют разрабатывать методы определения меди, едва ли уступающие по селективности и точности методам с применением оксимов, например *3-окси-3-метил-1-(п-толил)триазин* (V) [811] и особенно *3-окси-1,3-дифенилтриазин* (VI) [2026]. При использовании последнего реагента медь из слабокислых растворов (pH=2,3—



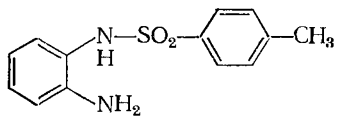
V



VI

3,0) осаждается в виде хелата стехиометрического состава $Cu(C_{12}H_{10}N_3O)_2$, причем определению мешают только Ag, Au, Pd, Os, ванадаты и цианиды.

В то время как определению меди со всеми выше упоминавшимися реагентами почти всегда мешают по крайней мере некоторые из благородных металлов, осаждение меди из ацетатного раствора с pH=6,2—8,5 может быть проведено специфично при помощи *о-(п-толилсульфонамидо)анилина* (VII).



VII

Определение Cu с толилсульфонамидоанилином [225]

Количество: 10—25 мг Cu.
Область осаждения: pH=6,2—8,5.
Фактор пересчета: 0,1086.

Реактивы. *о-(п-Толилсульфонамидо)анилин, 0,5%-ный раствор.* 1 г реагента растворяют в 140 мл этанола и разбавляют 60 мл воды.

Нейтральный или слабокислый минеральный раствор разбавляют до 150 мл, добавляют 10 г ацетата натрия (в присутствии больших количеств других металлов добавляют еще больше ацетата натрия) и устанавливают pH≈7 10%-ным раствором NaOH. К раствору при перемешивании прибавляют по каплям 20%-ный избыток реагента и нагревают на водяной бане до коагуляции осадка (температура не должна превышать 65 °C). После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают два-три раза водой, затем 95%-ным этанолом, сушат до постоянного веса при 110 °C и взвешивают как $Cu(C_{13}H_{13}N_2O_2S)_2$.

Определению мешают только продукты гидролиза Hg, Sb и Bi, которые необходимо отфильтровать перед осаждением меди.

2.2.15. МОЛИБДЕН

Большинство гравиметрических методов определения молибдена требуют предварительного его отделения от сопровождающих элементов (Ti, W, V и U), так как только в очень редких случаях удается подобрать достаточно хорошие маскирующие реагенты. Среди хелатообразующих реагентов наибольшее значение имеют *8-оксихинолин (оксин)* и *α-бензоиноксим*.

Осаждению молибдена *α-бензоиноксимом* мешают Au, Cr^{VI}, Nb, Pd, Ta, V^V, W [742, 909, 1115, 2082]. Из этих металлов Nb и Ta можно отделить осаждением с тем же реагентом из более кислых растворов [909], а V и Cr восстанавливаются сернистой кислотой [909, 1115]. Мешающее влияние Au, Pd и W устранить не удается.

Молибден выделяется из растворов (содержащих ~20% ацетона) с pH<2 в виде $MoO_2(C_{14}H_{12}O_2N)_2$. Осадок промывают 50%-ным ацетоном и сушат при 105 °C до постоянного веса; лучшие результаты получают в случае прокаливания осадка при 600 °C [551] до MoO_3.

Большее значение для определения молибдена имеет также осаждение с *оксином* [100, 745, 1521], с которым при pH=3,7—7,4 [680] и, по данным Гото [786], при pH=3,3—7,6 образуется хелат $MoO_2(C_9H_6ON)_2$, состав которого при высушивании при температуре до 138 °C остается постоянным и даже при нагревании до 270 °C почти не изменяется. Из ацетатного буферного раствора в присутствии ЭДТА, помимо Mo^{VI}, осаждаются только V^V и W^{VI} [1707].

Определение Mo с оксином

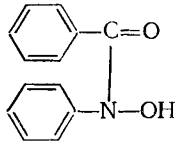
Количество: 25—100 мг Mo.
Область осаждения: pH=4—7.
Фактор пересчета: 0,2307.

Реактивы. *Оксин, 4%-ный раствор.* 4 г оксина растворяют в возможно меньшем объеме уксусной кислоты, раствор разбавляют водой до 100 мл и добавляют по каплям раствор аммиака до образования осадка. Затем добавляют разбавленной уксусной кислоты до получения прозрачного раствора.
ЭДТА, динатриевая соль.
Буферный раствор. 3 части раствора 50 г ацетата аммония в 100 мл воды смешивают с четырьмя частями 50%-ной уксусной кислоты.

К раствору пробы добавляют 2 н. раствор NaOH до нейтральной реакции по нейтральному красному, 6—10-кратное количество ЭДТА в пересчете на общее содержание металлов в растворе и 5 мл буферного раствора. Раствор разбавляют до 80 мл и нагревают до кипения. Затем добавляют оксин при энергичном перемешивании до тех пор, пока раствор над осадком не станет желтым, кипятят 2—3 мин и фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. Осадок промывают до бесцветного фильтрата, сушат до постоянного веса при 125—130 °С и взвешивают как $MoO_2(C_9H_6ON)_2$.

Если провести предварительно восстановление ванадия при помощи Na_2SO_3, то ванадий не будет мешать определению [1322]. Соосаждение вольфрама можно предотвратить при помощи оксалата [2287].

Хорошие результаты дает также метод определения молибдена при помощи *N-бензоил-N-фенилгидроксиламина* [2004], причем для маскирования большинства мешающих металлов можно использовать ЭДТА. Однако какого-либо преимущества по сравнению с оксином этот реагент все же не имеет.



2.2.16. НИКЕЛЬ

Лучшие и наиболее селективные реагенты для осаждения никеля — *1,2-диоксимы,* среди которых *диметилглиоксим (диацетилдиоксим)* используется чаще всего [314]. Этот реагент образует с никелем хелат, в котором никель связан с атомами азота (формулу см. на стр. 107). Диметилглиоксим плохо растворяется в воде, так что для осаждения используют растворы реагента в этаноле и поэтому возникают затруднения при промывании хелата от избытка реагента. Однако после того, как в практику осаждения введена легкорастворимая динатриевая соль диметилглиоксима, эту трудность удается обойти. Благодаря этому лучше растворимые диоксимы (см. ниже) для осаждения никеля в существенной степени потеряли свое значение. Осаждение *бис-*(диметилглиоксимато)никеля можно проводить как из разбавленных уксуснокислых, так и из аммиачных растворов.

Определение Ni с диметилглиоксимом

Количество: до 30 мг Ni.
Область осаждения: pH=7,5—8,1 (оптимальная область).
Фактор пересчета: 0,2032.

Реактивы. *Диметилглиоксим,* 1%-ный раствор динатриевой соли в воде.

Слабокислый раствор, содержащий не более 30 мг никеля, разбавляют до 200 мл и добавляют раствор реагента в небольшом избытке. Необходимо добавить 5 мл реактива приблизительно на каждые 10 мг никеля, однако это соотношение должно быть увеличено, если в растворе присутствуют такие элементы, как Co и Fe^{II}, которые образуют в этих условиях растворимые устойчивые хелаты. Раствор нагревают на паровой бане, добавляют 2 н. раствор аммиака до появления запаха, что соответствует щелочной

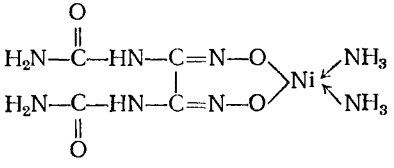
реакции по нейтральному красному, и еще некоторое время нагревают для флокуляции осадка. Не следует проводить длительного нагревания при доступе воздуха, так как в этих условиях может образоваться растворимый хелат никеля(II). Осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают горячей водой, сушат до постоянного веса при 110—120 °С и взвешивают как $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$.

Этот метод высокоселективен, так как диметилглиоксим образует труднорастворимый хелат только с палладием в солянокислых растворах [2392, 2393], который можно легко отделить перед определением никеля [2391]. В аммиачных растворах, кроме никеля, труднорастворимое соединение образует только висмут, если раствор содержит хлорид [1168а]. Однако висмут, так же как железо и кобальт, можно успешно маскировать тиогликолевой кислотой [2195]. Если в растворе присутствует кобальт и железо, то образуется смешанный комплекс, который относительно плохо растворим. Небольшие количества этих металлов могут быть замаскированы добавлением ~1 г винной кислоты [314]; однако для маскирования больших количеств лучше использовать *N,N-ди(оксиэтилен)глицин* [373]. Мешающее влияние элементов, которые образуют в аммиачном растворе осадки гидроокисей, устраняется добавлением винной или лимонной кислоты.

Максимальное количество никеля, которое может быть определено с использованием этого метода, лимитируется очень объемистым осадком хелата. Однако если использовать гомогенное осаждение, то образуется компактный осадок, и можно отделять до 100 мг и даже большее количество никеля. Такое осаждение можно провести, поддерживая необходимое pH гидролизом мочевины [219] или используя синтез реагента в растворе из диацетила и хлорида гидроксиламмония [779, 780, 1265, 1835].

Вместо диметилглиоксима можно использовать *дифенилглиоксим* (*α-бензилдиоксим*) [807, 2096], однако по сравнению с диметилглиоксимом этот реагент, кроме большего молекулярного веса, не имеет какого-либо преимущества.

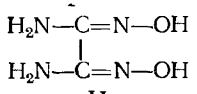
Среди диоксимов, которые относительно хорошо растворимы и поэтому могут быть легко отделены от осадка хелата никеля, следует упомянуть *оксалендиурамдиоксим*, хелат которого с никелем может быть представлен следующей формулой [627]:



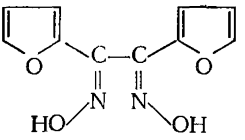
I

Однако и здесь можно с уверенностью сказать, что хелатный реагент связан с никелем через атомы азота, а не кислорода. Этот реагент не выпускается промышленностью и поэтому используется редко. То же относится и к *оксалендиамиддиоксиму* (II), синтез которого, однако, очень прост и реагент может быть приготовлен из амида щавелевой кислоты и гидроксиламина. Реагент был рекомендован для определения микро- [1884] и макроколичеств никеля [1185].

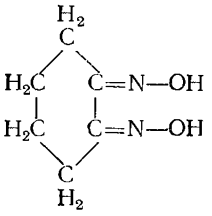
В водном растворе растворим также *α-фурилдиоксим* (III) [1623], однако состав хелата никеля с этим реагентом изменяется в зависимости от pH осаждения [1770], поэтому он не имеет большого значения.



II



III



IV

Диоксим циклогенсандиона-1,2 (ниоксим) (IV) имеет некоторое преимущество по сравнению с диметилглиоксимом, так как обладает большей растворимостью в водных растворах и реакция с ним более чувствительна; однако при его применении необходимо очень точно поддерживать условия осаждения [630, 1025, 2294]. Эту трудность удается обойти при использовании *диоксима циклогептандиона-1,2,* с помощью которого можно провести осаждение также из слабокислых растворов (pH>2,7) [633, 2296], так что этот реагент имеет преимущество перед диметилглиоксимом при микрогравиметрическом определении никеля [633].

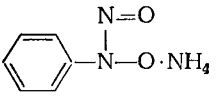
Более чувствительным, но менее селективным реагентом по сравнению с диметилглиоксимом является *салицилальдоксим,* при помощи которого из кислых растворов можно осадить медь и из почти нейтральных — никель [544, 1788]. Осаждение с использованием этого реагента рекомендуется проводить из гомогенных растворов с салицилальдегидом и хлоридом гидроксиламина [1165].

2.2.17. НИОБИЙ И ТАНТАЛ

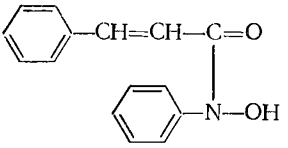
Благодаря большому сродству к кислороду ниобий и тантал одновременно можно отделить от большинства других элементов осаждением из растворов минеральных кислот при помощи хелатообразующих реагентов, которые в качестве донорных атомов содержат только атомы кислорода. Однако вместе с ниобием и танталом осаждаются в зависимости от типа хелатообразующего реагента титан и цирконий, поведение которых очень близко к поведению ниобия и тантала, или кислотообразующие металлы, такие, как хром, молибден и вольфрам. Отделение от этих пяти элементов представляет собой большую проблему при анализе материалов, содержащих ниобий и тантал.

Отделение ниобия и тантала от хрома, вольфрама и молибдена можно осуществить осаждением при помощи *аммонийной соли нитрозофенилгидроксиламина (купферона)* (I) из оксалатных или виннокислых растворов с pH=2,8—5,2, содержащих ЭДТА [480, 1296, 1673]. Однако в этом случае количественно осаждается также титан и частично Be, U и PO_4^{3-}, поэтому эти металлы необходимо предварительно отделить. Оба металла, ниобий и тантал, осаждаются вместе. Несмотря на то что этот реагент был предложен также для разделения обоих металлов осажде-

нием при определенном pH [1296], едва ли можно рекомендовать его для практического использования.

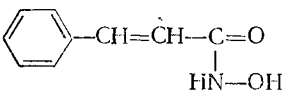


I

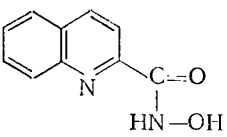


II

Для разделения ниобия и тантала предложено использовать и некоторые *гидроксамовые кислоты*, однако селективность этих реагентов недостаточно высокая. Например, при помощи *N-циннамоил-N-фенилгидроксиламина* (II) можно отделить Nb и Ta от фосфатов, но Ti, Zr, ванадаты, вольфраматы, молибдаты, Fe, Sn и Sb мешают и должны быть предварительно отделены [1292]. Простое осаждение Nb и Ta *N-циннамоилгидроксамовой кислотой* (III) позволяет отделять 15 мг пятиокисей этих металлов от по крайней мере 100 мг Al, As^{3+}, Be, Cd, Ce^{4+}, Co, Cr^{3+}, Cu, Fe^{3+}, Hg, Mg, Mn^{2+}, Ni, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Th, UO_2^{2+}, Zn, арсенатов, вольфраматов и фосфатов. Если эти элементы присутствуют в большом количестве, то необходимо проводить переосаждение [1292]. Осаждению ниобия и тантала *хинальдингидроксамовой кислотой* (IV) в присутствии винной кислоты и ЭДТА мешают только Ti, Zr и фосфаты [1294].

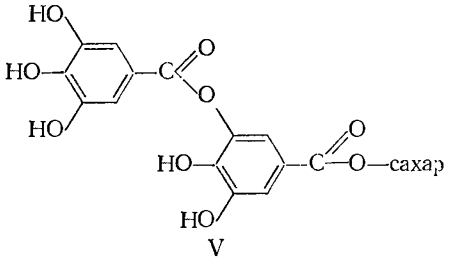


III

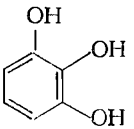


IV

Отделение, в том числе от циркония, можно провести при помощи осаждения с *таннином* (V) в присутствии ЭДТА. В этом случае соосаждаются Ti, Sn, Sb и частично W [496]. Этот реагент предложено использовать для разделения ниобия и тантала. Подробные исследования [218, 1685, 2379, 2380] показали, что для полного разделения требуется фракционное осаждение, поэтому метод очень трудоемок; в то время как тантал полностью осаждается лишь при pH = 2,45, уже при pH = 1,9 частично осаждается ниобий [2380].



V



VI

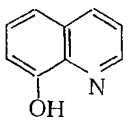
Осаждение ниобия и тантала с *пирогаллолом* (VI) представляет собой довольно хороший метод отделения этих элементов от Ti и Zr, однако в случае больших количеств или если необходимо очень четкое разделение становится необходимым переосаждение [23, 27, 28, 1293].

Отделение Nb и Ta с пирогаллолом [1448]

Анализируемую пробу сплавляют с $K_2S_2O_7$ или обрабатывают смесью HF с H_2SO_4. Плав растворяют в 100 мл 5%-ного раствора пирогаллола; при этом Nb и Ta остаются в осадке. К смеси добавляют раствор аммиака до слабощелочной реакции и нагревают до кипения для растворения осадка. Затем при помощи соляной кислоты снова осажда-

ют хелаты обоих металлов. Раствор должен быть 1 н. по соляной кислоте. Раствор кипятят 40 мин для флокуляции осадка с бумажной массой, оставляют стоять на 3 ч и затем фильтруют через бумажный фильтр. Осадок промывают 1%-ным раствором пирогаллола, подкисленным соляной кислотой, и прокаливают до получения пятиокисей.

Следующая аналитическая проблема после отделения ниобия и тантала от других элементов — их разделение. Рассмотренные выше методы предполагают, что один или оба элемента будут определены отдельно. Ниобий с довольно хорошим результатом можно количественно отделить от тантала осаждением с *8-оксихинолином (оксином)* (VII) из раствора с pH=6,0, содержащим винную кислоту [171, 1906а].



VII

Определение Nb с оксином [171]

Количество: 0,1—0,2 г смеси Nb_2O_5 — Ta_2O_5.
Область осаждения: pH=6,0.
Фактор пересчета на Nb_2O_5: 0,6990.

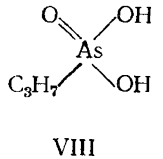
Реактивы. *Оксин,* 4%-ный раствор в 90%-ном этаноле, pH=6,0.
Промывной раствор. Водный раствор с pH=6,0, содержащий 0,1% оксина и по 1% винокислого и хлористого аммония.

Смесь Nb_2O_5 и Ta_2O_5 сплавляют с 8—10 г $NaHSO_4$, прозрачный охлажденный плав обрабатывают полчаса на водяной бане с 50 мл насыщенного раствора винокислого аммония. К полученному раствору добавляют 100 мл воды, содержащей 5 мл раствора аммиака (d=0,90), и нагревают смесь до получения прозрачного раствора. Осадок, если он имеется, необходимо вновь сплавить с $NaHSO_4$. Раствор разбавляют до 400 мл 2%-ным раствором винокислого аммония, добавляют 8 г NH_4Cl и устанавливают pH=6,0. После нагревания на водяной бане к раствору в зависимости от содержания ниобия добавляют 5—10 мл раствора оксина, нагревают полчаса на водяной бане для флокуляции осадка, охлаждают и фильтруют через бумажный фильтр, предварительно добавив бумажной массы. Осадок отмывают от сульфат-ионов, озоляют в платиновом тигле и после добавления 1—2 г щавелевой кислоты прокаливают до Nb_2O_5.

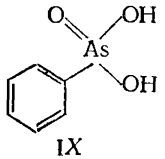
Вместе с ниобием осаждается титан; если проба содержит этот металл, то его определяют в осадке Nb_2O_5 фотометрически и корректируют результат или проводят переосаждение ниобия с оксином, что позволяет разделить эти металлы практически полностью. В фильтрате можно определить тантал осаждением с таннином.

Отделение тантала от ниобия удается осуществить при помощи *производных арсоновой кислоты*, причем если осаждение проводить в определенных условиях, то можно отделить тантал и от титана и от циркония. Так, если проводить осаждение *н-пропиларсоновой кислотой* (VIII) из раствора разбавленной серной кислоты в присутствии щавелевой кислоты, осаждается только тантал, в то время как ниобий и небольшое количество титана остаются в растворе [550]. При помощи *фениларсоновой кислоты* (IX) тантал можно отделить от ниобия и многих других элементов, если осаждение проводить при pH=2—3 в присутствии ЭДТА; однако при этом соосаждаются титан и цирконий [1288, 1291]. Соосаждение циркония можно предотвратить, если осаждение проводить при pH=0,7—2,5 в присутствии щавелевой кислоты [1601]. При осаждении из раствора 4—6 н. соляной кислоты в присутствии щавелевой кислоты возможно отделение от титана, однако и в этом случае вместе с танталом осаждается цирконий [1601]. Ни в одном из этих случаев тантал, однако, не отделяется от ниобия.

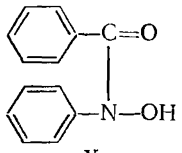
Осаждение тантала *N-бензоил-N-фенилгидроксиламином* (X) из фторсодержащих растворов позволяет отделить его в одной пробе от Nb, Ti и Zr [1449].



VIII



IX



X

Определение Ta с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином (БФГА) [1449]

Количество: до 50 мг Ta.
Область осаждения: оптимальное pH=1,0±0,1.
Фактор пересчета на Ta_2O_5: 0,8189.

Реактивы. *БФГА,* 4%-ный раствор. Навеску реагента растворяют в горячей воде.
Промывной раствор. 60 мг БФГА растворяют в 1 л воды.

Не более 100 мг смеси окисей обрабатывают в платиновом тигле 5 мл концентрированной плавиковой кислоты, накрывают тигель часовым стеклом и нагревают 15—30 мин на плитке до полного растворения. Затем к раствору добавляют точно 3 мл 50%-ной серной кислоты. Смесь нагревают до появления белых паров и после охлаждения прибавляют 2 мл концентрированной плавиковой кислоты для полного растворения осадка. Раствор переносят в полиэтиленовый стакан на 400 мл, который содержит 185 мл воды и 2 мл 4 М плавиковой кислоты. Платиновый тигель промывают 5 М плавиковой кислотой порциями по 0,5 мл так, чтобы общий объем HF в стакане составлял 5 мл, и медленно осаждают тантал кипящим раствором БФГА. Затем стакан помещают в холодную воду и оставляют на 2,5 ч. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, помещенный в платиновую или полиэтиленовую воронку, промывают 8 раз промывным раствором и прокаливают при ~ 900 °C до получения Ta_2O_5.

Этот метод не позволяет отделять тантал от большого количества ниобия, поэтому требуется по крайней мере еще одно переосаждение.

При помощи *БФГА* можно определить ниобий и тантал в одной пробе, если сначала осадить ниобий при pH=3,5—6,5, а затем тантал при pH<1,5; осаждение проводится в присутствии ЭДТА и винной кислоты. Но и в этом случае одного осаждения недостаточно. Разделению мешают титан, цирконий, ванадаты и молибдаты, поэтому эти элементы должны быть предварительно отделены [1289, 1290, 1293].

До сих пор нет гравиметрического метода, который бы удовлетворял высоким требованиям и позволял бы разделять ниобий и тантал в одной пробе. Лучшими реагентами являются, по-видимому, 8-оксихинолин и БФГА [451].

2.2.18. ОЛОВО

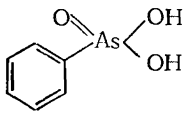
Реагенты, предложенные для гравиметрического определения олова, малоселективны, так что почти всегда перед собственно осаждением необходимо отделить по крайней мере часть сопутствующих элементов.

Использование *аммонийной соли нитрозофенилгидроксиламина (купферона)* позволяет отделять Sn от Sb^{5+}, As^{3+} и As^{5+}. Другие мешающие определению элементы можно либо предварительно отделить осаждением сульфидов [392а, 719], либо дистилляцией галогенидов As, Sb и Sn и определить олово в дистилляте при помощи купферона [1428]. Однако осажденный хелат в любом случае необходимо прокаливать при ~ 1000 °C до получения SnO_2.

С другой стороны, хелат олова с *N-бензоил-N-фенилгидроксиламином,* полученный осаждением из ~7%-ного раствора соляной кислоты, можно непосредственно использовать в качестве весовой формы после нагревания до постоянного веса при 110 °С [1831]. Определению олова с этим реагентом не мешают Cu, Pb и Zn.

Несколько более селективно осаждение олова с таннином из ~0,05 н. солянокислого раствора. В этом случае возможно отделение от Al, As, Be, Cu, Fe, Pb и V, в то время как Sb, Ti и Zr осаждаются вместе с оловом [920]. Если проводить осаждение в растворах щавелевой кислоты, то удается отделить олово от циркония, но частично осаждаются Nb, Ta и Mo. Сурьма мешает определению во всех этих случаях [920].

Осаждение из кислых растворов (до 5% HCl или до 7,5% H_2SO_4) при помощи *фениларсоновой кислоты* позволяет *отделить олово от сурь-*



мы [1112]; при этом олово отделяется также от Cu, Zn, Pb и Ni. Для полного отделения от Fe осадок вновь растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной соляной кислоты и еще раз осаждают олово. Определению мешают Zr, Th и Bi.

Определение Sn с фениларсоновой кислотой [1112]

Количество: 10—100 мг Sn.
Область осаждения: раствор минеральной кислоты.
Фактор пересчета на SnO_2: 0,7877.

Реактивы. *Фениларсоновая кислота,* насыщенный водный раствор.
Нитрат аммония, 4%-ный раствор.

Кислый раствор пробы разбавляют до 150—200 мл так, чтобы он содержал 5% (по объему) концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревают и добавляют 35 мл реагента, охлаждают до комнатной температуры и оставляют стоять на 2 ч. Затем осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают раствором нитрата аммония до полного удаления хлоридов (или сульфатов) и при 1075—1100 °С прокаливают до SnO_2.

Попытка использования этого метода для микрогравиметрического определения оказалась неудачной, так что для определения малых количеств олова купферон остается пока лучшим реагентом [1270].

2.2.19. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Платиновые металлы, как правило, встречаются в природе вместе; кроме того, им часто сопутствуют другие тяжелые металлы. Химическое поведение платиновых металлов различается очень незначительно, поэтому достаточно специфические реагенты на отдельные металлы этой группы до сих пор не известны.

Для отделения благородных металлов от более или менее большого избытка сопровождающих металлов *метод высокотемпературной экстракции расплавленным металлом* [404] остается лучшим [304], так как позволяет отделять даже нанограммовые количества [214]. Благородные металлы извлекают из расплавленной пробы свинцом или оловом. Если затем большую часть свинца удаляют селективным окислением — обычно эта операция повторяется многократно, — рутений и осьмий частично теряются, улетучиваясь. Поэтому если необходимо определять оба эти металла, то свинцовый королек, содержащий благо-

родные металлы, растворяют в кислоте и осаждают цинком все благородные металлы. При сплавлении пробы с оловом [615—617] металлический королек, содержащий платиновые металлы, необходимо растворить в царской водке; серебро осаждается в виде AgCl. Золото можно отделить экстракцией диэтиловым или пропиловым эфиром из 6 н. соляной кислоты [617] или восстановлением щавелевой кислотой [761]. Большой избыток олова лучше всего отделять ионообменным методом [615].

Из полученного таким образом солянокислого раствора платиновых металлов гравиметрическим методом можно селективно определить только *палладий* при помощи *диметилглиоксима* или другого *оксима*.

Затем можно отделить *осмий* в виде OsO_4 отгонкой в токе воздуха [758, 761] и после этого *рутений* в виде RuO_4—в токе хлора [761, 2384]. Оставшиеся в растворе платиновые металлы — *платину, иридий и родий* — переводят известными методами в комплексные хлориды и обрабатывают бромид-броматной смесью. При этом *иридий* и *родий* выделяются в виде гидроокисей [1447]. Гидроокиси иридия и родия вновь растворяют и раствор обрабатывают порошкообразной сурьмой [2348], раствором хлорида титана(III) [761] или порошкообразной медью [2154]; при этом восстанавливается и осаждается только *родий*.

Несмотря на то что отделение платиновых металлов классическими методами мокрой химии очень дорого и трудоемко, они необходимы при проведении полного анализа и до сих пор не могут быть полностью заменены современными ионообменными или экстракционными методами, которые позволяют выделить тот или другой платиновый металл из смеси, но не все металлы сразу. И все же при определении одного металла современные методы быстрее приводят к цели, особенно в случае малых количеств; при этом оптимальной является комбинация экстракции с фотометрическим определением [618] (стр. 356 и сл.).

2.2.19.1. ПАЛЛАДИЙ

Для палладия — единственного платинового металла, который почти всегда бывает в двухвалентном состоянии, описано и практически используется большое число сравнительно селективных гравиметрических реагентов. Важнейшим классом хелатообразующих реагентов для определения палладия являются, несомненно, *оксимы*. Хотя почти все без исключения реагенты этого класса взаимодействуют с никелем и некоторыми другими тяжелыми металлами, в кислых растворах труднорастворимые соединения образуют только палладий и золото(I). Предварительное отделение золота необходимо при любом методе определения палладия (см. ниже).

Среди многих исследованных оксимов наибольшее распространение получил *диметилглиоксим* [75, 154, 339, 761, 769, 820, 921, 1043, 2392, 2393]. Однако из-за низкой растворимости реагента в воде заканчивать определение взвешиванием хелата удается только при проведении анализа в особых условиях [2456], поэтому осадок необходимо прокаливать в токе водорода до металлического палладия. Низкая растворимость в воде диметилглиоксима стимулировала поиски подходящих для осаждения палладия оксимов, хелаты которых можно было бы легко отделять от избытка реагента и взвешивать без разложения. Из большого числа предложенных реагентов необходимо упомянуть следующие: *бензоилметилглиоксим* [850, 851, 921], *оксалендиамиддиоксим* [497], *α-дифенилглиоксим* [2317], *салицилальдоксим* [693, 921], *α-бензоиноксим* [1732], *β-фурилальдоксим* [872, 1652, 1733], *α-фурилдиоксим* [1770, 2403], *2-тиофен-транс-альдоксим* [2146] и *диоксим циклогександиона-1,2* [1730, 2295].

Среди этих реагентов имеет значение *диоксим циклогександиона-1,2 (ниоксим)*, поскольку это соединение сравнительно хорошо растворяется в водных растворах, а растворимость соответствующего комплекса палладия ниже, чем диметилглиоксимата палладия.

Определение Pd с ниоксимом [2295]

Количество: 6—30 мг в 200 мл раствора.
Область осаждения: pH=0,7—5.
Фактор пересчета: 0,2743.

Реактивы. *Ниоксим,* 0,8%-ный водный раствор.

Солянокислый раствор палладия разбавляют до ~200 мл, устанавливают pH=1—6, нагревают до 60 °С и по каплям при энергичном перемешивании прибавляют раствор реагента из расчета 0,5 мл на 1 мг палладия. Затем раствор оставляют при 60 °С еще на 30 мин. Осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают горячей водой, сушат до постоянного веса при 110 С° и взвешивают в виде $Pd(C_6H_{10}N_2O_2)_2$.

Вместо раствора ниоксима при pH=5—6 можно использовать 1%-ный раствор динатриевой соли диметилглиоксима. Осадок взвешивают в виде $Pd(C_4H_7N_2O_2)_2$ (фактор пересчета 0,3161). В обоих случаях необходимо предварительное отделение золота.

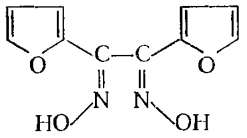
Хотя оксимы широко известны как высокоселективные и доступные реагенты для осаждения палладия, часто рекомендуют другие реагенты; критический обзор литературы дан Бимишем [148, 151]. Среди почти 40 предложенных соединений некоторое значение имеет только *1-нитрозонафтол-2* [1357, 1892, 2394], несмотря на то что селективность этого реагента значительно ниже селективности оксимов.

Удобный для взвешивания хелат стехиометрического состава $Pd(C_9H_6ON)_2$ образует палладий с *8-оксихинолином* [262]. Комплекс осаждают из уксуснокислого раствора 2%-ным раствором оксина в 1 н. уксусной кислоте при pH=3,5—6,0 и нагревании, а затем сушат при 110 °С. Осажденный оксинат палладия очень плохо растворяется в разбавленной соляной кислоте. Это позволяет отделить оксинаты других металлов промыванием 1 н. соляной кислотой.

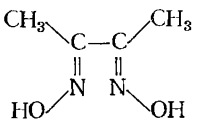
2.2.19.2. ПЛАТИНА

Хотя в определенных условиях осаждения палладия с оксимами платина частично осаждается с палладием, для количественного осаждения платины пригоден только *α-фурилдиоксим* (I); палладий необходимо предварительно отделить. Осажденный хелат платины следует прокаливать до металла, так как осаждается соединение неопределенного состава [395, 1536]. *Диметилглиоксим* (II), который также был предложен для определения платины [458], осаждает платину неполностью [2173].

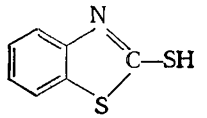
Благодаря большому сродству платины к сере ряд органических сульфидов образует с платиной осадки. Некоторое значение из этого класса соединений имеет *2-меркаптобензтиазол* (III) [2208, 2210], *фенилтиосемикарбазид* (IV) [1132, 1480] и *тионалид* (V) [1734, 2215]. Все три реактива, однако, малоселективны, так что платину необходимо предварительно отделять от сопутствующих элементов. Но и в этом случае осадки не имеют строго стехиометрического состава.



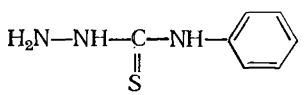
I



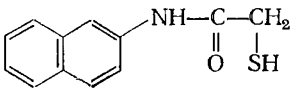
II



III



IV



V

Определение Pt с меркаптобензтиазолом

Количество: 5—25 мг Pt.
Область осаждения: 0,1 н. соляная кислота.
Фактор пересчета: 0,22683.

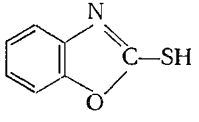
Реактивы. *Меркаптобензтиазол,* 1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте, свежеприготовленный.

Солянокислый раствор пробы (~50 мл) нагревают до кипения, добавляют ~10 мл раствора реагента и оставляют на 30 мин на паровой бане для флокуляции осадка. Желтый осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают 2 н. соляной кислотой, сушат до постоянного веса при 110—120 °С и взвешивают как $Pt(C_7H_4NS_2)_4$.

2.2.19.3. РОДИЙ И ИРИДИЙ

Специфические реагенты для аналитического определения *родия* и *иридия* не известны. Поэтому перед собственно определением необходимо отделять все сопутствующие элементы, в том числе благородные металлы, с которыми эти металлы постоянно встречаются вместе. Правда, наиболее трудным этапом анализа является разделение родия и иридия. В случае микроколичеств это возможно благодаря селективному восстановлению [2347]. Лучшие результаты дает хроматографическое [1068] или ионообменное разделение [201, 447, 2084].

Как и для большинства других платиновых металлов, пригодными для осаждения родия и иридия являются такие реагенты, которые в качестве донорных атомов содержат серу. Оба элемента можно осадить при помощи *тионалида* (Rh [558, 1734]; Ir [1734]) (см. ниже) и *2-меркаптобензтиазола* (Rh [839]; Ir [124, 2209]), а родий — при помощи *2-меркаптобензоксазола* (I) [839]. Гравиметрическое отделение родия



I

от иридия удается осуществить с *тиоацетанилидом,* образующим хелат с хлоридом родия(II); иридий в этом случае остается в растворе [977]. Однако ни один из вышеназванных реагентов не дает весовой формы, так что в любом случае осадки необходимо прокаливать в токе водорода до металла.

Определение Rh и Ir с меркаптобензтиазолом

Количество:	5—25 мг Rh [839],	5—25 мг Ir [124].
Область осаждения:	<0,5 н. HNO_3,	<0,005 н. HNO_3 или HCl.

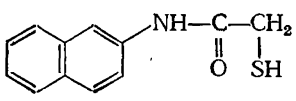
Реактивы. *Меркаптобензтиазол,* 1%-ный раствор в этаноле, свежеприготовленный.
Ацетат аммония, 20%-ный раствор.
Промывной раствор. Водный раствор, содержащий по 2% уксусной кислоты и ацетата аммония.

К нейтральному или очень слабокислому раствору пробы, который содержит ~1 мг определяемого элемента на 1 мл раствора, добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл раствора ацетата аммония и 25 мл воды, нагревают до кипения и проводят осаждение 10 мл раствора реагента. Раствор кипятят еще 1 ч, разбавляют промывным раствором до ~60 мл и оставляют на ночь для флокуляции осадка. Осадок отфильтровывают, промывают промывным раствором, сушат, прокаливают в токе водорода при 650—700 °С, охлаждают в токе водорода или азота и взвешивают металл.

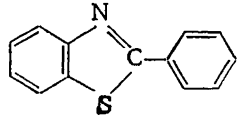
2.2.19.4. РУТЕНИЙ И ОСМИЙ

Реагенты для гравиметрического определения рутения и осмия малоселективны, однако определение этих элементов не представляет больших трудностей, так как оба элемента вместе или по отдельности можно легко отделить дистилляцией четырехокисей. Так, *осмий* избирательно отгоняется из азотнокислых растворов, а затем из сернокислых растворов после окисления броматом отгоняется *рутений* [757, 758]. Такое последовательное отделение обоих элементов не удается проводить в присутствии большого количества свинца, поскольку удаление соляной и азотной кислот упариванием с серной кислотой, которое необходимо проводить перед дистилляцией рутения, в этом случае невозможно [760]. Сначала оба элемента отгоняют из раствора хлорной кислоты [39, 40]; при этом четырехокиси лучше всего поглощать 30%-ным раствором H_2O_2 [2346]. После добавления серной кислоты отгоняют OsO_4, а после добавления бромата — RuO_4 [2346, 2348].

Для гравиметрического определения рутения и осмия, которое возможно после отделения этих элементов дистилляцией, наиболее пригодны хелатообразующие реагенты с SH-группой. *2-Аминонафталид тиогликолевой кислоты (тионалид)* (I) можно использовать для определения *рутения* [1798, 2170] и *осмия* [39, 40, 913], а *2-фенилбензтиазол* (II) — для определения *осмия* [913]. Осадки необходимо прокаливать до металла.



I



II

Определение Ru и Os с тионалидом

Количество:	Область осаждения:
5—20 мг Ru,	0,2—0,5 н. HCl,
2—30 мг Os.	0,25—1 н. HCl.

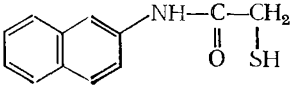
Реактивы. *Тионалид,* 1%-ный раствор в этаноле.

Солянокислый раствор пробы разбавляют водой или соляной кислотой так, чтобы вышеприведенные количества рутения и осмия содержались в 150 и 50 мл соответственно, а концентрация соляной кислоты также удовлетворяла указанной. Раствор нагревают и к слабокипящему раствору медленно, по каплям, прибавляют раствор реагента в небольшом избытке (3 мл для Ru и 15 мл для Os). Осадок оставляют для флокуляции приблизительно на 2 ч на паровой бане. Затем отфильтровывают через фарфоровый тигель с пористым дном и промывают горячей водой. При определении Os осадок промывают горячей 0,2 н. соляной кислотой и прокаливают в токе водорода до металла.

2.2.20. РТУТЬ

Трудность определения ртути состоит не столько в низкой селективности имеющихся гравиметрических реагентов, а скорее в том, что сушить осадок необходимо очень тщательно, потому что большинство соединений ртути очень легко летучи. Наибольшее распростране-

ние из хелатообразующих реагентов имеет *2-аминонафталид тиогликолевой кислоты (тионалид)* (I) [199, 200], который удобен также и для микрогравиметрического определения ртути [430]. Осаждению из разбавленных растворов минеральных кислот, содержащих хлориды, мешают только медь, серебро и висмут.



I

Определение Hg с тионалидом [200]

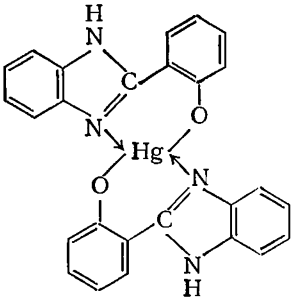
Количество: 20—100 мг Hg.
Область осаждения: > 0,5 н. раствор минеральной кислоты.
Фактор пересчета: 0,3174.

Реактивы. *Тионалид,* 1%-ный раствор в этаноле.

Слабокислый раствор минеральной кислоты, содержащий определенное количество ртути, разбавляют в зависимости от концентрации ртути до 150—250 мл, нагревают до 80—85 °С и добавляют раствор реагента (трехкратное количество от необходимого). Горячую смесь фильтруют, используя предварительно нагретый стеклянный тигель с пористым дном. Осадок промывают горячей водой, сушат до постоянного веса при 105 °С и взвешивают в виде $Hg(C_{12}H_{10}ONS)_2$.

Если осаждение необходимо проводить из серно- или азотнокислых растворов, то предварительно к раствору следует добавить хлорида в количестве, достаточном для образования $HgCl_2$. Большое количество (>0,1 н.) хлорид-ионов мешает осаждению. Затруднения, возникающие вследствие окисления реагента, можно избежать, если провести восстановление сульфатом гидроксиламина после того, как к раствору добавлены хлориды для переведения Hg^{2+} в $HgCl_2$ [200].

Селективность осаждения ртути значительно выше при использовании *2-(о-оксифенил)бензимидазола* [2309], с которым ртуть образует хелат следующего строения:



II

Осаждению ртути с этим реагентом мешает только железо, если оно присутствует в количестве >2 мг.

Определение Hg с оксифенилбензимидазолом [2309]

Количество: 10—100 мг Hg.
Область осаждения: pH=6—7.
Фактор пересчета: 0,3230.

Реактивы. *2-(о-Оксифенил)бензимидазол,* 1%-ный раствор в 95%-ном этаноле. *NaOH,* 0,3 н. раствор.

К слабокислому раствору ртути в минеральной кислоте, который может содержать большое количество многих других металлов, добавляют 2 г лимоннокислого натрия.

Затем раствор разбавляют до 100 мл, устанавливают pH=5 гидроокисью натрия и добавляют раствор реагента в небольшом избытке (избыток до 90% не мешает). После этого устанавливают pH=6,5, добавляя раствор NaOH, и в течение 15 мин мацерируют осадок при 60 °С. После охлаждения до комнатной температуры раствор фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном, промывают 3—4 раза порциями по 15 мл 50%-ного этанола, сушат до постоянного веса при 130—140 °С и взвешивают как $Hg(C_{13}H_9N_2O)_2$.

Помимо этих двух высокоселективных реагентов, имеется еще несколько хелатообразующих реагентов, пригодных для определения ртути: *2-меркаптобензтиазол* [2211], *антраниловая кислота* [717] и *N-бензоил-N-фенилгидроксиламин* [492]. Правда, эти реагенты малоселективны.

2.2.21. СВИНЕЦ

Среди органических хелатообразующих реагентов для определения свинца ни один не обладает достаточной избирательностью, так что почти всегда необходимо предварительное отделение свинца в виде сульфата от большинства тяжелых металлов.

Наиболее высокой селективностью обладает *2-аминонафталид тиогликолевой кислоты (тионалид)* (I), который из содового щелочного раствора, кроме свинца, осаждает Au, Bi, Sb^{3+} и Tl [195]. Этот метод можно использовать также для микрогравиметрического определения свинца [495].

Определение Pb с тионалидом

Количество: 5—50 мг Pb.
Область осаждения: pH=13—14.
Фактор пересчета: 0,3240.

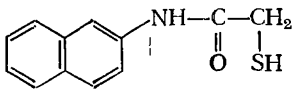
Реактивы. *Тионалид,* 2%-ный раствор в этаноле.

К минеральнокислому раствору пробы добавляют 10—20 мл 20%-ного раствора винно-кислого натрия. Раствор нейтрализуют 2 н. раствором Na_2CO_3 по фенолфталеину, добавляют 40—50 мл 20%-ного раствора KCN и сразу же — 2 н. раствор Na_2CO_3 до ~1 н. концентрации OH^--ионов. Объем раствора должен составлять 200—300 мл. При энергичном перемешивании тонкой струей прибавляют раствор реагента, 3—4-кратный избыток теоретически необходимого количества (~10 мл на 25 мг Pb) и нагревают до кипения для кристаллизации осадка. После охлаждения раствор фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном и промывают сначала холодной водой для удаления KCN, а затем отмывают избыток реагента 50%-ным этанолом. Осадок сушат до постоянного веса при 105 °С и взвешивают как $Pb(C_{12}H_{10}CNS)_2$.

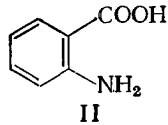
В отсутствие тяжелых металлов хорошие результаты получают при определении свинца с *антраниловой* (II) [717] или *пикролоновой* (III) *кислотами* [880]. Однако оба метода малоселективны.

Салицилальдоксим (IV) позволяет отделять свинец от Ag, Zn и Cd при осаждении из концентрированного аммиачного раствора [1227]. Медь мешает, но ее можно отделить при помощи этого же реагента предварительным осаждением из нейтрального раствора [224].

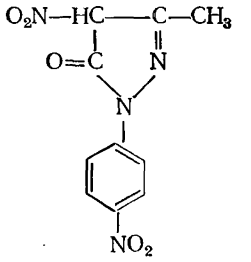
Для определения свинца был предложен также *8-оксихинолин* [1343], однако оксинат свинца довольно хорошо растворяется в воде. Значительно менее растворимы хелаты свинца, образованные *5,7-дибром-8-оксихинолином* [2432] и *8-оксихинальдином* [1641]. Селективность этих реагентов очень низкая.



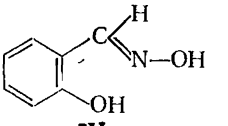
I



II



III

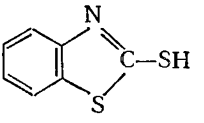


IV

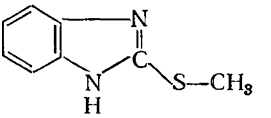
2.2.22. СЕРЕБРО

Серебро предпочтительно взаимодействует с хелатообразующими реагентами, содержащими в качестве донорных атомов азот и серу, и, как правило, образует хелаты с координационным числом два. Наиболее известным хелатообразующим реагентом, отвечающим этим требованиям, является *2-нафтиламид тиогликолевой кислоты* (*тионалид*), с использованием которого разработан хороший гравиметрический метод определения серебра. При условиях осаждения серебра труднорастворимые хелаты образуют также следующие элементы: As, Au, Bi, Cu, Hg, Pd, Pt, Sb и Sn. Эти элементы мешают определению серебра. Кроме того, состав хелата серебра не точно соответствует стехиометрическому составу и хелат необходимо прокаливать перед взвешиванием. Однако этот реагент рекомендуют для определения небольшого количества серебра в присутствии большого количества Tl и Pb (до отношения 1 : 200) [199, 200].

Значительно более селективно определение серебра при помощи *2-меркаптобензтиазола* (I) в присутствии ЭДТА. Образующийся хелат имеет точно стехиометрический состав и содержит 39,356% серебра. Определению не мешают Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl и Zn [1324, 2210].



I



II

Еще более специфично осаждение серебра при помощи *2-метилмеркаптобензимидазола* (II). При осаждении серебра этим реагентом из раствора с pH=8,4—10 в присутствии ЭДТА и тартратов вместе с ним осаждается только Hg_2^{2+}, однако этого легко избежать окислением Hg_2^{2+} до Hg^{2+} [193].

Определение Ag с метилмеркаптобензимидазолом [193]

Количество: до 60 мг на 150 мл раствора.
Область осаждения: pH=8,4—10,0.
Фактор пересчета: 0,3986.

Реактивы. *ЭДТА,* 10%-ный раствор.
Винная кислота, 10%-ный раствор.
2-Метилмеркаптобензимидазол, 0,5%-ный раствор в этаноле.

К раствору пробы добавляют в небольшом избытке растворы ЭДТА и винной кислоты, разбавляют до ~150 мл, добавляют раствор NaOH до pH=8,4—10,0 и нагревают на водяной бане до 60—70 °C. Осаждают серебро, осадок мацерируют 5 мин на водяной

бане, фильтруют через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном и промывают горячей водой, содержащей немного спирта. Осадок сушат до постоянного веса при 105—110 °С и взвешивают как $Ag(C_8H_7N_2S)$.

2.2.23. СКАНДИЙ

Скандий почти всегда встречается в природе вместе с редкоземельными элементами, а также с титаном и цирконием. Но так как скандий несколько менее основный металл, чем лантаноиды в трехвалентном состоянии, его можно осадить при помощи *N-бензоил-N-фенилгидроксиламина* из растворов с меньшим pH. Еще менее основные четырехвалентные титан и цирконий предварительно осаждаются этим же реагентом из сильнокислых растворов [35].

Определение Sc с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином [35]

Количество: 1—50 мг Sc.
Область осаждения: pH=5,4.
Фактор пересчета: 0,06596.

Реактивы. *N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин,* 0,5%-ный раствор в воде (растворяют в кипящей воде).
Уксусная кислота, 50%-ный раствор.
Ацетат аммония, 20%-ный раствор.

К анализируемому раствору, который помимо скандия может содержать редкоземельные элементы, цирконий и титан, добавляют соляной кислоты до концентрации 2 н. и прибавляют раствор реагента в избытке. В этих условиях осаждаются хелаты циркония и титана. Осадок отфильтровывают и промывают 2 н. соляной кислотой. Фильтрат и промывную жидкость объединяют, упаривают до ~50 мл, добавляют 30 мл раствора ацетата аммония и уксусной кислоты до достижения pH=5,4. Если необходимо, то добавляют еще немного раствора реагента. Осадок хелата скандия отфильтровывают, промывают порциями горячей воды (общий объем 50 мл), затем 30—50 мл эфира, сушат до постоянного веса при 105—110° и взвешивают как $Sc(C_{13}H_{10}NO_2)_3$.

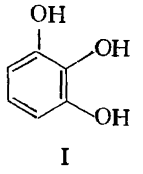
Для отделения скандия от сравнительно небольшого количества редкоземельных элементов и тория можно использовать также *миндальную кислоту* [32].

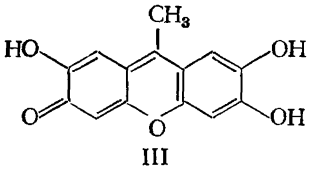
2.2.24. СУРЬМА

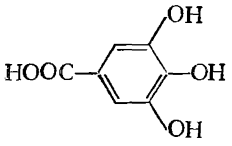
Для сурьмы высокоселективные гравиметрические реагенты не известны, поэтому почти при любом гравиметрическом методе определения необходимо предварительное отделение сурьмы от мешающих элементов. Прежде всего это относится к мышьяку, так как этот металл мешает в большинстве случаев определению сурьмы. Отделение наиболее эффективно при использовании дистилляции $AsCl_3$ [226, 1882] или экстракции из 9 н. HCl [1931].

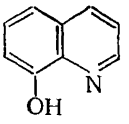
Последующее гравиметрическое определение сурьмы может быть выполнено при помощи различных органических соединений, содержащих OH-группу [754, 1413, 1439]. Имеют значение полифенолы, в частности *пирогаллол* (I) [621], *галловая кислота* (II) [775] и *9-метил-2,3,7-триокси-6-флуорон* (III) [2327]. Для определения сурьмы был предложен также *8-оксихинолин* (IV) [1170, 1635]. Однако термогравиметрическое исследование показало, что образующийся хелат не имеет постоянного состава в широком интервале температур, так что этот метод, по-видимому, не следует использовать [1439].

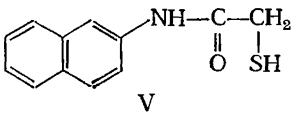
Хорошие результаты получают при осаждении сурьмы *2-аминонафталидом тиогликолевой кислотой (тионалидом)* (V) [195]. Определению мешают только As, Au, Bi, Cd, Hg, Pb, Sn и Tl, так что возможны многочисленные отделения, особенно от металлов группы железа, Al, Ag, Cu, Zn и др.


I


III


II


IV


V

Определение Sb с тионалидом

Количество: 10—60 мг.
Область осаждения: щелочной раствор, ~1 М по OH^-.
Фактор пересчета: 0,1581.

Реактивы. *Тионалид,* 2%-ный раствор в этаноле, свежеприготовленный.
Виннокислый натрий, 20%-ный раствор.
KCN, 20%-ный раствор.

К раствору сурьмы в минеральной кислоте добавляют 10—20 мл раствора виннокислого натрия в зависимости от концентрации других металлов и нейтрализуют раствором Na_2CO_3 по фенолфталеину. Затем добавляют 10—50 мл раствора KCN в качестве маскирующего реагента и сразу же — раствор Na_2CO_3 до ~1 н. концентрации OH^--ионов. Объем раствора должен быть 100—200 мл. При энергичном перемешивании тонкой струей добавляют раствор тионалида в количестве, в 3—4 раза большем необходимого теоретически, нагревают полученный раствор до кипения для кристаллизации осадка. Смесь охлаждают в холодной воде до комнатной температуры и осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, отмывают водой от CN^--ионов и затем небольшими порциями 10%-ного этанола от избытка тионалида. Полученный комплекс сушат до постоянного веса при 105 °С и взвешивают как $Sb(C_{12}H_{10}ONS)_3$.

Трехвалентную сурьму можно осадить также при помощи *аммонийной соли нитрозофенилгидроксиламина* (*купферон*) (стр. 174). Однако при этом осаждаются пятивалентная сурьма, трех- и пятивалентный мышьяк [1651].

2.2.25. ТАЛЛИЙ

Аналитическое определение таллия не связано с большими трудностями, так как этот элемент можно отделить от большинства других элементов в виде галогенида. С другой стороны, осаждение таллия с *2-нафтиламидом тиогликолевой кислоты* (*тионалидом*) можно провести достаточно избирательно [194, 198], используя сильнощелочной раствор, содержащий тартрат- и цианид-ионы. Образующийся хелат настолько плохо растворим в этой среде, что может использоваться и для микрогравиметрического определения таллия [432].

Определение Tl с тионалидом [194]

Количество: 10—100 мг Tl.
Область осаждения: ~1 н. по OH^-.
Фактор пересчета: 0,4860.

Реактивы. *Тионалид,* 5%-ный раствор в ацетоне. Раствор готовят непосредственно перед использованием, так как он устойчив в течение не более одного часа.
Виннокислый натрий, 20%-ный раствор.

KCN, 20%-ный раствор.

Раствор пробы разбавляют до 100 мл, добавляют в зависимости от содержания других элементов 10—25 мл раствора виннокислого натрия и нейтрализуют раствором NaOH по фенолфталеину. Затем добавляют растворы KCN и NaOH до концентраций 5% и ~1 н. соответственно и на холоду осаждают Tl, используя 4—5-кратный избыток реагента. Для осаждения 100 мг Tl требуется ~0,4—0,5 г тионалида. Смесь нагревают до кипения для кристаллизации осадка, охлаждают в холодной воде до комнатной температуры и фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. Осадок промывают сначала холодной водой от избытка KCN и затем отмывают избыток реагента ацетоном (порциями по 2—3 мл). Осадок сушат до постоянного веса при 100 °C и взвешивают как $Tl(C_{12}H_{10}ONS)$.

Если анализируемый раствор содержит Au, Fe, Pd, Pt и V в высших валентных состояниях, то его нагревают с сульфатом гидроксиламина после добавления цианида, затем охлаждают и далее осаждают, как описано выше. Если раствор содержит кадмий, то концентрацию цианида повышают на 7—9%. Если при добавлении щелочи выделяется осадок $Na_2U_2O_7$, его растворяют добавлением карбоната аммония и осадок тионалидата таллия сначала отмывают от урана 10%-ным раствором карбоната аммония. В присутствии щелочноземельных металлов и магния вместо раствора едкого натра для подщелачивания используют раствор аммиака и, кроме того, в этом случае необходимо позаботиться о том, чтобы раствор содержал достаточное количество солей аммония. Полное отделение Tl от Hg, Bi и Pb возможно только в том случае, если проводить осаждение из 30%-ного раствора ацетона, так как хелаты Hg, Bi и Pb с тионалидом растворимы в этой среде [194].

Наряду с тионалидом для гравиметрического определения таллия были предложены другие серусодержащие органические соединения, такие, как *меркаптобензтиазол* [2049] и *5-меркапто-3-фенил-1,3,4-тиодиазолтион-2 (висмутиол II)* [1309]. Однако в обоих случаях осаждению мешают Zn, Pb и Cd; для маскирования большинства других элементов можно использовать ЭДТА или цианид.

Трехвалентный таллий можно количественно осадить также *8-оксихинолином* [625, 1422], однако нет единого мнения о том, при какой температуре необходимо сушить осадок. Соответствующий тригидрат стабилен до 100 °C. При нагревании выше 120 °C образуется безводный хелат, который при дальнейшем незначительном повышении температуры разлагается.

2.2.26. ТИТАН

Хотя для отделения титана предложено большое число хелатообразующих реагентов, почти всегда осадок хелата необходимо прокаливать до получения TiO_2, так как термогравиметрическое исследование образующихся хелатов показало [552], что только *дихлор-* и *дибромксинаты* сохраняют постоянный состав в достаточно большом интервале температур.

Существенная трудность при определении титана связана с необходимостью его отделения от сопровождающих элементов. Титан почти всегда встречается вместе с Al, Fe, фосфатами, а также с Th и Zr, а иногда — с U, Be, Nb, Ta и редкоземельными элементами.

Наиболее селективный гравиметрический реагент на титан — *аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина* (*купферон*) (стр. 174). Этот реагент в зависимости от природы сопутствующих элементов используют для осаждения титана из растворов минеральных кислот [599, 1907, 2174] или из аммиачно-ацетатного буферного раствора, содержащего также ЭДТА [1295]. Из кислых растворов предварительно можно отделить элементы сульфидной группы осаждением сульфидов [2174],

однако в этом случае Zr, V и Ta количественно, а Nb, Th, W и резкоземельные элементы частично осаждаются купфероном. При осаждении из ацетатного буферного раствора в присутствии ЭДТА определению мешают Be, Nb, Sn, U и фосфаты [1295].

Определение Ti с купфероном [1295]

Количество: 5—100 мг TiO_2.
Область осаждения: pH=4,3—7,0.
Фактор пересчета на TiO_2: 0,5995.

Реактивы. *Купферон.* 6%-ный раствор в холодной воде готовят непосредственно перед использованием.

К кислому раствору титана добавляют 10—15-кратный избыток ЭДТА для того, чтобы удержать в растворе все мешающие определению металлы. Затем добавляют необходимое количество ацетата аммония и раствор аммиака до нейтрализации раствора по метиловому оранжевому. Полученный раствор разбавляют до 300—400 мл, охлаждают до 10 °С и, энергично перемешивая, медленно добавляют раствор купферона. Осадок отфильтровывают на бумажном фильтре, промывают холодной водой, содержащей немного купферона, и прокаливают до получения TiO_2 при 950—1000 °С.

Если анализируемый раствор содержит сурьму и вольфрам, то перед добавлением ЭДТА к раствору добавляют винной кислоты для маскирования этих элементов. Если в растворе содержатся Nb и Ta, то эти элементы необходимо предварительно отделить при помощи *таннина* [1897, 1901] (титан удерживают в растворе при помощи салициловой кислоты [1901]) или *пирогаллола* [26, 1293].

Вместо сравнительно неустойчивого купферона можно использовать *N-бензоил-N-фенилгидроксиламин (БФГА)* [1033, 1034, 1206, 1982]. И в этом случае после предварительного отделения сульфидов вместе с титаном осаждаются Nb, Ta, Mo и Zr. Предварительным осаждением при помощи БФГА из кислых растворов, содержащих ЭДТА и H_2O_2, можно отделить Nb, Ta и Mo от Ti [1033, 1206]. Цирконий можно отделить от титана осаждением с салициловой кислотой [526].

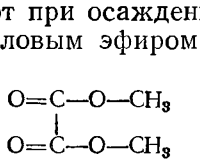
Помимо производных гидроксиламина, для отделения титана во многих случаях можно с успехом использовать *8-оксихинолин и его производные,* хотя методы с применением этих реагентов не очень селективны. При использовании 8-оксихинолина осадок необходимо прокаливать до получения TiO_2 [202, 964]. Напротив, по данным термогравиметрических исследований [552, 968], хелат титана с *5,7-дихлор-8-оксихинолином* $TiO(C_9H_4Cl_2ON)_2$ сохраняет постоянный состав при 105—195 °С, поэтому он удобен для непосредственного взвешивания [699].

Хелат титана с *5,7-дибром-8-оксихинолином,* по данным работы [968], сохраняет постоянный состав только при 116—117 °С; в то время как, по данным работы [522], этот хелат остается устойчивым до 192 °С. Эти реагенты можно применять, если хелаты сушить до постоянного веса при 140—150 °С [196].

2.2.27. ТОРИЙ

В природных образцах торий всегда встречается вместе с редкоземельными элементами, иттрием, титаном, цирконием и ураном. Сопровождающие торий элементы и вызывают те трудности, с которыми приходится сталкиваться в случае всех методов определения, поскольку нет гравиметрических реагентов, при использовании которых вместе с торием одновременно не осаждался бы по крайней мере один из вышеупомянутых элементов. Существует ряд гравиметрических реагентов, которые позволяют отделять торий от редкоземельных элементов, иттрия и практически от всех двухвалентных металлов, однако они мало удобны для отделения от Sn, Ti, Zr, Nb, Ta, W и U. Поэтому при гравиметрическом определении тория необходимы две последовательные операции осаждения.

Для отделения тория от приведенной выше группы элементов в качестве хелатообразующего реагента удобно использовать *щавелевую кислоту* (I); однако при этом количественно соосаждаются редкоземельные элементы и иттрий [611]. Необходимо учитывать, что оксалат тория сравнительно хорошо растворим в воде [1782] и его растворимость значительно повышается в присутствии солей аммония [1037]. Редкоземельные элементы, если они присутствуют в растворе, играют роль соосадителей и способствуют количественному выделению тория [1037], если проводить осаждение в определенных условиях. Особенно хорошие результаты получают при осаждении из гомогенного раствора с *диметилоксалатом* (диметиловым эфиром щавелевой кислоты) [114, 782, 1037].



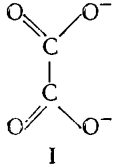
Осаждение Th с диметилоксалатом [114]

Количество: 50—200 мг Th.
Область осаждения: pH=1,0—2,0 [1037].

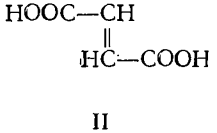
Реактивы. *Диметилоксалат.*
Щавелевая кислота. 16 г щавелевой кислоты растворяют в 280 мл воды.
Промывной раствор. 2%-ный раствор щавелевой кислоты, содержащий 4% HCl (pH ≈1,0).

Азотно-, соляно- или хлорнокислый раствор пробы разбавляют до 125 мл и добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до появления осадка, который растворяют добавлением 10 мл концентрированной соляной кислоты, и оставляют стоять в течение 5 мин. Затем к раствору прибавляют 12 г диметилоксалата, нагревают до 70—80 °С и оставляют при этой температуре приблизительно на 30 мин, не прекращая перемешивания. После этого добавляют горячий раствор 16 г щавелевой кислоты в 280 мл воды и еще 30 мин перемешивают при температуре 80 °С. Раствор охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают на бумажном фильтре и промывают десять раз промывным раствором. Оксалаты можно прокалить при 1000 °С до получения ThO_2, Y и РЗЭ или растворить для последующего разделения.

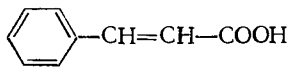
Определение тория в присутствии редкоземельных элементов возможно с использованием большого числа органических кислот [1427], среди которых имеют значение *фумаровая* (II) [1392], *коричная* (III) [2283, 2285], *себациновая* (IV) [1479], *фенилуксусная* (V) [1744], *м-нитробензойная* (VI) [1129, 1360, 1500, 1557] и особенно *тетрахлорфталевая* (VII) [782].



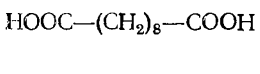
I



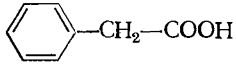
II



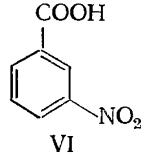
III



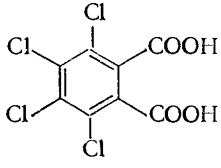
IV



V



VI



VII

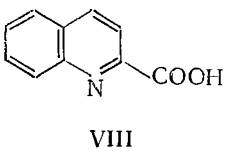
Определение Th с тетрахлорфталевой кислотой [782]

Количество: 50—100 мг Th.
Область осаждения: pH=1,0—1,5.
Фактор пересчета на ThO_2: 0,8788.

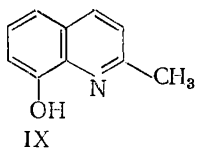
Реактивы. *Тетрахлорфталевая кислота,* 0,3%-ный раствор в воде.
Промывной раствор, 0,1%-ный раствор реагента, к которому добавляют соляной кислоты до получения pH=1,5.
NaOH, 2%-ный раствор.

Фильтр со смесью оксалатов помещают в стакан на 600 мл и медленно нагревают с 5 мл конц. HNO_3 и 30 мл 70%-ной $HClO_4$ для разложения оксалатов и бумаги. Смесь нагревают до появления паров хлорной кислоты. Остаток охлаждают, к нему добавляют 200 мл воды и 1 г NaI, устанавливают pH=1,5—1,6. Затем добавляют 200 мл раствора реагента, устанавливают pH=1,0—1,1, нагревают раствор до 70—80 °С и перемешивают. После 20 мин нагревания начинает появляться осадок хелата тория; осаждение заканчивается за 1,5 ч. Раствор, не охлаждая, отфильтровывают, осадок тщательно промывают холодным промывным раствором и затем обрабатывают горячим 2%-ным раствором NaOH для того, чтобы перевести хелат в гидроокись.
Окись тория растворяют на фильтре раствором 2 н. HCl и переносят в стакан, который непосредственно перед этим споласкивают раствором NaOH (на стенках стакана может находиться осадок гидроокиси тория). Затем торий вновь осаждают тетрахлорфталевой кислотой, как описано выше. Осадок отфильтровывают через фарфоровый тигель с пористым дном, сушат при 110 °С, озоляют при 350 °С в течение 45 мин и прокаливают при 850 °С в течение 1 ч до ThO_2.

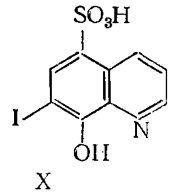
Наряду с органическими кислотами для осаждения тория можно использовать *производные хинолина.* Помимо *хинолиновой кислоты* (VIII) [1304] удобны *8-оксихинальдин* (IX) [462], *7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота (феррон)* (X) [1830] и особенно *8-оксихинолин (оксин)* (XI) [696, 877, 979], при осаждении которым при точно установленном pH возможно отделение тория от редкоземельных элементов [1330, 1427].



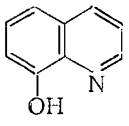
VIII



IX



X



XI

2.2.28. УРАН

Лучшим органическим реагентом для осаждения урана, бесспорно, является *8-оксихинолин (оксин),* так как в этом случае осадок можно взвешивать в виде $UO_2(C_9H_6ON)_2 \cdot C_9H_7ON$ или $UO_2(C_9H_6ON)_2$ после его просушивания при 110—120 или 260—280 °С соответственно. Термогравиметрическое исследование показало, что хелат, содержащий избыточную молекулу оксина, представляет собой *диокситриоксинатоурановую кислоту,* которая устойчива при нагревании до 157 °С. При повышении температуры эта молекула отщепляется и при 252—346 °С осадок переходит в *уранилдиоксинат* постоянного состава [556]. Осаждение лучше всего проводить из разбавленного аммиачно-ацетатного буферного раствора ($pH \approx 5{,}5$) [437, 879]. Маскирование большинства сопровождающих элементов при помощи ЭДТА повышает селективность определения [1954, 1955]. Этот метод позволяет количественно отделять уран от редкоземельных элементов, Al, Bi, Cd, Co, Cu, Fe^{3+},

Mn, Ni, Pb, Th, Zn, Zr и фосфатов. При осаждении из аммиачных растворов в присутствии ЭДТА (pH≈8,4) уран отделяется от ванадатов, молибдатов и вольфраматов.

Определение U с оксином [1955]

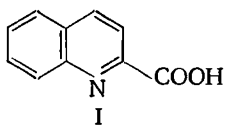
Количество: 10—50 мг U.
Область осаждения: pH=5,0—9,0.
Фактор пересчета на $UO_2(C_9H_6NO)_2(C_9H_7NO)$: 0,3386.

Реактивы. *Оксин,* 4%-ный раствор в этаноле.
ЭДТА, 10%-ный раствор.
Ацетат аммония, 20%-ный раствор.
Уксусная кислота, 50%-ный раствор.
Аммиак, 4 н. раствор.
Промывной раствор, 0,01%-ный водный раствор оксина.

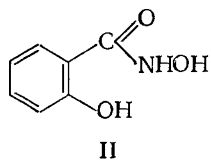
К анализируемому раствору пробы добавляют 10 мл раствора ЭДТА и нейтрализуют раствор по метиловому красному. Затем добавляют 1 мл уксусной кислоты, 25 мл раствора ацетата аммония и разбавляют до ~150 мл. Раствор нагревают до 70 °С и при энергичном помешивании по каплям добавляют 5 мл раствора оксина и еще 10 мин мацерируют при 70 °С. Смесь охлаждают в холодной воде до комнатной температуры и отфильтровывают осадок через стеклянный тигель с пористым дном, промывают 0,01%-ным раствором оксина, сушат до постоянного веса при 110 °С и взвешивают в виде $UO_2(C_9H_6ON)_2(C_9H_7ON)$.

Для отделения от V, Mo и W после добавления ЭДТА устанавливают аммиаком pH раствора 8,4 и затем проводят осаждение оксином [1954]. Этот вариант можно использовать для микрогравиметрического определения урана [878].

Если вместо оксина применяют *хинальдиновую кислоту* (I) [1763], то осадок необходимо прокаливать до U_3O_8 при ~1000 °С. Кроме того, этот реагент менее селективен.



I



II

Для определения урана предложена также *салицилгидроксамовая кислота* (II) [216]; однако соответствующий хелат урана заметно растворим как в кислой, так и в щелочной среде. Количественное осаждение возможно только в узкой области pH от 4,4 до 5,4, так что этот реагент едва ли может иметь большое значение.

2.2.29. ЦИНК

Для определения цинка предложено большое число органических реагентов, однако достаточно селективных гравиметрических реагентов на цинк нет. Поэтому большинство гравиметрических методов определения требует предварительного отделения цинка от сопутствующих элементов. Наиболее часто используется осаждение в виде сульфида из слабокислых растворов (pH≈3); в этом случае мешают все элементы, которые также образуют в кислой среде труднорастворимые сульфиды [1008, 2277]. Лучше отделять цинк от сопутствующих элементов ионообменным методом [1237].

Проведено подробное исследование [2277], которое показало, что после отделения цинка от мешающих элементов лучшим гравиметрическим методом является *осаждение цинка в виде оксалата из гомогенного раствора* [377].

Определение Zn с оксалатом [377]

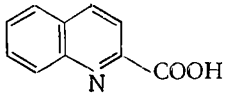
Количество: 0,5—50 мг Zn.
Область осаждения: ~85%-ная уксусная кислота.
Фактор пересчета на ZnO: 0,8034.

Реактивы. *Этилоксалат, уксусная кислота, ацетат аммония.*

Нейтральный раствор пробы, помещенный в стакан на 250 мл, упаривают до 10—12 мл. После упаривания к полученному раствору или сухому остатку добавляют 11 мл воды, 85 мл уксусной кислоты, 1 г ацетата аммония, 4 мл этилоксалата. Смесь нагревают на паровой бане при 100 °С в течение 1,5 ч. Осадок отфильтровывают через фарфоровый тигель, промывают 85%-ной уксусной кислотой, сушат, прокаливают до постоянного веса при 900 °С и взвешивают в виде ZnO.

Использование оксалата для осаждения цинка приводит к небольшому зазышению результатов. Железо частично соосаждается с цинком. Ca, Cd, Cu, Mg, Pb и другие элементы, образующие труднорастворимые оксалаты, необходимо предварительно отделить.

До некоторой степени селективным гравиметрическим реагентом для определения цинка является *хинальдиновая кислота* [1237, 1763, 1966], так как в этом случае удается маскировать Al, Be, Fe, Ti и U при помощи винной кислоты [1764, 1767], а Ag, Cu и Hg — при помощи тиомочевины [1765].



Определение Zn с хинальдиновой кислотой [1763]

Количество: 30—100 мг Zn.
Область осаждения: pH=2,3—6,5.
Фактор пересчета: 0,1529.

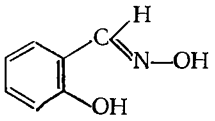
Реактивы. *Хинальдиновая кислота,* 5%-ный раствор. 5 г хинальдиновой кислоты точно нейтрализуют раствором NaOH и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор пробы разбавляют до 150 мл, нейтрализуют 2 н. раствором аммиака по метиловому красному, затем добавляют уксусной кислоты до слабокислой реакции (pH=3—5) и нагревают до кипения. К кипящему раствору по каплям при энергичном перемешивании прибавляют раствор реагента до 25%-ного избытка. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают холодной водой, сушат до постоянного веса при 125 °С и взвешивают как $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$.

Вместо хинальдиновой кислоты для осаждения цинка можно использовать *антраниловую кислоту* [53, 433, 703, 715], однако этот метод малоселективен. После нагревания до постоянного веса при 110 °С состав хелата соответствует формуле $Zn(C_7H_6NO_2)_2$ с теоретическим фактором пересчета на Zn 0,1937. Количественное исследование [713], однако, показало, что если осаждение проводить из кипящего раствора, то лучшие результаты получают, если использовать эмпирический фактор пересчета 0,1951; при осаждении на холоду следует применять значение 0,1924.

При определении цинка с *8-оксихинолином* и взвешиванием осадка в виде $Zn(C_9H_6ON)_2$ (после нагревания до постоянного веса при 125 °С) также более удовлетворительные результаты получают, если использовать эмпирический фактор пересчета 0,1861 вместо теоретически рассчитанного значения 0,1850 [2277]. Осаждение цинка с оксином лучше всего проводить из раствора едкого натра, так как в этом случае осаждаются только Cd, Cu, Fe^{2+}, Mg и Zn [186, 187]. Цинк от магния можно отделить осаждением из уксуснокислого раствора [187]. Медь хорошо маскируется тиомочевиной [838]. Так как растворимость хелата цинка с 8-оксихинолином очень низкая, этот реагент может использоваться для микрогравиметрического определения цинка [876].

Среди других реагентов, предложенных для гравиметрического определения цинка, следует отметить *салицилальдоксим*, который при ком-



натной температуре в растворах с pH=7—8 образует с цинком хелат состава $Zn(C_7H_6O_2N)_2$ [1611]. Этот обычный хелат состава 1:2 сравнительно хорошо растворим, однако при нагревании в растворе при 100 °С он превращается в значительно хуже растворимый полимерный хелат состава 1:1 $Zn(C_7H_5O_2N)$ [655], который более удобен для количественного осаждения [1998] и может быть высушен до постоянного веса при 285 °С [1832].

2.2.30. ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

Гравиметрическое определение циркония не представляет больших трудностей, так как имеются достаточно селективные гравиметрические реагенты для его осаждения.

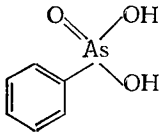
Один из наиболее распространенных реагентов для осаждения циркония — *аммонийная соль нитрозофенилгидроксиламина* (*купферон*) [2175]. Однако этот реагент недостаточно селективен и при осаждении циркония количественно осаждаются также Fe, Nb, Ta, Ti, Th, U^{IV}, V и редкоземельные элементы. Использование *N-бензоил-N-фенилгидроксиламина* [34, 1828] позволяет отделять цирконий от Al, Fe, Cr, Nb, Ta и редкоземельных элементов. Количественно разделение возможно, только если цирконий переосаждают по крайней мере еще один раз. В этом случае определению мешают Ce^{4+}, Sn, Ti, V. Цирконий из уксуснокислого раствора количественно осаждается *8-оксихинолином;* хелат после высушивания при 130 °С можно непосредственно взвешивать в виде $Zr(C_9H_6ON)_4$ [101]. Вместе с цирконием осаждаются многие другие элементы, кроме того, по крайней мере частично, осаждению мешают сульфаты и хлориды, так что этот реагент не имеет какого-либо значения.

Значительно более селективным реагентом является *таннин* (формулу см. на стр. 187, V). Этот реагент из солянокислых растворов осаждает кроме циркония германий, олово и титан [919, 1743, 1898, 1899]. Необходимо предварительно провести двукратное осаждение аммиаком для того, чтобы полностью отделить сульфат-ион, так как в присутствии сульфатов цирконий количественно не осаждается [919].

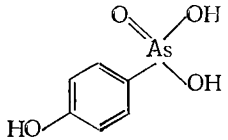
Очень хорошими реагентами для отделения циркония от различных элементов являются *производные органических арсоновых кислот.* При использовании *фениларсоновой кислоты* (I) [31, 1106, 1781] из растворов минеральных кислот вместе с цирконием осаждаются только Nb, Ta, Ti, Sn и частично Si и W. Фториды и оксалаты мешают в меньшей степени; в присутствии тартратов цирконий осаждается неполностью; сульфаты осаждению не мешают. Соосаждение титана можно предотвратить добавлением перекиси водорода, однако в присутствии большого количества титана необходимо повторное осаждение хелата циркония.

При осаждении циркония *п-оксифениларсоновой кислотой* (II) из раствора, содержащего 0,5 н. минеральную кислоту, кроме циркония

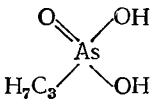
осаждаются количественно титан и олово, частично — Ce^{4+} и Th [1999].



I



II



III

Из виннокислых растворов цирконий осаждается полностью, в то время как фториды и оксалаты препятствуют осаждению. Осаждению мешают также фосфаты. И в этом случае осаждение титана можно предотвратить добавлением перекиси водорода. К немногим реагентам, с которыми возможно осаждение циркония из сильнокислых растворов в присутствии титана, относится *н-пропиларсоновая кислота* (III) [58, 747]. Определению мешают сурьма, висмут, а также большие количества вольфрама и олова. Из анионов определению мешают фториды, винная и щавелевая кислоты, которые препятствуют осаждению, и фосфаты, в присутствии которых цирконий образует нерастворимые фосфаты. При использовании замещенных арсоновых кислот в качестве осадителей хелаты циркония не имеют постоянного состава, так как содержат исходный реагент, сорбирующийся из раствора, или из-за образования основных солей. Поэтому осадок нельзя использовать для непосредственного взвешивания и его необходимо прокаливать при ~1100 °С до ZrO_2.

Практически специфическим является определение циркония с *производными миндальной кислоты*. Эти реагенты позволяют отделять цирконий от Al, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Sb, редкоземельных элементов, Sn, Th, Ti и V [1178]. Осаждающийся из растворов минеральных кислот хелат состава 1 : 4 (стр. 74) можно прокалить до ZrO_2 [834, 1178] или высушить до постоянного состава [156, 836] (состав хелата не изменяется при нагревании до 188 °С [2063]). Единственный недостаток реагента состоит в том, что комплекс циркония с миндальной кислотой сравнительно хорошо растворим. Удовлетворительные результаты получают только в том случае, если отфильтрованный осадок хелата промыть насыщенным раствором комплекса миндальной кислоты с цирконием. Кроме этого, необходимо проводить осаждение из растворов с довольно высокой и точно установленной концентрацией кислоты, иначе осадок будет содержать основные соли циркония [836].

Хелаты циркония с *п-хлор-* и *п-бромминдальными кислотами* растворимы значительно хуже [1535]. *п-Бромминдальная кислота* — высокоселективный и очень чувствительный реагент для осаждения циркония. Этот реагент использовался для анализа различных материалов, в частности для определения циркония в стали [1104] и сплавах алюминия [1589].

Определение Zr с бромминдальной кислотой [1535]

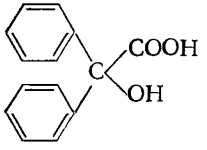
Количество: 3—100 мг Zr.
Область осаждения: 0,1—8,0 н. HCl или 1,0 н. H_2SO_4.
Фактор пересчета. 0,09210 и 0,12183 при пересчете на Zr и ZrO_2 соответственно.

Реактивы. *п-Бромминдальная кислота*, 0,1 М раствор.

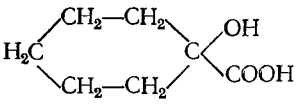
К раствору пробы, содержащему цирконий в виде цирконилхлорида, добавляют 15 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют раствор до 50 мл, нагревают до

85 °С и проводят осаждение, добавляя раствор реагента по каплям. Общий объем реагента 50 мл. Осадок мацерируют 15—20 мин при 85 °С, охлаждают, отфильтровывают через стеклянный тигель с пористым дном, промывают несколько раз водой, сушат до постоянного веса при 130 °С и взвешивают в виде $Zr(C_8H_6O_3Br)_4$. Осадок можно отфильтровать через фарфоровый тигель с пористым дном и прокалить при ~1000 °С до ZrO_2.

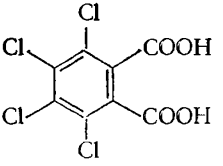
Помимо этих *производных гликолевой кислоты* для определения циркония были рекомендованы многие другие органические кислоты. Однако они имеют меньшее значение по сравнению с *п*-бромминдальной кислотой. Следует отметить *бензиловую кислоту* (IV) [1103, 2284], *циклогексанол-1-карбоновую кислоту* (V) [29] и *тетрахлорфталевую кислоту* (VI) [1469]. Селективность двух последних реагентов и миндальной кислоты одинакова. При определении циркония всеми методами



IV



V



VI

количественно осаждается *гафний*. Разделение этих металлов методами осаждения до сих пор не удавалось. Однако из минеральнокислых растворов *п*-бромминдальная кислота осаждает только цирконий и гафний в виде хелатов точно стехиометрического состава, поэтому можно определить гафний косвенным методом, взвесив сначала суммарное содержание хелатов (А, г) и затем после прокаливания суммарное содержание окисей (В, г) [835]. Для расчета содержания гафния и циркония используют следующие соотношения:

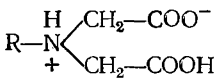
$$x\,(HfO_2,\ г) + y\,(ZrO_2,\ г) = B \quad (\text{смесь окисей, г});$$

$$\frac{x\,(HfO_2,\ г)}{0{,}1917} + \frac{y\,(ZrO_2,\ г)}{0{,}1218} = A \quad (\text{смесь комплексов Hf и Zr с миндальной кислотой, г}).$$

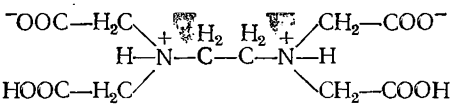
3. ХЕЛАТЫ В ОБЪЕМНОМ АНАЛИЗЕ

3.1. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

В то время как хелатообразующие реагенты уже давно используются в фотометрическом и гравиметрическом методах анализа, в литературе до 1945 г. не сообщалось об использовании хелатообразующих реагентов в качестве титрованных растворов [1668]. И только благодаря работам Шварценбаха по исследованию соединений с *аминодиуксусной группировкой*



стало известно, что образование хелатов металлов может служить основой превосходного метода титрования ионов металлов, который дает простое и быстрое решение большого числа задач в аналитической химии. Важнейшим реагентом в этой группе является *этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА* или H_4Y), которая образует хелаты со многими металлами.



ЭДТА

Помимо ЭДТА для решения некоторых специфических проблем используются другие комплексообразующие реагенты, например *нитрилотриуксусная кислота (НТА)* и другие аминополикарбоновые кислоты (стр. 110 и сл.). Шварценбах предложил называть соединения этого класса «комплексонами». Титриметрический метод, основанный на использовании в качестве титрованных растворов комплексонов, называют *комплексонометрией* (комплексонометрическим титрованием).

Возможности, которые открывает применение ЭДТА для титриметрического определения металлов, стали известны только спустя десять лет после первого упоминания о соединениях этого класса в литературе [635]. Сначала ЭДТА заинтересовались как веществом для смягчения воды [602]. Вполне понятно поэтому, что первые эксперименты по использованию ЭДТА в титриметрическом анализе были выполнены в приложении к анализу воды. В обзоре Диля [516], посвященном развитию комплексонометрического анализа, можно найти указание на то, что Берсфорт уже в 1938 г. определял жесткость воды, добавляя по каплям к пробе воды раствор ЭДТА. В качестве индикатора использовался раствор мыла; появление неисчезающей пены указывало на окончание титрования. В 1942—1943 гг. Пфейфер и Офферман [1635, 1636], а также Бринтцингер и Хесс [305] начали проводить препаративные исследования комплексов щелочноземельных металлов, меди и никеля с ЭДТА и другими аминами. Удивительно, что аналитические возможности этих соединений оставались неизвестными. В это же время Шварценбах проводил лекционные опыты, в процессе которых он демонстрировал образование комплексов ЭДТА и нитрилотриуксусной кислотой. И лишь позднее — после детальных исследований, в результате которых стала ясной связь между структурой, диссоциацией и способностью к комплексообразованию, — школой Шварценбаха были разработаны

первые титриметрические методы с использованием хелатообразующих реагентов [1910, 1911, 1924].

Сначала для определения точки эквивалентности к нейтральному раствору определяемой соли металла добавляли ЭДТА и титриметрически определяли концентрацию ионов водорода, освобождающихся в результате реакции образования комплекса с металлом

$$M^2 + H_2Y^{2-} \rightleftarrows 2H^+ + MY^{2-}.$$

Однако в 1946 г. был предложен первый *индикатор* на ионы металлов [1924].

Открытие индикаторов этого типа, при помощи которых только и стало возможным современное развитие титрования с хелатообразующими реагентами, было основано на случайном наблюдении. В лаборатории Шварценбаха наряду с другими соединениями была исследована *урамилдиуксусная кислота.* В реакционной смеси в результате окисления кислородом воздуха образовывался в небольшом количестве *мурексид.* Если после этого посуду мыли жесткой, водопроводной водой, содержащей кальций, то наблюдали резкое изменение окраски. Исследование этой реакции показало, что мурексид представляет собой очень удобный индикатор для визуального контроля точки эквивалентности при титровании различных металлов.

Несколько позднее было показано, что в качестве металлиндикатора могут быть использованы азокрасители группы *эриохрома черного Т* [222, 1913]. При помощи этих металлиндикаторов возможно титрование многих двухзарядных катионов в щелочных растворах.

Другие реагенты и прежде всего введенный в практику Пршибилом и его сотрудниками *ксиленоловый оранжевый* могут использоваться в кислых растворах. Это позволило разработать прямые или косвенные методы титрования почти для всех катионов.

Число публикаций по титрованию с ЭДТА стало резко увеличиваться начиная с 1952 г. Наибольшее число работ было опубликовано, по-видимому, в 60-х годах. После этого произошел некоторый спад, который, вероятнее всего, указывает на то, что едва ли можно ожидать появления принципиально новых комплексонометрических методов.

3.1.1. ЭДТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, H_4Y, $C_{10}H_{16}O_8N_2$) — бесцветное, труднорастворимое в воде и этаноле соединение, которое с большинством двух- или более высокозаряженных ионов металлов образует растворимые в воде устойчивые хелаты. Натриевые соли ЭДТА $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ и Na_4Y хорошо растворимы в воде и очень плохо — в органических растворителях.

Диссоциация ЭДТА описывается следующими уравнениями:

$$H_4Y \rightleftarrows H_3Y^- + H^+, \qquad \frac{[H_4Y]}{[H^+][H_3Y^-]} = K_{H_4Y}, \tag{3.1-1}$$

$$\lg K_{H_4Y} = pK_4 = 2{,}0;$$

$$H_3Y^- \rightleftarrows H_2Y^{2-} + H^+, \qquad \frac{[H_3Y^-]}{[H^+][H_2Y^-]} = K_{H_3Y}, \tag{3.1-2}$$

$$\lg K_{H_3Y} = pK_3 = 2{,}67;$$

$$H_2Y^{2-} \rightleftarrows HY^{3-} + H^+, \qquad \frac{[H_2Y^{2-}]}{[H^+][HY^{3-}]} = K_{H_2Y}, \tag{3.1-3}$$

$$\lg K_{H\ Y} = pK_2 = 6{,}16;$$

$$HY^{3-} \rightleftarrows Y^{4-} + H^+, \qquad \frac{[HY^{3-}]}{[H^+]\,[Y^{4-}]} = K_{HY}, \tag{3.1-4}$$

$$\lg K_{HY} = pK_1 = 10{,}26.$$

Кроме того, для сильнокислых растворов справедливы равновесия

$$H_5Y^+ \rightleftarrows H_4Y + H^+, \qquad \frac{[H_5Y^+]}{[H^+]\,[H_4Y]} = K_{H_5Y}, \tag{3.1-5}$$

$$\lg K_{H_5Y} = pK_5 = 1{,}6;$$

$$H_6Y^{2-} \rightleftarrows H_5Y^+ + H^+, \qquad \frac{[H_6Y^{2+}]}{[H^+]\,[H_5Y^+]} = K_{H_6Y}, \tag{3.1-6}$$

$$\lg K_{H_6Y} = pK_6 = 0{,}9.$$

В общем виде можно записать

$$\lg K_{H_jY} = \lg \frac{[H_jY]}{[H]\,[H_{j-1}Y]} = pK_j. \tag{3.1-7}$$

Отношение различных ступеней диссоциации определяется значением pH раствора (рис. 7).

3.1.2. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ЭДТА

Как следует из рис. 7, при комплексообразовании с катионами в зависимости от кислотности раствора в качестве комплексообразующего соединения выступает более или менее протонированная форма аниона

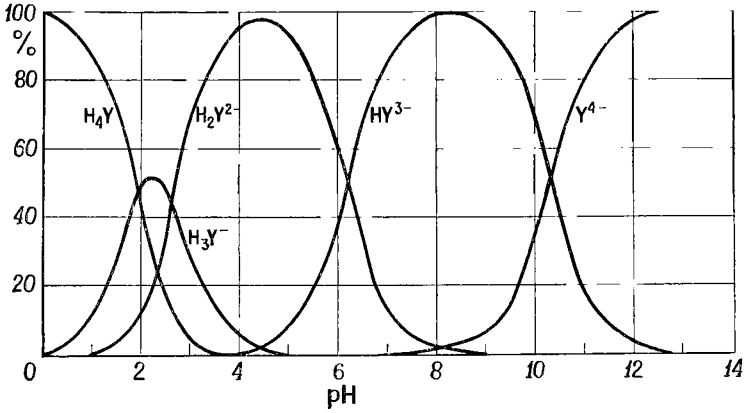


Рис. 7. Области существования различных форм ЭДТА в зависимости от pH раствора [*Přibil R.*, Komplexone in der chemischen Analyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961].

ЭДТА. Например, в сильнощелочных растворах главным образом осуществляется реакция

$$Y^{4-} + M^{v-} \rightleftarrows MY^{v-4},$$

в то время как в растворах с pH от 4 до 5 комплексообразующей формой в основном является анион H_2Y^{2-}

$$H_2Y^{2-} + M^{v+} \rightleftarrows MY^{v-4} + 2H^+.$$

В результате этой реакции освобождаются ионы водорода, что имеет практическое значение, так как в этом случае раствор должен представлять собой достаточно емкий буфер, если необходимо избежать резкого изменения pH.

Состав образующихся комплексов, за редким исключением, соответствует отношению ЭДТА : катион металла = 1 : 1 независимо от заряда катиона. В общем трех- и четырехзарядные ионы металлов образуют более устойчивые комплексы по сравнению с одно- или двухзарядными. Константы устойчивости в логарифмическом масштабе (pK_{MY}) приведены в табл. 22 (см. также разд. 1.4.1).

Таблица 22

Константы устойчивости хелатов ЭДТА (20 °С, $\mu = 0{,}1$)

Катион	pK_{MY}	Катион	pK_{MY}	Катион	pK_{MY}	Катион	pK_{MY}
Na^+	1,66	Co^{2+}	16,31	Al^{3+}	16,13	Dy^{3+}	18,30
Li^+	2,79	Ni^{2+}	18,62	Y^{3+}	18,09	Ho^{3+}	18,74
Ag^+	7,2	Cu^{2+}	18,80	La^{3+}	15,50	Er^{3+}	18,85
Mg^{2+}	8,69	Zn^{2+}	16,50	Ce^{3+}	15,98	Tm^{3+}	19,32
Ca^{2+}	10,96	Cd^{2+}	16,46	Pr^{3+}	16,40	Yb^{3+}	19,51
Sr^{2+}	8,63	Hg^{2+}	21,80	Nd^{3+}	16,61	Lu^{3+}	19,83
Ba^{2+}	7,76	Pb^{2+}	18,04	Sm^{3+}	17,14	Sc^{3+}	23,1
Mn^{2+}	14,04	V^{2+}	12,7	Eu^{3+}	17,35	Ga^{3+}	20,3
Fe^{2+}	14,33	V^{3+}	25,9	Gd^{3+}	17,37	In^{3+}	24,9
Fe^{3+}	25,1	VO^{2+}	18,77	Tb^{3+}	17,93	Th^{4+}	23,2

$$K_{MY} = \frac{[MY^{v-4}]}{[Y^{4-}]\,[M^{v+}]}. \qquad (3.1\text{-}8)$$

Однако для точного описания реакций комплексообразования этого недостаточно, поскольку константа устойчивости комплекса учитывает только реакцию его диссоциации. Поэтому следует ввести общую концентрацию преобладающей при определенном значении pH формы комплексообразующего реагента $[Y']_H$, не связанного с металлом:

$$[Y]'_H = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]. \qquad (3.1\text{-}9)$$

Как правило, в расчетах можно учитывать только формы, образующиеся в сильнокислых растворах, H_5Y^+ и H_6Y^{2+}. Используя уравнения (3.1-1)—(3.1-4), получим

$$[HY^{3-}] = K_{HY}\,[H^+]\,[Y^{4-}], \qquad (3.1\text{-}1a)$$

$$[H_2Y^{2-}] = K_{H_2Y}K_{HY}\,[H^+]^2\,[Y^{4-}], \qquad (3.1\text{-}2a)$$

$$[H_3Y^-] = K_{H_3Y}K_{H_2Y}K_{HY}\,[H^+]^3\,[Y^{4-}], \qquad (3.1\text{-}3a)$$

$$[H_4Y] = K_{H_4Y}K_{H_3Y}K_{H_2Y}K_{HY}\,[H^+]^4\,[Y^{4-}]. \qquad (3.1\text{-}4a)$$

Подстановка уравнений (3.1-1а)—(3.1-4а) в уравнение (3.1-9) дает следующее уравнение:

$$[Y]'_H = [Y^{4-}](1 + K_{HY}\,[H^+] + K_{H_2Y}K_{HY}\,[H^+]^2 + K_{H_3Y}K_{H_2Y}K_{HY}\,[H^+]^3 + K_{H_4Y}K_{H_3Y}K_{H_2Y}K_{HY}\,[H^+]^4); \qquad (3.1\text{-}9a)$$

$$[Y]'_H = [Y^{4-}]\,\alpha_H. \qquad (3.1\text{-}10)$$

Значение α_H при данном pH может быть легко рассчитано, так как константы диссоциации ЭДТА известны. В табл. 23 приведены значения $\lg\alpha_H$ для ряда хелатообразующих реагентов при различных pH раствора.

3.1.3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ПАРАМЕТРА α_H

При помощи параметра α_H становится возможным расчет эффективных констант комплексообразования (стр. 45 и сл.)

$$(K^{эфф}_{MY})_H = \frac{[MY^{v-4}]}{[Y]'_H [M^{v+}]}. \qquad (3.1\text{-}11)$$

Эффективные константы комплексообразования определяют устойчивость комплексов при данном pH раствора. Таким образом, эти величи-

Таблица 23

Значения $\lg\alpha_H$ для некоторых хелатообразующих реагентов при различных pH раствора

pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ЭДТА	18,0	13,5	10,6	8,4	6,5	4,7	3,3	2,3	1,3	0,45	0,07	0,01
ДЦТА	20,4	16,5	13,2	10,6	8,5	6,7	5,7	4,4	3,4	2,4	1,4	0,51
НТА	11,2	8,6	6,9	5,7	4,7	3,7	2,7	1,7	0,8	0,19	0,02	0,00
ДТПА	22,7	18,3	14,6	11,7	9,6	7,2	5,2	3,3	1,7	0,70	0,14	0,01
ДГТА	18,0	15,3	12,5	10,3	8,3	6,3	4,3	2,6	0,77	0,12	0,01	0,00

ны для расчета фактического соотношения компонентов при титровании имеют большее значение, чем константы устойчивости комплексов K_{MY}, которые рассчитываются исходя из предложения, что ЭДТА взаимо-

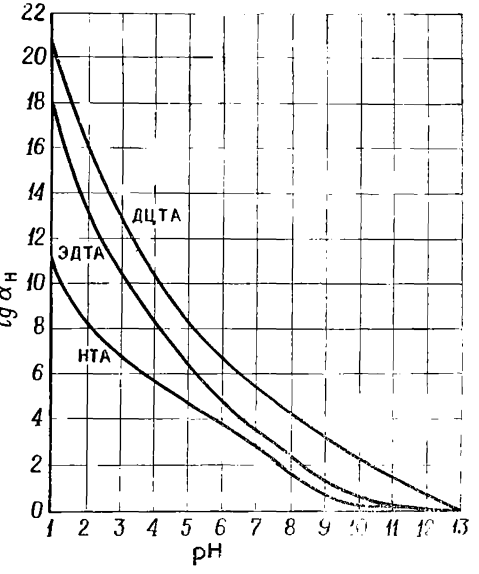


Рис. 8. Зависимость lgαH от pH раствора для НТА, ЭДТА и ДЦТА (*Шварценбах Г.*, в сб. «Комплексометрия», Комплексометрическое титрование, Госхимиздат, М., 1968).

действует только в форме аниона Y^{4-}. Условия, близкие к этому требованию, реализуются только в сильнощелочных растворах ($\alpha_H = 1$, т. е. $\lg\alpha_H = 0$). При меньших pH устойчивость комплексов фактически меньше, чем это следует из значений констант K_{MY}. Подстановка уравнений (3.1-8)—(3.1-10) в уравнение (3.1-11) дает следующее выражение:

$$(K^{эфф}_{MY})_H = \frac{K_{MY}}{\alpha_H}. \qquad (3.1\text{-}11а)$$

При помощи этого уравнения можно рассчитать эффективные константы устойчивости комплексов из значений $\lg K_{MY}$ (табл. 22). Зависимость величин $\lg\alpha_H$ от pH показана на рис. 8.

На практике часто важно знать, при каком значении pH можно проводить титрование. Например, для комплекса магния с ЭДТА $\lg K_{MgY}=8{,}7$; значение $\lg \alpha_H$ при pH-10 равно 0,45. Расчет по уравнению (3.1-11а) дает

$$\lg \left(K^{эфф}_{MgY}\right)_H = 8{,}7 - 0{,}45 = 8{,}25;$$

в то же время при pH=5 значение $p(K^{эфф}_{MY})_H$ равно лишь 2,2. Эта величина настолько мала, что титрование проводить нельзя, так как минимальное значение $p(K^{эфф}_{MY})_H$, при котором еще может быть проведено титрование, составляет $\sim$6. В качестве еще одно-

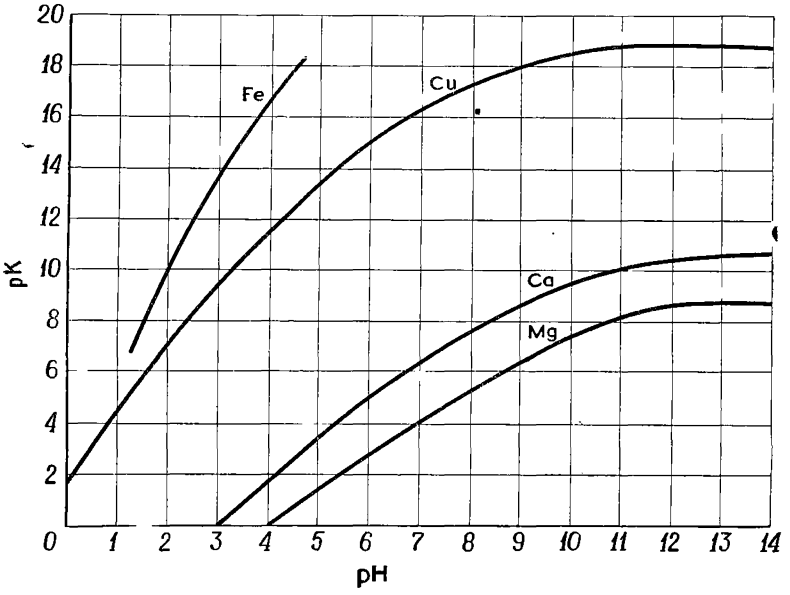


Рис. 9. Зависимость $p(K^{эфф}_{MY})_H$ от pH раствора для комплексов Fe, Cu, Ca и Mg

го примера рассмотрим условия титрования ионов железа(III). Для очень устойчивого *комплекса железа(III) с ЭДТА* $pK_{FeY}=25{,}1$. Для таких устойчивых комплексов титрование можно проводить в кислых растворах. Если, например, проводить титрование, как это обычно и делают при pH=2,5 (стр. 234), то $\alpha_H=11{,}9$, и расчет дает значение эффективной константы устойчивости $p(K^{эфф}_{FeY})_H=13{,}2$. Титрование возможно и при pH=1; эффективная константа устойчивости в этом случае равна 7.1.

Зависимость $p(K^{эфф}_{MY})_H$ от pH раствора для некоторых ионов металлов показана на рис. 9. В случае железа, учитывая его гидролиз, расчет выполнен только для растворов с pH<4.

3.1.4. ТИТРОВАНИЕ СТАНДАРТНЫМИ РАСТВОРАМИ ЭДТА

3.1.4.1. КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

Ход комплексонометрического титрования дает сравнение кривых титрования, полученных при различных значениях pH (рис. 10 и 11). Кривые показывают зависимость концентрации ионов металлов [в виде величин pM (pM=—lg[M])] от концентрации добавленного хелатообразующего реагента на 1 моль иона металла. Нет необходимости приводить здесь детали расчета. Следует только отметить, что необходимо учитывать влияние вспомогательных комплексообразующих веществ, которые часто используют при комплексонометрическом титровании (разд. 1.4.1). При титровании в щелочной среде к раствору часто добавляют аммиак в качестве вспомогательного комплексообразующего

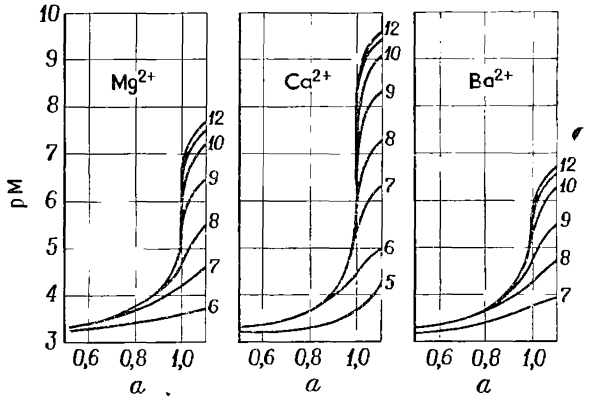


Рис. 10. Кривые титрования Mg^{2+}, Ca^{2+} и Ba^{2+} раствором ЭДТА при различных pH раствора (*Шварценбах Г.*, в сб. «Комплексометрия», Комплексометрическое титрование, Госхимиздат, М., 1968).

a — доля добавленного хелатообразующего реагента.

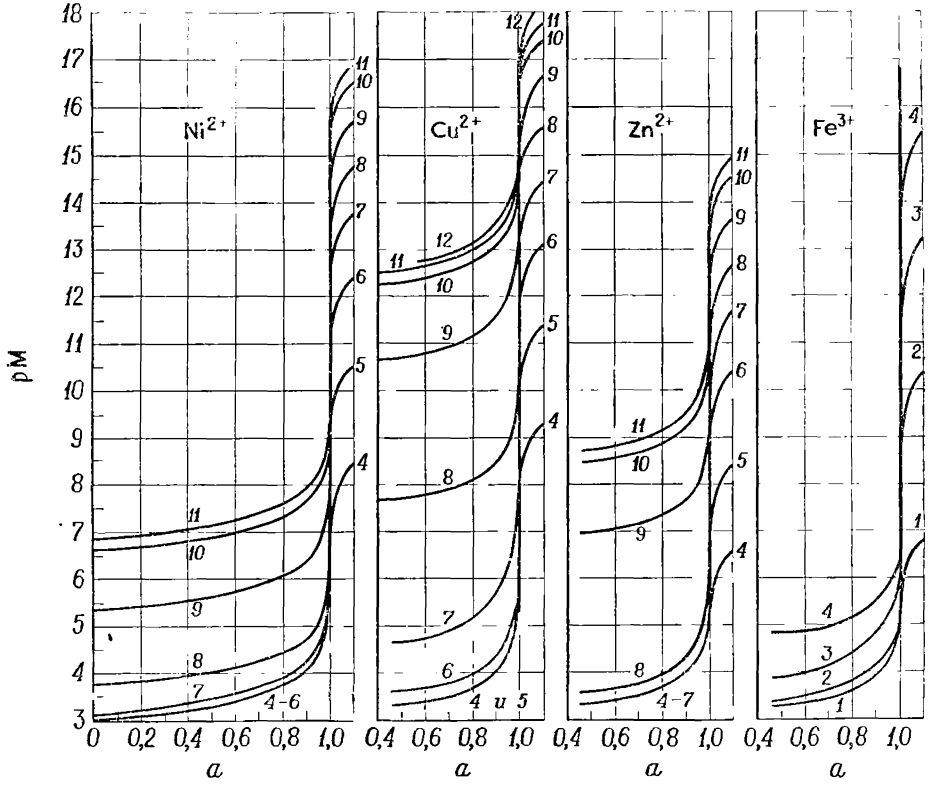


Рис. 11. Кривые титрования Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} и Fe^{3+} раствором ЭДТА при различных pH раствора (*Шварценбах Г.*, в сб. «Комплексометрия», Комплексометрическое титрование, Госхимиздат, М., 1968).

a — доля добавленного хелатообразующего реагента.

соединения для того, чтобы предотвратить осаждение таких металлов, как медь и никель. Это приводит к снижению исходной концентрации ионов металлов благодаря образованию аммиакатов. Например, кривая титрования металлов, образующих аммиакаты (рис. 11), начинается не

при значении pM=3, соответствующем общей концентрации $[M]' = 10^{-3}$, а при более высоких значениях pM. Кроме того, эффективные константы устойчивости комплексов при повышении концентрации вспомогательного комплексообразующего соединения уменьшаются. Для расчета фактического значения $K_{MY}^{эфф}$ с учетом поправки на pH и pNH_3 используют следующее уравнение (стр. 45):

$$(K_{MY}^{эфф})_{H,A} = \frac{K_{MY}}{\alpha_H \beta_A}.$$

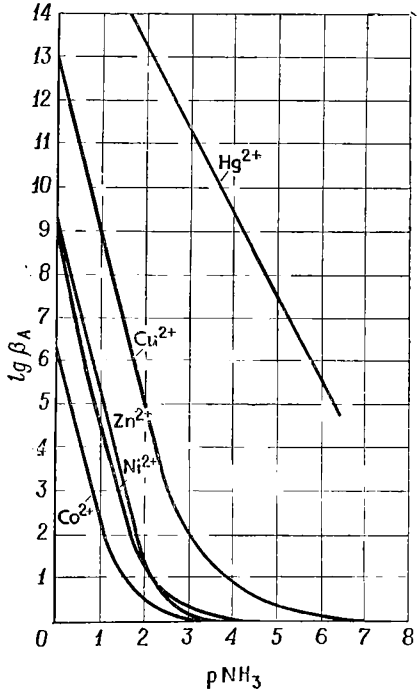


Рис. 12. Зависимость $lg\beta_A$ от концентрации аммиака для Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} и Hg^{2+} (*Шварценбах Г.*, в сб. «Комплексометрия», Комплексометрическое титрование, Госхимиздат, М., 1968).

На рис. 12 показана зависимость значений $lg\beta_A$, полученных из соответствующих констант устойчивости аммиакатов, от концентрации аммиака.

Для получения точной конечной точки титрования необходимо, чтобы в точке эквивалентности значение pM изменялось возможно больше. Значение pM тем выше, чем выше значение pH, при условии что в этой области не слишком велико влияние параметров α_H и β_A. Например, титрование щелочноземельных металлов целесообразно проводить в щелочной среде (рис. 10). Но при титровании Ni, Cu и Zn (рис. 11) в этой среде не достигается максимальное изменение pM, так как уже в начале титрования pM повышается из-за образования аммиакатов. Поэтому при титровании меди, например, оптимальной является область pH=7—8. Условия титрования никеля см. на стр. 244.

3.1.4.2. КОНТРОЛЬ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ

Конечная точка комплексонометрического титрования достигается, если в растворе определяемый ион металла и реагент, использующийся в качестве титранта, находятся в эквивалентных количествах. *Точкой эквивалентности* считают такую точку на кривой титрования, в которой происходит максимальное изменение концентрации иона металла в зависимости от количества добавленного реагента.

Для определения конечной точки титрования необходимо, чтобы какое-либо свойство титруемого раствора резко изменялось при прибавлении к раствору иона металла эквивалентного количества титранта. Если в точке эквивалентности изменяется окраска раствора, то конечная точка титрования может быть зафиксирована визуально. ЭДТА с большинством катионов образует слабоокрашенные или вообще не окрашенные комплексы, поэтому контролируют изменение окрашивания специально добавленных комплексообразующих соединений — *металлиндикаторов* (разд. 3.1.5). Индикатор взаимодействует с ионом металла с образованием окрашенного хелата, константа устойчивости кото-

рого должна быть меньше константы комплекса соответствующего металла с ЭДТА. В результате в конечной точке титрования ЭДТА вытесняет краситель из комплекса с металлом. Эта реакция и приводит к изменению окраски раствора, если хелат и краситель имеют различную окраску.

Однако для контроля конечной точки титрования можно использовать другие резко изменяющиеся в точке эквивалентности свойства титруемого раствора. Например, Пршибил [1960] подробно исследовал возможность *потенциометрического контроля* конечной точки титрования.

Если титруют раствор, в котором металл находится в двух степенях окисления, то после образования ионами металлов комплексов окисли-

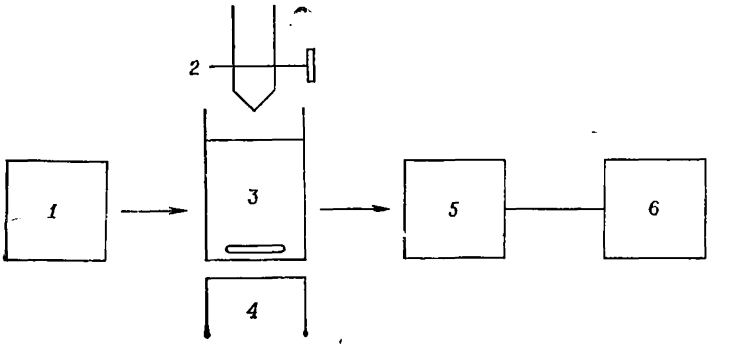


Рис. 13. Блок-схема прибора для фотометрического титрования.
1 — источник света; *2* — бюретка; *3* — кювета; *4* — магнитная мешалка; *5* — приемник излучения (фотоэлемент, фоторезистор); *6* — гальванометр.

тельно-восстановительный потенциал системы изменяется, так как оба катиона образуют комплексы различной устойчивости (разд. 1.8). Методика в этом случае очень проста. Например, солянокислый раствор железа(III) титруют 0,1 М раствором ЭДТА при pH=5 (ацетатный буферный раствор) с использованием платинового электрода.

Еще одна возможность потенциометрического контроля конечной точки титрования основана на том, что ЭДТА образует малоустойчивый комплекс с серебром. В этом случае проводят титрование в присутствии некоторого количества серебра с использованием серебряного электрода [2091а]. Вначале образуется комплекс с титруемым катионом и только после этого — комплекс серебра. Изменение концентрации серебра контролируется четким изменением потенциала.

Для контроля конечной точки титрования использовали также *изменение проводимости раствора во время титрования* [2298а].

С помощью *высокочастотного титрования* можно определить с высокой точностью очень небольшие концентрации катионов (от 0,001 до 0,00017) [235].

Применение *полярографии* или других *амперометрических методов* позволяет контролировать очень небольшие количества ионов металлов. Фон Никеки и Кук описали, например, титрование 10^{-7} М солянокислых растворов кадмия.

Обзоры различных инструментальных методов контроля конечной точки титрования опубликованы Шварценбахом [1925] и Пршибилом [1969].

Фотометрическое титрование следует рассмотреть здесь несколько подробнее, так как этот метод имеет большое практическое значение и может использоваться значительно чаще. В принципе так же, как и при

визуальном титровании, в большинстве случаев применяют металлиндикаторы. Изменение окраски раствора контролируют измерением поглощения при определенной длине волны с использованием фотоэлемента. Принципиальная схема прибора для фотометрического титрования приведена на рис. 13. Большинство фотометров можно применять для фотометрического титрования. Чаще всего для этого достаточно ввести приспособление для перемешивания растворов, чтобы можно было проводить титрование непосредственно в самой кювете. Правда, выпускаются приборы, которые предназначены только для фотометрического титрования*. При помощи этих приборов можно проводить титрование в кюветах большего, чем обычно, размера.

Преимущество фотометрического контроля конечной точки титрования по сравнению с обычным, визуальным, контролем можно сформулировать следующим образом.

Объективное измерение точки изменения окраски. Метод не зависит от индивидуальной чувствительности к изменению окраски и, следовательно, свободен от субъективных ошибок. Фотометрический контроль конечной точки титрования позволяет проводить точное титрование даже сильноокрашенных растворов; при визуальном титровании окраска индикатора становится незаметной.

При определении железа и меди можно проводить титрование *без добавления* индикатора, так как образуется желтый или соответственно голубой комплекс [2129а, 2264]. В этом случае поглощение раствора постепенно возрастает до окончания титрования и затем остается приблизительно постоянным.

Принципиальное преимущество фотометрического титрования заключается в возможности *автоматизации* анализа. В этом случае необходимо записывающее устройство для регистрации изменения объема титранта, который целесообразнее всего добавлять к раствору при помощи поршневой бюретки по мере изменения поглощения раствора.

Что касается литературы по этому вопросу, то следует указать книгу Хидриджа «Фотометрическое титрование» (*Headridge I. B.,* Photometric Titrations, Pergamon Press, London, New York, 1958).

3.1.4.3. МЕТОДЫ ТИТРОВАНИЯ

Независимо от способа индикации конечной точки титрования различают следующие методы титрования: прямое титрование, титрование по методу замещения, обратное титрование, алкалиметрическое титрование и косвенное титрование.

При *прямом титровании* к анализируемому раствору металла из бюретки добавляют титрованный раствор ЭДТА до достижения эквивалентной точки. Чаще всего титрование проводят в буферном растворе для того, чтобы pH раствора оставалось постоянным. При титровании с индикатором эффективная константа устойчивости комплекса $(K_{MY}^{эфф})_H$ должна быть больше 10^7; при этом условии ошибка титрования не превышает 1% [1925]. При титровании металлов, образующих более устойчивые комплексы, достигается большее изменение величины pM и, следовательно, меньшая ошибка.

Если для анализируемого металла нельзя подобрать металлиндикатора или если этот металл в условиях титрования образует осадок, то в некоторых случаях можно использовать *титрование по методу замеще-*

* Спектрофотометр с приставкой для титрования фирмы «Metrohm A. G.», фотометр с титратором фирмы «B. Lange» и др.

ния. К раствору анализируемого металла добавляют раствор комплекса цинка или магния с ЭДТА. В аммиачных растворах большинство металлов образует более устойчивые комплексы по сравнению с комплексами магния или цинка, поэтому эти металлы вытесняются из их комплексов. Магний или соответственно цинк, освобождающиеся в результате реакции

$$M^{v+} + MgY^{2-} \longrightarrow MY^{v-4} + Mg^{2+},$$

затем можно определить прямым титрованием, так как для этих катионов имеется очень хороший индикатор — эриохром черный Т.

При *обратном титровании* к раствору пробы добавляют точно отмеренный объем раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА, т. е. количество ЭДТА, которое не связывается катионом пробы, затем титруют стандартным раствором соли какого-либо металла. Для титрования используют раствор такого металла, комплекс которого менее устойчив по сравнению с комплексом определяемого металла. Метод обратного титрования применяют только в том случае, когда не имеется подходящего металлиндикатора для определяемого металла, если металл при условиях титрования образует осадок или если реакция образования комплекса проходит очень медленно. В большинстве случаев при обратном титровании в качестве титрантов используют растворы солей магния или цинка.

При *алкалиметрическом титровании* к анализируемому раствору добавляют динатриевую соль ЭДТА (Na_2H_2Y) или НТА(Na_2HX) и выделяющиеся в растворе реакции ионы H^+ титруют с применением подходящего кислотно-основного индикатора или pH-метра. При использовании динатриевой соли ЭДТА титрование проводят до pH=4,4, значение которого определяется формулой $\frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{2{,}67 + 6{,}16}{2} = 4{,}4$. Иногда применяют Na_3HY; в этом случае предварительно устанавливают pH раствора ЭДТА, равное 8,2:

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{10{,}26 + 6{,}16}{2} = 8{,}2.$$

Из-за большего различия в величинах pK для алкалиметрического титрования, как правило, используют динатриевую соль НТА:

$$pK_1 = 9{,}7; \quad pK_2 = 2{,}5; \quad pK_3 = 1{,}9;$$

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{9{,}7 + 2{,}5}{2} = 6{,}1.$$

Косвенное титрование применяют для определения анионов или таких катионов, которые не образуют комплексов с ЭДТА или образуют только малоустойчивые комплексы.

Например, комплексонометрическим методом можно определить в растворе концентрацию ионов CN^-. К раствору добавляют избыток стандартного раствора никеля с известной концентрацией; при этом образуется комплекс $Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows [Ni(CN)_4]^{2-}$. Избыток никеля определяют при помощи ЭДТА в аммиачно-щелочном растворе. Ионы Ag^+ вытесняют никель из цианидного комплекса по реакции

$$2Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows 2[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+}.$$

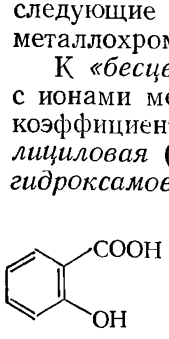
Определив никель прямыми титрованием, можно определить концентрацию серебра, которое образует с ЭДТА очень неустойчивый комплекс и прямое титриметрическое определение которого поэтому невозможно.

3.1.5. ИНДИКАТОРЫ

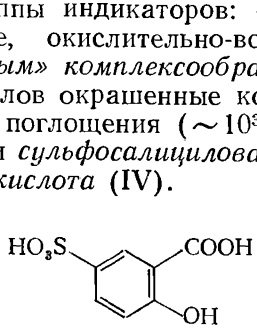
В комплексометрии *окрашенные* или *флуоресцирующие индикаторы* реагируют на изменение концентрации ионов металлов изменением окраски точно так же, как кислотно-основные индикаторы — на измене-

ние концентрации ионов H^+. Точка изменения окраски индикатора совпадает с конечной точкой титрования, поэтому окраска индикатора должна резко и четко изменяться при резком изменении pM на кривой титрования. Для комплексонометрического титрования можно использовать следующие группы индикаторов: «бесцветные» комплексообразующие, металлохромные, окислительно-восстановительные и флуоресцентные.

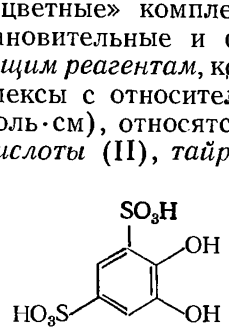
К *«бесцветным» комплексообразующим реагентам*, которые образуют с ионами металлов окрашенные комплексы с относительно небольшим коэффициентом поглощения ($\sim 10^3$ л/моль·см), относятся *роданиды, салициловая* (I) и *сульфосалициловая кислоты* (II), *тайрон* (III) и *бензгидроксамовая кислота* (IV).



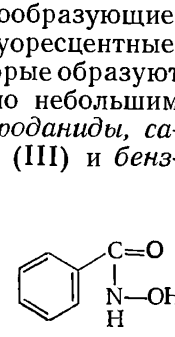
I



II



III



IV

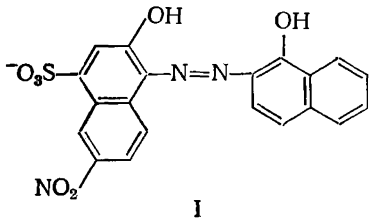
Все эти соединения взаимодействуют с железом (III), а роданиды также с кобальтом. Устойчивость этих комплексов очень мала, и к тому же они слабоокрашены, поэтому соответствующие комплексообразующие реагенты должны присутствовать в относительно большой концентрации, чтобы непосредственно перед точкой эквивалентности возможно большая часть не связанного с ЭДТА железа находилась в виде комплекса с индикатором. Конечная точка титрования фиксируется по исчезновению окраски индикаторного комплекса. Ошибка титрования из-за нерезкого изменения окраски титруемого раствора в точке эквивалентности относительно велика по сравнению с титрованием с металлохромными индикаторами, но зато индикаторы этого типа в большинстве случаев гораздо более специфичны.

В комплексонометрическом титровании чаще всего используют *металлохромные индикаторы*. Реакции этих индикаторов рассмотрены в разд. 3.1.4.2. Теория металлохромных индикаторов была развита Шварценбахом и подробно рассмотрена в книге Шварценбаха и Флашки «Комплексонометрическое титрование» ([1925], стр. 67; см. также разд. 1.6.2.2).

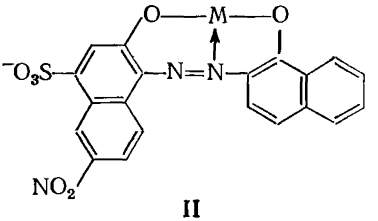
Металлохромные индикаторы представляют собой красители, в молекуле которых имеются хелатообразующие группы. Для определения конечной точки титрования необходимо, чтобы окраска свободного реагента четко отличалась от окраски хелата. Например, часто использующийся индикатор *эриохром черный Т* при pH = 7—11 имеет голубую окраску, в то время как соответствующие хелаты металлов окрашены в винно-красный цвет. Образование хелата вызывает изменение в мезомерной системе, обуславливающей окраску индикатора (разд. 1.6.2).

При классификации металлохромных индикаторов исходят из типа красителей. В качестве индикаторов применяют *азокрасители, трифенилметановые красители, гидрохиноны* и другие типы соединений.

К *азокрасителям* относятся наиболее давно известные в комплексонометрическом титровании металлиндикаторы. Общий элемент в структуре этих красителей—хромофорная азогруппа —N=N—, связывающая два ароматических ядра, в которых в *о*-положениях к азогруппе расположены заместители, участвующие в образовании хелата. Введение других ауксохромных групп приводит к углублению окраски. Типичный представитель индикаторов этой группы — *эриохром черный Т*. Ниже приведена структура аниона этого реагента (I) (сокращенно H_2F^-), который образуется в растворах с pH<6 и окрашен в красный цвет.



I
эриохром черный Т
H_2F^-



II
эриохром черный Т
хелат металла MF^-

Изменение окраски на голубую при повышении pH, так же как и переход окраски в оранжевую при pH≈11,5, зависит от ступенчатой диссоциации обеих фенольных OH-групп:

$$\underset{\text{винно-красный}}{H_2F^-} \xrightarrow{pH=6,3} \underset{\text{голубой}}{HF^{2-}} \xrightarrow{pH=11,5} \underset{\text{оранжевый}}{F^{3-}}.$$

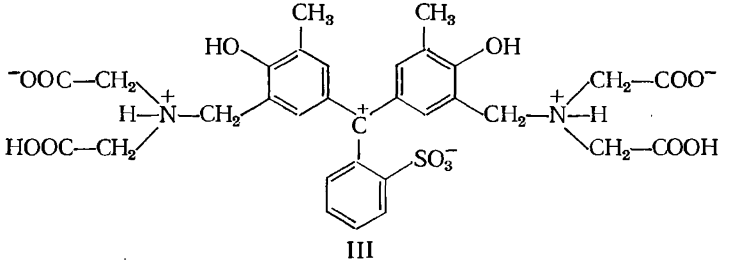
С ионами металлов взаимодействует анион HF^{2-} с образованием комплексов, окрашенных в цвета от красного до фиолетового, по реакции

$$Me^{2+} + HF^{2-} \longrightarrow MF^- + H^+.$$

Хелат MF^- может быть представлен структурой II. Образуются также комплексы катионов с анионами F^{3-}, однако в этом случае изменение окраски менее четкое. При применении эриохрома черного Т окраска наиболее резко изменяется при титровании в растворах с pH от 7 до 11.

Водные растворы эриохрома черного Т не устойчивы. Поэтому для того, чтобы удобнее было добавлять точное количество индикатора, его растирают с какой-либо индифферентной солью, например NaCl, в отношении 1 : 50 или используют в виде раствора в триэтаноламине, если триэтаноламин не мешает определению или добавляется в качестве маскирующего реагента. Для некоторых целей, например для определения жесткости воды, выпускаются продажные *таблетки из буферной смеси и индикатора* (например, фирмы «Merck»). Эти таблетки в большинстве случаев содержат еще какой-нибудь индифферентный краситель, например *тропеолин ОО*, окрашивающийся в сильнощелочной среде в желтый цвет. Добавление этого красителя приводит к тому, что изменение окраски с красно-фиолетовой на голубую заменяется на изменение от желто-оранжевой на зеленую, что лучше фиксируется визуально (*смешанные индикаторы*).

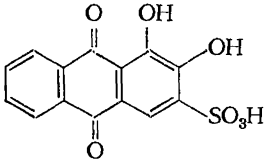
Использование *трифенилметановых красителей* в качестве металлиндикаторов при комплексонометрическом определении привело к расширению области применения комплексонометрии и прежде всего дало возможность проводить титрование в кислой среде. Например, индикатор *ксиленоловый оранжевый* (III) очень резко изменяет свою окраску при взаимодействии со многими катионами, которые не могли быть определены титрованием с ЭДТА до введения этого индикатора.



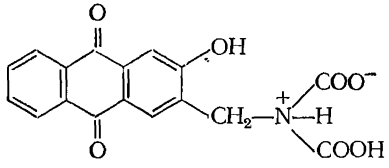
III

Возможность использования трифенилметановых красителей в качестве металлиндикаторов обуславливается хелатообразующей группой, которая состоит из фенольной OH-группы, расположенной в *пара*-положении к центральному углеродному атому, а также расположенными в *орто*-положении к этой группе такими заместителями, как —OH, —COOH или $—CH_2—N(—CH_2—COOH_2)$ (разд. 1.6.2.2).

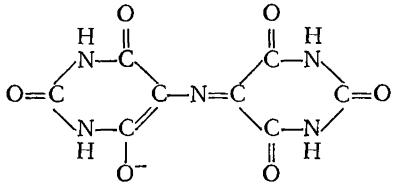
К этой же группе красителей относится использующийся в кислых растворах *пирокатехиновый фиолетовый,* при помощи которого существенно упрощается титрование олова. Механизм изменения окраски для этой группы красителей обсуждается на примере пирокатехинового фиолетового в разд. 1.6.2.2. *Ализарин S* (IV), относящийся к красителям типа *гидрохинонов,* взаимодействует с Al, Th, Bi и другими катионами металлов и также применяется в качестве индикатора; однако в настоящее время этот реагент быстро вытесняется гораздо более эффективными индикаторами, такими, как ксиленоловый оранжевый и пирокатехиновый фиолетовый. Большие значения имеют красители этого типа, которые содержат метилениминодиацетатную группировку. Например, для титрования Pb, Zn, Co, In, Th и U очень удобен *ализаринкомплексон* (V). Среди металлохромных индикаторов, которые не относятся к вышеназванным группам, следует отметить еще широко использую-



IV



V

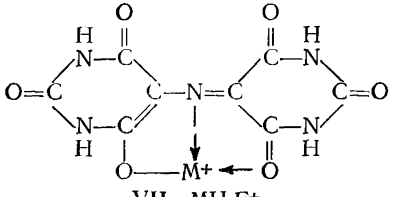


VI

щийся *мурексид* (VI), а также красно-фиолетовую аммонийную соль пурпуровой кислоты, однозарядный анион которой H_4F^- может быть представлен структурой VI — одной из возможных граничных мезомерных форм. Диссоциация водорода имидогруппы в сильнощелочной среде приводит к изменению окраски

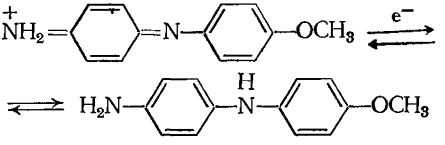
$$\underset{\text{красно-фиолетовый}}{H_4F^-} \xrightarrow{pK_2=9,2} \underset{\text{фиолетовый}}{H_3F^{2-}} \xrightarrow{pK_3=10,9} \underset{\text{голубой}}{H_2F^{3-}}.$$

Строение комплексов двухзарядных катионов можно представить структурой VII; их окраска изменяется от оранжевой до желтой.



VII. MH_4F^+

Окислительно-восстановительные индикаторы представляют собой такие органические красители, изменение окраски которых сопровождается обратимым окислением или восстановлением. Поэтому они могут использоваться для контроля изменения потенциала, которое имеет место при комплексонометрическом титровании растворов, содержащих ионы Fe(II)/Fe(III) или другие подобные окислительно-восстановительные пары ионов (см. также разд. 1.8). Например, как только Fe(III) удаляется из равновесной системы благодаря образованию комплекса, окислительно-восстановительный потенциал системы изменяется настолько, что различные интенсивно окрашенные производные *индофенола* или *индаминов,* например *вариаминовый синий* (VIII), восстанавливаются до соответствующего бесцветного дифениламинового производного.

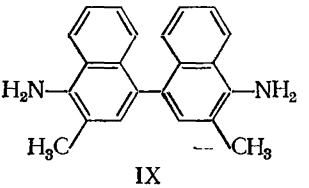


VIII

Индикатор *3,3′-диметилнафтидин* (IX) может использоваться для определения цинка, если к раствору предварительно добавить гексацианоферрат(III). Окислительно-восстановительный потенциал

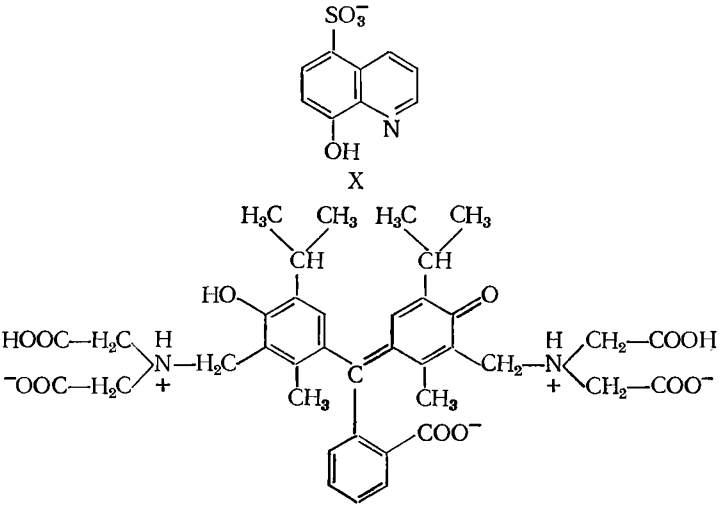
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[(Fe(CN)_6)^{3-}]}{[(Fe(CN)_6)^{4-}]}$$

благодаря действию ионов цинка, который связывает гексацианоферрат(II)-ионы, настолько сильно повышается, что образуется фиолетово-голубой продукт окисления диметилнафтидина. В результате образования комплекса цинка с ЭДТА ионы цинка в процессе титрования удаляются из системы. В конечной точке титрования раствор обесцвечивается.



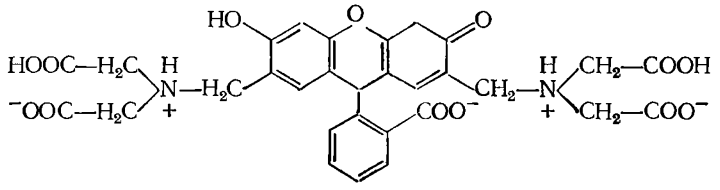
IX

Флуоресцентные индикаторы. Изменение флуоресценции при образовании хелатов, так же как и изменение окраски, может использоваться для контроля конечной точки титрования. Известно большое число хелатообразующих реагентов, которые образуют флуоресцирующие хелаты. *8-Оксихинолин* и *8-оксихинолин-5-сульфокислота* (X) взаимодействуют с очень многими металлами с образованием интенсивно флуоресцирующих хелатов; чаще всего свечение желтое. При титровании ЭДТА флуоресценция прекращается в конечной точке титрования. Однако большее значение в качестве флуоресцентных индикаторов имеют хелатообразующие соединения, молекулы которых имеют одну или несколько метилениминодиуксуснокислых группировок, например *тимолфталеинкомплексон* (XI) или *флуорексон* (XII), известный также под названием *кальцеин* или *флуоресцеинкомплексон.* Оба индикатора используются при определении щелочноземельных элементов и марганца.



X

XI



XII

При проведении титрования для возбуждения флуоресценции наиболее удобно применять УФ-излучение. Для предохранения глаз от УФ-излучения раствор располагают перпендикулярно к УФ-лампе и наблюдают флуоресценцию в затемненной кювете. Неоднократно использовали также очень простое приспособление для фотометрического контроля. В качестве примера на рис. 14 показано приспособление для титрования по Элшемеру [598а].

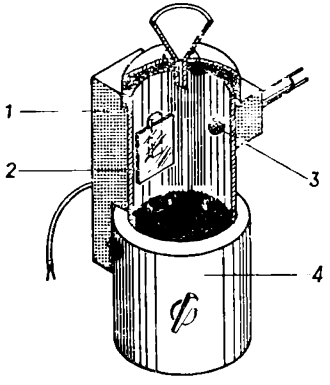


Рис. 14. Приспособление для титрования с флуорометрическим контролем эквивалентной точки по Элшемеру.

1 — источник света (4-ваттная флуоресцентная лампа); *2* — интерференционный фильтр с областью пропускания при 340 нм; *3* — CdS-детектор; *4* — магнитная мешалка.

3.1.6. ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Как и все аминополикарбоновые кислоты, ЭДТА взаимодействует со многими катионами. Комплексонометрическое титрование выполняется очень просто, если раствор пробы содержит ионы только одного металла, а также в присутствии ионов щелочных металлов и иона аммония, которые с ЭДТА образуют очень неустойчивые комплексы. Это открывает широкие возможности применения, особенно для определения концентрации растворов, при анализе солей и т. д. Однако на практике гораздо чаще приходится сталкиваться с необходимостью анализировать пробы, содержащие различные металлы, которые должны быть количественно определены. Комплексонометриче-

ское титрование не позволяет прямо проводить анализ смеси катионов. Для решения таких задач имеются две возможности: или *предварительное разделение,* или *выбор таких условий титрования, при которых селективность определения повышается.* Часто бывает необходимо использовать оба варианта. Для разделения катионов можно применять реакции осаждения, экстракцию (разд. 1.5.6) [1443а], а также ионообменный метод [1838].

Селективность титрования можно существенно повысить выбором подходящего pH титрования и добавлением маскирующих соединений. Например, определению цинка в щелочной среде мешают щелочноземельные элементы, которые также титруются в этих условиях. Однако селективность титрования можно повысить, если его проводить в слабокислых растворах; при этом комплексы щелочноземельных металлов с ЭДТА не образуются. Если, наоборот, растворы наряду с цинком содержат медь, то добавление тиомочевины в качестве маскирующего реагента приводит к образованию более устойчивого комплекса меди, чем комплекс меди с ЭДТА, так что в присутствии тиомочевины медь не мешает комплексонометрическому определению цинка.

В то время как оптимальное pH титрования, при котором достигается максимальная селективность, определяется константами устойчивости комплексов и параметрами α_H (стр. 213), выбор маскирующих реагентов возможен только при обстоятельном знании использущихся для этой цели реагентов. Поэтому ниже приведен краткий обзор важнейших реакций маскирования (см. также разд. 1.7 и табл. 30).

Маскирующими реагентами называют такие реагенты, которые с каким-либо катионом или группой катионов образуют настолько устойчивые химические соединения, что соответствующий катион или катионы в присутствии этих реагентов более не обнаруживаются данными аналитическими реагентами. При комплексонометрическом титровании, например с ЭДТА, как правило, речь идет о комплексообразующих реагентах, которые с определяемыми катионами образуют комплексы, более устойчивые, чем с ЭДТА, и благодаря этому при помощи ЭДТА уже не обнаруживаются.

Один из наиболее давно известных маскирующих реагентов — *цианид калия* KCN. Этот реагент образует комплексы со многими переходными металлами, например Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, и *благородными металлами* и используется для маскирования этих металлов при титровании свинца [673], марганца и щелочноземельных металлов. Цианидные комплексы двухвалентных катионов обычно имеют состав $[Me(CN)_4]^{2-}$, в то время как одновалентные серебро и медь образуют соответственно комплексы состава $[Ag(CN)_2]^-$ и $[Cu(CN)_4]^{3-}$. Железо также можно маскировать при помощи KCN, если раствор содержит восстановители, в присутствии которых образуется устойчивый гексацианоферрат(II)-ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (методику см. на стр. 257).

При использовании цианида калия следует обращать внимание на то, чтобы pH анализируемого раствора из-за гидролиза цианидов не было слишком высоким. Часто целесообразно работать с разбавленными растворами анализируемой пробы и не очень концентрированными растворами ЭДТА, например с 0,05—0,01 М растворами. В таких растворах определению не мешает собственная окраска цианидных комплексов. *Цианид калия нельзя добавлять к кислым растворам, чтобы исключить возможность выделения синильной кислоты!*

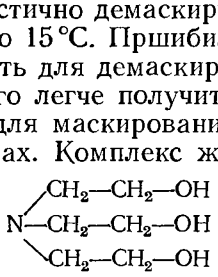
Большое преимущество применения цианида калия состоит в возможности *демаскирования,* т. е. выделения катионов из цианидных комплексов после титрования металлов, не маскирующихся цианидом. Цианид взаимодействует с формальдегидом с образованием нитрила гли-

колевой кислоты. Аналогично ведут себя малоустойчивые цианидные комплексы цинка и кадмия

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4H^+ + 4H_2CO = Zn^{2+} + 4CH_2OHCN.$$

Примеры использования этих реакций можно найти в методиках анализа (стр. 257 и 258). Методика демаскирования, предложенная Флашкой [660], затем была подробно исследована Бераком [180]. Этот автор показал, что медь также частично демаскируется, и поэтому рекомендовал снижать температуру до 15 °С. Пршибил [1691] вместо формальдегида предложил использовать для демаскирования *хлоральгидрат*. Этот реагент более доступен и его легче получить достаточно чистым.

Триэтаноламин удобен для маскирования *марганца, железа* и *алюминия* в щелочных растворах. Комплекс железа с триэтаноламином в



аммиачном растворе имеет слабую желтую окраску; когда в растворе присутствует больше 10 мг железа, раствор приобретает бледно-коричневую окраску из-за выделения коллоидной гидроокиси железа. Выделение гидроокиси можно предотвратить, если маскирующий реагент добавить к сильнокислому раствору и только затем добавлять его к раствору щелочи или если триэтаноламин добавлять к раствору в виде его солянокислой соли, гидрохлорида. В этом случае нельзя использовать *эриохром черный Т*, так как комплекс железа с триэтаноламином взаимодействует с индикатором. Удобными реагентами в этом случае являются *мурексид* или *тимолфталеинкомплексон*. Таким образом, использование триэтаноламина позволяет титровать Ca и Ni в присутствии Al, Fe и Mn с мурексидом в качестве индикатора. Медь нельзя определить таким способом, поскольку она взаимодействует с триэтаноламином. Алюминий хорошо маскируется при титровании цинка или магния, в то время как марганец(II) не мешает определению, только если его количество не превышает 1—3 мг, так как вследствие окисления кислородом воздуха образуется интенсивно окрашенный зеленый комплекс марганца(III), окраска которого не позволяет зафиксировать изменение окраски индикатора.

Фториды можно использовать для маскирования Ca, Mg, Al, Sn, Fe^{III}, Cr^{III}, Ti и редкоземельных элементов; часть элементов осаждается в виде плохо растворимых фторидов, а другие образуют устойчивые растворимые в воде комплексы. Например, цинк в присутствии фторида аммония после кипячения аммиачного раствора пробы можно определить в аммиачном же растворе с использованием *эриохрома черного Т* или при pH=5—6 с *ксиленоловым оранжевым* [1696]. Олово, как двух-, так и четырехвалентное, маскируется фторидом и при концентрации фторида натрия по крайней мере 2 г на 100 мл вытесняется из комплекса с ЭДТА [537, 1088]. Маскирование железа(III) исследовано Пршибилом [1721]. Этот автор пришел к выводу, что добавление NH_4F не влияет на титрование железа, в то время как NaF и еще лучше KF маскируют железо благодаря осаждению Na_3FeF_6 или соответственно K_3FeF_6. Тот факт, что Fe(III) не маскируется, а Al(III), наоборот, хорошо маскируется фторидом аммония, был использован для анализа смесей этих катионов [1715, 1721].

В обзоре, посвященном *тиогликолевой кислоте* как маскирующему реагенту, Пршибил показал [1713], что этот реагент в щелочных растворах образует неокрашенные комплексы с Pb, Bi, Cd, Ag, Hg, Zn, Tl, In и Sn и интенсивно окрашенные комплексы с Fe, Cu и Ni. Добавлением

триэтаноламина можно предотвратить образование красного комплекса железа.

Тиомочевина взаимодействует с очень многими катионами с образованием окрашенных комплексов. В качестве маскирующего реагента это соединение используется почти исключительно для маскирования *меди* [1089]. При определении железа в присутствии меди к раствору необходимо добавить еще NH_4F. Фторидный комплекс железа(III) $[FeF_6]^-$ не восстанавливается тиомочевиной и количественно реагирует с ЭДТА [1714].

Почти специфическим маскирующим реагентом небольших количеств *ртути(II)* является *иодид* [2213] (методику см. на стр. 248). В растворах с высокой концентрацией иодида маскируется также *кадмий*. Эти реакции применяются при определении цинка в присутствии кадмия [668].

Для комплексонометрического титрования предложено большое число маскирующих реагентов и в рамках данной книги невозможно дать их полный обзор. Однако многие постоянно возникающие практические задачи могут быть решены с использованием описанных выше реакций. Данные о других комплексонометрических реагентах можно найти в книге Пршибила «Комплексонометрия» (т. I) [1696] и в ряде обзоров [1697, 1699—1701]*.

3.1.7. ИСХОДНЫЕ РАСТВОРЫ И ТИТРАНТЫ

Растворы ЭДТА наиболее целесообразно готовить растворением динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ в воде. Это соединение очень высокой чистоты бывает в продаже под различными наименованиями, например *титриплекс III, идранал, комплексон III, хелаплекс III*. Для получения сухого соединения его необходимо просушить при 80 °С в течение четырех дней (при этом теряется 0,3—0,5% исходного веса) [235]. Нагревание при более высокой температуре дает дегидратированную соль, которая, однако, не пригодна для приготовления точных растворов из-за гигроскопичности. Для приготовления 0,1 М раствора ЭДТА взвешивают 37,22 г $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ и навеску растворяют в 1 л дистиллированной воды. Растворы меньшей концентрации готовят разбавлением исходного раствора. Титр растворов ЭДТА сохраняется постоянным при хранении растворов в полиэтиленовой посуде [235, 676]. При использовании стеклянной посуды титр раствора со временем уменьшается. В посуде из мягкого стекла титр раствора изменяется в пределах 1% за месяц [768].

В определении *титра раствора ЭДТА* в большинстве случаев нет необходимости, если для приготовления раствора использовалась точная навеска $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. Однако если требуется очень высокая точность, то следует установить титр при помощи *исходного вещества* для определения исходного титра. Целесообразно всегда устанавливать титр в тех условиях, при которых проводят титрование. Это особенно ясно из примера, приведенного Флашкой и Седеком [676] (см. ниже).

Допустим, что очень разбавленный раствор ЭДТА, такой, как используется, например, при микротитровании, содержит ионы Ca и Zn, первоисточником которых является дистиллированная вода и стекло посуды. Если для определения титра такого раствора используют титрование висмута при pH=2 с применением *пирокатехинового фиолетового* в качестве индикатора, то загрязнение при этом не обнаружится. Если же титр раствора устанавливают титрованием магния при pH=10, то титроваться будет только

* Вопросы, связанные с использованием ЭДТА и других комплексов в аналитической химии, подробно рассмотрены также в другой книге Пршибила «Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений» [изд-во «Мир», М., 1975]. — *Прим. перев.*

часть ЭДТА, не связанная с Mg и Zn. Таким образом, титр одного и того же раствора в зависимости от вида титрования и исходного соединения для установки титра будет иметь различные значения.

В качестве соединений для определения титра удобно использовать $CaCO_3$ [120], $PbCl_2$ или $Pb(NO_3)_2$ [2298]. Все три вещества — безводные негигроскопические и устойчивые при нагревании до 110 °С соединения. При применении $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [315], пиридинроданида цинка [318] и двойных квасцов типа алунита [657] необходим тщательный контроль условий получения и высушивания этих соединений. Кроме того, для определения титра раствора ЭДТА удобно использовать такие металлы, как медь, никель, цинк, железо или висмут (см. ниже).

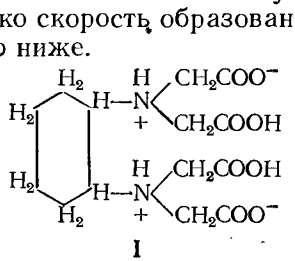
Стандартные растворы металлов готовят или по точной навеске соли соответствующего металла, например $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, или титр растворов металлов устанавливают по титрованным растворам ЭДТА. Очевидно, что точные растворы можно приготовить растворением точных навесок металлов (например, Cu, Bi) в концентрированной азотной кислоте. В случае висмута следует помнить, что этот металл покрыт поверхностной пленкой окиси, которую перед взвешиванием необходимо удалить промыванием металла азотной кислотой.

Растворы комплексов ЭДТА с металлами используют при титровании по методу замещения и могут быть приготовлены из продажных соединений $MgNa_2Y \cdot 4H_2O$ и $ZnNa_2Y \cdot 4H_2O$. Чтобы проверить, действительно ли раствор содержит Zn (или соответственно Mg) и ЭДТА в соотношении 1 : 1, к нему добавляют аммиачно-аммонийный буферный раствор с pH = 10 и на кончике шпателя смесь *эриохрома черного Т* с индифферентной солью. Если раствор приобретает фиолетовую окраску, то необходимо добавить несколько капель 0,01 М раствора ЭДТА до изменения окраски на голубую и затем несколько капель 0,01 М раствора $MgSO_4$ до появления красной окраски.

3.1.8. ПРИМЕНЕНИЕ ДРУГИХ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Применение хелатообразующих реагентов в качестве титрантов не ограничивается ЭДТА. Другие аминополикарбоновые кислоты также могут успешно использоваться для решения специальных задач. Однако примеров использования этих кислот не очень много, особенно по сравнению с обширной литературой, посвященной методам определения с ЭДТА. Это объясняется прежде всего тем, что только в отдельных случаях эффективна замена ЭДТА на другие аминополикарбоновые кислоты. Кроме того, другие аминополикарбоновые кислоты дороже ЭДТА. Тем не менее имеется несколько случаев, когда применение аминополикарбоновых кислот имеет преимущество перед ЭДТА. Эти примеры настолько интересны, что некоторые из них следует рассмотреть.

1,2-Диаминоциклогексан-N,N,N′,N″-тетрауксусная кислота (ДЦТА) (I) образует с катионами металлов более устойчивые комплексы по сравнению с ЭДТА. Однако скорость образования хелатов в этом случае, как правило, существенно ниже.



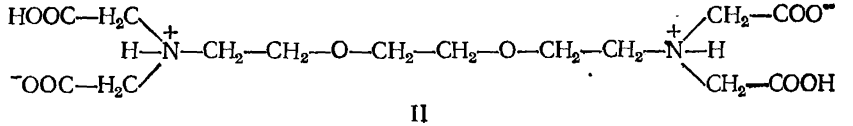
I

ДЦТА предложена для определения *никеля в присутствии меди, цинка и кадмия* [1695], так как комплекс никеля с ДЦТА не взаимодействует или очень медленно взаимодействует с цианидом калия в щелочной среде. Комплексы меди, цинка и кадмия, напротив, разрушаются быстро и количественно при добавлении к раствору цианида калия. Выделившуюся из комплекса ДЦТА оттитровывают раствором магния с индикатором эриохромом черным Т.

При титровании *кальция в присутствии магния* использование ДЦТА также имеет преимущество: кальций маскируется ДГТА (II) (см. ниже), в то время как магний непосредственно титруется в аммиачных растворах с метилтимоловым голубым. Добавление слишком большого избытка ДГТА приводит к нечеткому изменению окраски в конечной точке титрования (методику см. на стр. 239 и сл.).

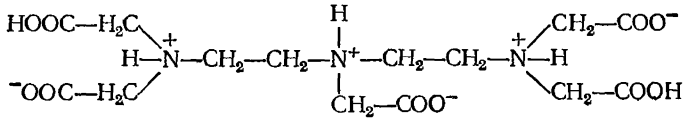
Комплексы ДЦТА, как правило, образуются медленно, однако комплекс алюминия с ДЦТА уже при комнатной температуре образуется исключительно быстро [1715]. Различие в скорости образования положено в основу метода определения *алюминия и хрома* в смеси: если добавляют к раствору пробы избыток ДЦТА на холоду и титруют раствором $Pb(NO_3)_2$ с ксиленоловым оранжевым, то определяется только алюминий. Если затем вновь добавить к раствору пробы избыток раствора ДЦТА и нагреть до кипения, то с ДЦТА реагирует и хром. Обратное титрование проводят также раствором $Pb(NO_3)_2$ [1697, 1715].

Уже упоминавшийся выше комплексон, *ди-(аминоэтил)гликольэфир-N,N,N′,N″-тетрауксусная кислота (ДГТА)* (II), как правило, образует менее устойчивые комплексы по сравнению с ЭДТА, но в некоторых случаях различие в устойчивости для химически очень близких металлов значительно выше, чем для комплексов с ЭДТА. Поэтому при использовании этого комплексона возможно определение *цинка* ($\lg K = 12{,}9$) *в присутствии кадмия* ($\lg K = 16{,}1$) (методику см. на стр. 237) и определение *магния* ($\lg K = 5{,}2$) *в присутствии кальция* ($\lg K = 11{,}0$) (методику см. на стр. 239).

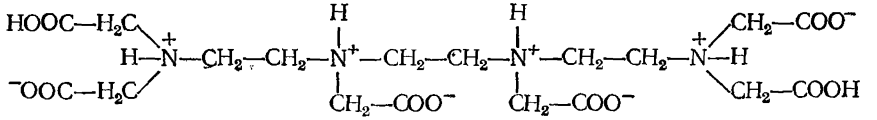


II

Особенно успешно применение различных аминополикарбоновых кислот при анализе редкоземельных элементов (РЗЭ). Наряду с ДЦТА прежде всего следует упомянуть *диэтилентриаминпентауксусную (ДЭТАПА)* (III) и *триэтилентетрааминогексауксусную (ТТГА) кислоты* (IV).



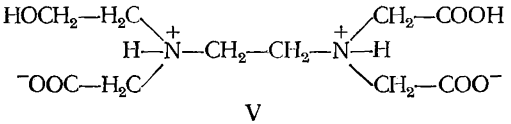
III



IV

Обзор комплексонометрических методов определения редкоземельных элементов опубликован Пршибилом [1700]. Мы приведем здесь только один пример, чтобы показать, какое значение имеет в отдельных

случаях титрование с различными аминополикарбоновыми кислотами. *При помощи ЭДТА нельзя определить РЗЭ в присутствии тория* из-за близких констант устойчивости комплексов тория и тяжелых РЗЭ, а также потому, что комплекс тория с ЭДТА взаимодействует с индикатором ксиленоловым оранжевым с образованием окрашенных соединений. Однако если использовать ДТПА для титрования, то торий можно определить при pH=2,5—3 и затем в том же растворе определить РЗЭ при pH=5,0—5,5 [813, 1461, 1716]. РЗЭ определяют титрованием избытка ДТПА с раствором $Pb(NO_3)_2$. Напротив, использование *N-оксиэтилендиаминтриуксусной кислоты (ОЭДТА)* (V) позволяет определять РЗЭ прямым титрованием.



V

3.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

3.2.1. АЛЮМИНИЙ

Титрование алюминия в слабокислых растворах затрудняется тем, что весьма устойчивые акво- и оксикомплексы алюминия чрезвычайно медленно взаимодействуют с ЭДТА [791, 2305]. Нагревание раствора до кипения приводит, однако, к достаточному повышению скорости взаимодействия. При pH<3 образование гидроксокомплексов хотя и подавляется, но эффективная константа комплексообразования в этих условиях слишком мала для того, чтобы проводить титрование.

Флашка и Абдинг [665] установили, что *прямое титрование* кипящего уксуснокислого раствора алюминия можно провести при pH=3. В качестве *индикатора* используют *комплексы меди с ЭДТА и пиридилазонафтолом* (стр. 84). Фиолетовая окраска комплекса меди с пиридилазонафтолом в конечной точке титрования изменяется на желтую окраску свободного реагента.

Однако в большинстве случаев для определения алюминия рекомендуют *метод обратного титрования*. Можно использовать титрованные растворы свинца и цинка с индикатором *ксиленоловым оранжевым* [118]. Четко выраженная конечная точка титрования достигается также при обратном титровании раствором цинка с дитизоном в качестве индикатора [2305]. Статистическая оценка этого титриметрического метода была проведена Готшелком [791]. Стандартное отклонение, например, для полумикроопределения алюминия составляет 0,009 мл при использовании 0,01 М раствора титранта.

Определение Al с индикатором Cu — ЭДТА — ПАН [665]

Количество: 1—100 мг Al на 100 мл раствора.
pH определения: 3.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,001 М раствор.
Бромфеноловый голубой, 0,1%-ный водный раствор.
Cu — ЭДТА. Раствор, приготовленный смешиванием эквивалентных количеств 0,1 М растворов ЭДТА и соли Cu(II).
ПАН, насыщенный раствор в этаноле.

Раствор пробы подкисляют и затем устанавливают pH от 0 до 1, добавляя 25%-ный раствор аммиака. К раствору добавляют 1 каплю бромфенолового голубого и твердого ацетата аммония до появления серо-голубой окраски. Если теперь прибавить 5 мл ледяной уксусной кислоты, то pH раствора должно быть равно 3 (pH необходимо точно установить добавлением уксусной кислоты или раствора ацетата аммония). Затем до-

бавляют несколько капель раствора, содержащего медь и ЭДТА, и раствор пиридилазонафтола до появления интенсивной фиолетовой окраски. Нагревают до кипения и, не охлаждая, проводят титрование. Окраска индикатора изменяется на желтую уже до достижения конечной точки титрования, так как ЭДТА с пиридилазонафтолатом меди реагирует быстрее, чем с алюминием. Однако раствор вновь быстро приобретает голубую окраску, поэтому в конце титрования следует добавлять титрант по каплям. Конечная точка титрования достигается, когда желтая окраска раствора остается постоянной в течение 30 с. Для уверенности раствор кипятят еще 1 мин, причем часто его окраска приобретает красный оттенок, который исчезает при добавлении капли раствора ЭДТА. Ионы щелочноземельных металлов и магния не мешают определению; титан гидролизуется и выпадает в осадок и поэтому также не мешает определению. Марганец не мешает до концентрации 20 мг на 100 мл. Железо титруется вместе с алюминием.

Определение Al обратным титрованием раствором цинка с ксиленоловым оранжевым [118]

Количество: 10—100 мг Al на 100 мл раствора.
pH определения: 5—6.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
$ZnSO_4$, 0,1 М раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

К раствору пробы добавляют 50 мл 0,1 М раствора ЭДТА и 2 мл 1 н. HCl, нагревают до кипения и оставляют стоять на кипящей водяной бане на 10 мин. После охлаждения устанавливают раствором ацетата натрия pH=5,6. Затем добавляют 30—50 мг индикаторной смеси и титруют раствором сульфата цинка до изменения окраски с желтой на красную.

Определение Al обратным титрованием раствором цинка с дитизоном [2305]

Количество: 10—100 мг Al на 100 мл раствора.
pH определения: 4—6.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
$ZnSO_4$, 0,1 М раствор.
Дитизон, 0,025%-ный раствор в метаноле или этаноле, свежеприготовленный.

Раствор пробы обрабатывают так же, как и при титровании с ксиленоловым оранжевым. Полученный раствор с pH=4—6 разбавляют равным объемом метанола, добавляют 0,5 мл раствора дитизона и титруют избыток ЭДТА раствором сульфата цинка до изменения окраски от коричнево-фиолетовой до розово-красной.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ХРОМА ПРИ ПОМОЩИ ДЦТА

Трудность определения алюминия при помощи ЭДТА обусловлена прежде всего тем, что алюминий реагирует с ЭДТА очень медленно. Напротив, ДЦТА уже при комнатной температуре и в присутствии большого количества нейтральных солей мгновенно образует хелат; с хромом(III) ДЦТА взаимодействует лишь в кипящем растворе [1715]. Поэтому оба металла можно определить в одном и том же растворе методом обратного титрования избытка ДЦТА раствором $Pb(NO_3)_2$ с ксиленоловым оранжевым. Так как ДЦТА не окисляется хроматом, определение алюминия может быть выполнено в присутствии хрома(VI). Железо(III) титруется вместе с алюминием, однако при добавлении фторида аммония маскируется только алюминий.

Определение Al и Fe в присутствии Cr с ДЦТА [1715]

Количество: 1—40 мг Al и 2—60 мг Fe на 150—200 мл раствора, содержащего не более 25 мг Cr.
pH определения: 5—5,5.

Реактивы. *ДТЦА,* 0,05 М раствор.
$Pb(NO_3)_2$, 0,05 М раствор.
NH_4F, 1 М раствор.
Ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный раствор.

К аликвотной части кислого анализируемого раствора, содержащего алюминий и железо, добавляют избыток раствора ДЦТА. Затем добавляют уротропин до получения pH раствора 5—5,5, несколько капель раствора ксиленолового оранжевого и титруют раствором $Pb(NO_3)_2$ до изменения окраски от желтой до красно-фиолетовой. Использование ДЦТА позволяет одновременно определять алюминий и железо.
Для определения железа к аликвотной части пробы добавляют раствор NH_4F из расчета 0,5—0,8 мл на 1 мг Al. Спустя 5 мин приливают избыток раствора ДЦТА, устанавливают pH=5—5,5 и титруют раствором $Pb(NO_3)_2$. При высоком содержании солей, например при анализе раствора, содержащего 5 г $NaNO_3$ и 5 г NaCl, для полного маскирования алюминия необходимо нагревание до 50 °С.
Для определения хрома(III) к аликвотной части пробы добавляют избыток раствора ДЦТА, устанавливают pH=5—5,5 и после разбавления до 250 мл титруют раствором $Pb(NO_3)_2$ с ксиленоловым оранжевым до изменения окраски от желто-зеленой до фиолетовой. Затем приливают избыток ДЦТА, достаточный для связывания в комплекс всего хрома. Раствор кипятят 10 мин, разбавляют до 500—600 мл, если необходимо, устанавливают pH=5—5,5 и титруют еще раз раствором $Pb(NO_3)_2$ до изменения окраски от красно-оранжевой до сине-фиолетовой.

3.2.2. БАРИЙ И СТРОНЦИЙ

При прямом титровании бария и стронция с *эриохромом черным Т* конечную точку титрования, так же как и при титровании кальция (стр. 237), установить очень трудно. Поэтому при определении этих металлов рекомендуется использовать *обратное титрование* или *титрование по методу замещения* [222]. Однако даже при использовании этих методов изменение окраски в точке эквивалентности, особенно при определении бария, остается сравнительно нечетким. Такое поведение интересно с теоретической точки зрения, и отношение констант устойчивости комплексов металлов с индикатором и с ЭДТА было подробно исследовано [1332, 1925].

Гораздо более четкое изменение окраски в эквивалентной точке достигается при использовании других металлиндикаторов, таких, как *металлфталеин (фталеинпурпуровый)* [52], *кальцеин (флуорексон, флуоресцеинкомплексон)* [519, 587, 1128] или *тимолфталексон* [1122]. Достаточно большая разница в константах устойчивости комплексов Ba и Sr с ЭДТА обеспечивается только при титровании в щелочной области. Однако в этом случае существует опасность образования в процессе титрования $BaCO_3$ и $SrCO_3$, которые с ЭДТА взаимодействуют медленно. При обычном титровании, которое проводится с достаточной скоростью, это едва ли играет роль. Затруднение становится существенным, если для повышения четкости изменения окраски в конечной точке титрования к раствору добавляют большое количество спирта [52]. В этом случае рекомендуют использовать метод обратного титрования.

Определение Ba с кальцеином [519, 1127, 1128]

Количество: до 10 мг Ba.
pH определения: ~12.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,01 М раствор.
КОН, 5 н. раствор.
Смешанный индикатор. 0,2 г кальцеина и 0,12 г тимолового голубого растирают с 20 г KNO_3 (ч.д.а.).

К 100 мл нейтрального или слабокислого раствора пробы добавляют 3 мл 5 н. раствора КОН и смешанного индикатора на кончике микрошпателя. Раствор титруют до исчезновения желто-зеленой флуоресцирующей окраски и появления фиолетовой окраски.

Примечание. Ни в коем случае не следует вместо КОН использовать NaOH, так как высокая концентрация ионов Na^+ приводит к снижению флуоресценции раствора. Добавление тимолфталеина делает переход окраски еще более резким. Ca титруется вместе с Ba; Mg не мешает определению, если его концентрация не превышает 20 мг на 100 мл раствора. Cu, Fe^{III}, Zn, Cd, Ni, Co можно маскировать добавлением KCN, а Fe^{III} и Al — триэтаноламина. Mn^{II} можно перевести в комплекс трехвалентного марганца, который не мешает определению. Для окисления небольшого количества Mn^{II} достаточно кислорода воздуха, растворенного в воде. Если количество марганца превышает 5 мг, то для его окисления необходимо добавить H_2O_2 [1127]. Ag мешает определению.

Определение Ba обратным титрованием с фталеинпурпуровым [52]

Количество: 5—50 мг Sr, 7—70 мг Ba.
pH определения: 11.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,01 М раствор.
$BaCl_2$, 0,01 М раствор.
Смешанный индикатор. 0,1 г фталеинпурпурового и 0,5 г диаминового зеленого В (или нафтолового зеленого) растворяют в 1—2 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

К 100 мл нейтрального раствора пробы (кислые растворы нейтрализуют раствором NaOH) добавляют 0,3 мл смешанного индикатора и 5—10 мл 25%-ного раствора аммиака. Затем к раствору сразу же приливают раствор ЭДТА до резкого снижения интенсивности красной окраски. Если после того, как эквивалентная точка будет пройдена, раствор окрашивается в яркий красный цвет, устанавливают нужное значение pH раствора твердым NH_4Cl. Затем добавляют небольшой избыток ЭДТА и такое количество этанола, чтобы раствор содержал ~50% этанола; при этом окраска становится серо-зеленой (нафтоловый зеленый). Раствор титруют раствором $BaCl_2$ до появления красной окраски.

Примечание. Тяжелые металлы осаждаются или, если они образуют аммиакаты, маскируются добавлением KCN. Значение pH раствора должно оставаться равным 11. При pH=10,5 изменение окраски становится очень нечетким, а при более высоком pH раствор приобретает интенсивную красную окраску.

3.2.3. ВАНАДИЙ

Из всех хелатов, которые ванадий в различной степени окисления образует с ЭДТА, наибольший интерес для аналитической химии представляет комплекс иона VO^{2+} ($\lg K_{VOY^{2-}}=18{,}8$). Флашка и Абдин описали *метод прямого титрования.* Ванадий(V) восстанавливают при pH=4 аскорбиновой кислотой и титруют VO^{2+} раствором ЭДТА, используя в качестве индикатора систему *Cu—ПАН* [666] (см. также стр. 84). Метод можно применять для определения ванадия в сплавах вольфрама после маскирования вольфрама винной кислотой.

Можно также использовать *метод обратного титрования* избытка ЭДТА при pH=2—3 *раствором нитрата тория с ксиленоловым оранжевым* [1088].

3.2.4. ВИСМУТ

Образование весьма устойчивого комплекса висмута с ЭДТА ($\lg K=27{,}9$) позволяет проводить высокоселективное титрование висмута в кислых растворах. Вместе с висмутом титруется только несколько элементов, образующих с ЭДТА наиболее прочные комплексы, например Zr, Hf, Th, Fe, Hg. В то же время висмут можно титровать в присутствии свинца [1241], Zn, Cd, редкоземельных и других элементов.

Для прямого титрования при pH=1—3 в качестве индикаторов можно использовать *пирокатехиновый фиолетовый* [1319], *метилтимоловый голубой* [1123], *ПАР* [2321] и *ксиленоловый оранжевый* [1120]. Было проведено сравнительное исследование 10 индикаторов и установлено, что *ПАР* особенно удобен в этом случае [735]. Установ-

лено также, что при определении с ксиленоловым оранжевым имеет место постоянная ошибка (+0,16%), но ее можно легко учесть. Исследования Пршибила [1697] показали, что ксиленоловый оранжевый более чувствительный индикатор при определении висмута, чем пирокатехиновый фиолетовый.

При изменении pH раствора следует учитывать возможность образования продуктов гидролиза. При добавлении растворов едкого натра и аммиака уже в кислых растворах образуются поликатионы, которые диссоциируют только через несколько часов. Это приводит к нечеткому изменению окраски в конечной точке титрования. Напротив, использование 1 М растворов $NaHCO_3$ или ацетата натрия не приводит к каким-либо ошибкам при титровании [735]. Практически висмут можно выделить из смеси с любыми катионами, если экстрагировать *диэтилдитиокарбаминат висмута* в присутствии ЭДТА и KCN. Титрование проводят после разложения диэтилдитиокарбамината висмута азотной кислотой [736].

Определение Bi с ксиленоловым оранжевым [1120]

Количество: до 100 мг Bi на 100 мл раствора.
pH определения: 1—2.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

К азотнокислому раствору пробы добавляют $NaHCO_3$ или ацетат натрия до достижения концентрации кислоты 0,1—0,2 М. Затем к раствору добавляют индикатор на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА. В эквивалентной точке титрования окраска раствора изменяется с красной на лимонно-желтую.

Примечание. Определению мешают элементы, образующие очень устойчивые комплексы с ЭДТА, такие, как Fe^{III}, Hg^{II}, In, Zr, Hf, Th. Трехвалентное железо восстанавливают аскорбиновой кислотой. При этом устраняется также влияние Hg^{II}, если нагреть раствор и провести восстановление Hg^{II} до металла [428].
Определению мешают также большие количества хлоридов из-за образования BiOCl, фторидов, фосфатов и комплексообразующих кислот, таких, как винная, лимонная и щавелевая. Бром и иод необходимо предварительно удалить обработкой HNO_3.

Определение Bi с пирокатехиновым фиолетовым [1319, 2111]

Количество: до 50 мг Bi на 100 мл раствора
pH определения: 2—3.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор; для микротитрования используют 0,001 М раствор.
$NaHCO_3$, 1 М раствор.
Пирокатехиновый фиолетовый, 0,1%-ный раствор.

К азотнокислому раствору пробы добавляют 2—3 капли пирокатехинового фиолетового; при этом раствор должен стать темно-голубым. Если окраска становится фиолетовой, значит, раствор слишком кислый и необходимо добавить еще 1 М $NaHCO_3$ до тех пор, пока раствор не станет голубым. Затем проводят титрование раствором ЭДТА до изменения окраски на желтую. Непосредственно перед конечной точкой титрования раствор на некоторое время становится фиолетовым.

3.2.5. ЖЕЛЕЗО

Трехвалентное железо образует с ЭДТА комплекс, который относится к наиболее устойчивым комплексам ЭДТА ($pK=25{,}1$). Столь высокое значение константы устойчивости говорит о том, что титрование железа можно проводить в кислых растворах; при pH=2,5 $\lg \alpha_H = 11{,}9$ (стр. 214). Титрование возможно даже при pH=1; титрование при pH=3 неудобно из-за выделения гидроокиси железа.

В качестве индикаторов предложены *сульфосалициловая кислота* [657], *салициловая кислота, роданиды* [1264], *тайрон* [1913] и другие

реагенты. Для титрования при очень низких pH (1—1,5) удобно использовать *бензгидроксамовую кислоту* [24].

Хотя комплексонометрическое титрование железа благодаря тому, что оно может быть выполнено в кислых растворах, высокоселективно—комплексообразованию в этих условиях мешают только цирконий, торий, висмут, индий, таллий, скандий и ртуть, — этот метод определения не так часто используется по сравнению с комплексонометрическим определением других катионов. Это объясняется тем, что для определения железа давно известно большое число точных и относительно удобных объемных и фотометрических методов. Кроме того, при титровании железа ЭДТА с наиболее распространенными индикаторами из-за относительно низкой интенсивности окраски индикаторного комплекса ($\varepsilon \approx 10^3$) изменение окраски не очень резкое по сравнению с другими комплексонометрическими методами. Прежде всего использование сильно разбавленных растворов ЭДТА приводит к снижению четкости перехода окраски в точке эквивалентности. При более высокой концентрации железа определению мешает желтая окраска комплекса железа с ЭДТА, потому что титрование приводит к обесцвечиванию комплекса железа с индикатором. Концентрация, при которой получают удовлетворительные результаты, колеблется от 10 до 50 мг железа на 100 мл раствора. Комплекс железа образуется сравнительно медленно, поэтому рекомендуют проводить титрование при $\sim$60 °C.

Определение Fe с сульфосалициловой кислотой [657, 2322]

Количество: 20—70 мг Fe^{3+} на 100 мл раствора.
pH определения: 2,5.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
Сульфосалициловая кислота. 5 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 100 мл воды.
Ацетат аммония, 1 М раствор.

Кислый анализируемый раствор разбавляют до $\sim$100 мл, избыток кислоты нейтрализуют раствором NaOH и устанавливают pH=2,5 1 М раствором CH_3COONH_4. После добавления 1 мл раствора сульфосалициловой кислоты проводят титрование раствором ЭДТА до обесцвечивания красной окраски. Перед окончанием титрования добавляют еще несколько капель индикатора. Если в конце титрования раствор вновь становится красным, то титрование продолжают.

Примечание. В этих условиях железо(II) не взаимодействует с ЭДТА и его необходимо окислить перед титрованием нагреванием с азотной кислотой. Титрованию не мешают щелочноземельные металлы, цинк, марганец, кобальт, никель и медь. Для отделения мешающих элементов можно использовать экстракцию железа метилизобутилкетоном из сравнительно концентрированной соляной кислоты. После отделения водной фазы органическую фазу перемешивают с водой. При этом железо переходит в водную фазу, и, таким образом, оно может быть определено в отсутствие мешающих элементов. При использовании разбавленных растворов ЭДТА четкость изменения окраски раствора в конечной точке титрования снижается. Эту трудность можно избежать, если проводить титрование при повышенной температуре. При использовании ацетатных буферных растворов концентрация уксусной кислоты может быть только очень небольшой, так как в присутствии ацетатных комплексов железа трудно контролировать конечную точку титрования.
В качестве индикаторов можно использовать тайрон, роданиды, салициловую или бензгидроксамовую кислоты.

3.2.6. КАДМИЙ

Кадмий можно титровать в щелочных растворах с *эриохромом черным Т* [222, 657] и приблизительно при pH=6 — с *ксиленоловым оранжевым* [1125, 1126]. Изменение окраски в обоих случаях довольно четкое.

Химические свойства кадмия и цинка очень близки, поэтому оба элемента можно определить по одной методике. Однако, несмотря на это, хелатометрическое определение *кадмия в присутствии цинка* возможно, если титрование проводить с *диаминэтилгликольэфиртетрауксусной кислотой (ДГТА)* в аммиачном буферном растворе [670]. В этом случае кажущиеся константы устойчивости достаточно сильно различаются, чтобы можно было проводить фотометрическое титрование (стр. 229).

Возможно также *косвенное определение цинка в присутствии кадмия*, основанное на селективном маскировании и расчете содержания кадмия по разности: после совместного титрования цинка и кадмия при pH=6,1 к раствору добавляют большой избыток иодида калия (40 г на 100 мл) и титруют раствором цинка с ксиленоловым оранжевым выделившуюся ЭДТА [668].

Определение Cd с эриохромом черным Т [222, 657]

Количество: до 25 мг Cd на 100 мл раствора.
pH определения: 10.

Реактивы. *ЭДТА*, 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного аммиака в 1000 мл воды.

К слабокислому раствору пробы добавляют ~2 мл буферного раствора на каждые 100 мл анализируемого раствора и ~50 мг индикаторной смеси. Затем раствор титруют до изменения окраски с красной на голубую.
Примечание. Цинк титруется вместе с кадмием; щелочноземельные металлы, титан и алюминий можно маскировать добавлением фторидов [1692]. Концентрация аммиачного буферного раствора не должна быть слишком высокой, так как иначе конечная точка титрования становится нечеткой. Поэтому сильнокислые растворы предварительно необходимо нейтрализовать приблизительно до pH=3—4 раствором NaOH. При добавлении буферного раствора сначала выделяется осадок гидроокиси, который при дальнейшем добавлении буферного раствора должен раствориться.

Определение Cd с ксиленоловым оранжевым [1125, 1126]

Количество: до 100 мг Cd на 100 мл раствора.
pH определения: 6.

Реактивы. *ЭДТА*, 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

К слабокислому раствору пробы добавляют 50 мг индикаторной смеси и после добавления твердого уротропина до достижения pH=6 титруют раствором ЭДТА. В конечной точке титрования окраска раствора резко изменяется на желтую.

Примечание. Щелочноземельные металлы и магний не мешают определению.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cd С ДГТА В ПРИСУТСТВИИ Zn

Константы устойчивости комплексов кадмия и цинка с диаминоэтилгликольэфиртетрауксусной кислотой (ДГТА) различаются на 3,9 единицы в логарифмическом масштабе ($\lg K_{Cd-ДГТА}=16,7$: $\lg K_{Zn-ДГТА}=12,8$), в то время как константы устойчивости комплексов этих металлов с ЭДТА близки. Эта разница может быть еще увеличена, если титрование проводить в аммиачном буферном растворе, так как аммиакат цинка более устойчив по сравнению с комплексом кадмия. В этом случае эффективные константы устойчивости в логарифмическом масштабе различаются на 4,7 единицы. Это уже достаточно большая разница для проведения фотометрического титрования. Для определения конечной точки титрования к раствору добавляют соль меди(II), которая с ДГТА образует окрашенный комплекс; устойчивость этого комплекса средняя между устойчивостью соответствующих комплексов кадмия и цинка.

Фотометрическое титрование Cd с ДГТА в присутствии Zn [670]

Количество: до 1 мг Cd на 150 мл раствора, содержащего 500-кратный избыток цинка. pH определения: 10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 *М* раствор.
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.
Прибор по Флашка [677].

Анализируемый раствор пробы помещают в ячейку для титрования, добавляют 10 мл буферного раствора, 5 мл 0,1 *М* раствора $CuSO_4$ и разбавляют водой до 150 мл. Затем проводят титрование раствором ДГТА, измеряя поглощение раствора при 700—750 нм. Используя график зависимости поглощения раствора от объема титранта, определяют содержание кадмия по точке пересечения двух прямых отрезков кривой.

Примечание. Небольшое количество железа и алюминия можно маскировать винной кислотой. Многие другие ионы мешают титрованию, так как титруются вместе с кадмием (например, Pb и Ca) или потому, что влияют на подъем кривой (например, Ni). Смесь Pb, Zn, Cd и Cu можно определить как сумму, используя обычный прием маскирования KCN и демаскирование формальдегидом с последующим титрованием суммы всех катионов при pH=6 с ПАН в качестве индикатора.

3.2.7. КАЛЬЦИЙ

При титровании кальция ЭДТА с индикатором эриохромом черным Т изменение окраски в точке эквивалентности недостаточно четкое. Но если к анализируемому раствору предварительно добавить небольшое количество комплекса ЭДТА с магнием, то переход окраски в точке эквивалентности становится очень четким. Кальций образует более устойчивый комплекс по сравнению с магнием ($pK_{CaY}=10{,}6$; $pK_{MgY}=8{,}7$), и в растворе идет реакция

$$Ca^{2+} + MgY^{2-} \rightleftarrows CaY^{2-} + Mg^{2+}.$$

Конечная точка титрования фиксируется благодаря исчезновению окраски комплекса магния с индикатором и появлению окраски индикатора.

При титровании с эриохромом черным Т можно определять также *суммарную концентрацию кальция и магния.* Это имеет важное практическое значение, например, при определении жесткости воды, так как оба элемента во многих случаях встречаются вместе. Для раздельного определения чаще всего титруют кальций в сильнощелочных растворах в присутствии осажденной гидроокиси магния. В качестве индикатора можно использовать *калкон* [897] или *калконкарбоновую кислоту* [1600], для которых характерно очень четкое, легко контролируемое изменение окраски в точке эквивалентности. Даже при 12-кратном избытке магния при использовании калкона кальций можно определять с высокой точностью [159], причем адсорбции кальция на гидроокиси магния не наблюдается. Сопоставляя различные методы определения кальция и магния в смеси, Тихонов [2179] высказал предположение, что ошибки определения кальция обусловлены не столько соосаждением кальция с гидроокисью магния, сколько неудачным выбором индикатора. Этот автор получил удовлетворительные результаты при использовании *тимолфталексона* [2183]. Для определения кальция без осаждения магния до сих пор нет ни селективного маскирующего реагента на магний (предложенные для этой цели сахарная и винная кислоты частично также маскируют кальций), ни индикатора, при помощи которого можно было бы контролировать точку эквивалентности титрования кальция в присутствии магния. Правда, если вместо ЭДТА использовать другие комплексообразующие реагенты, константы устойчивости комплексов кальция и магния с которыми различаются в большей степени, чем в случае ЭДТА, то определение обоих металлов без осаждения становится возможным (стр. 240). Для определения небольшого

количества кальция удобно микротитрование с *кальцеином* в качестве индикатора [519, 1127, 1128], которое можно провести и в присутствии магния. Конечная точка титрования очень четко контролируется благодаря как изменению окраски, так и исчезновению желто-зеленой флуоресценции раствора.

Определение суммарной концентрации Ca и Mg с эриохромом черным Т* [222]

Количество: ~50 мг Ca на 100 мл раствора.
pH определения: 10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1—0,001 М раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного раствора NH_3 в 1000 мл воды.

К 100 мл нейтрального раствора пробы добавляют 2 мл буферного раствора, смеси эриохрома черного Т на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА. Окраска раствора в конечной точке титрования изменяется с красной на чисто голубую.

Примечание. В отсутствие магния для того, чтобы сделать переход окраски в точке эквивалентности более четким, к раствору приливают несколько миллилитров раствора комплекса магния с ЭДТА. Небольшое количество железа, марганца и титана можно маскировать триэтаноламином, а Cu, Zn, Cd и Ni — добавлением KCN.

Определение Ca с эриохромом черным Т

Количество: ~50 мг Ca на 100 мл раствора.
pH определения: 10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.
Mg — ЭДТА. Раствор комплекса готовят титрованием ~ 0,1 н. раствора какой-либо соли магния раствором ЭДТА с эриохромом черным Т или растворением продажной калиево-магниевой соли ЭДТА в воде.

Методика определения аналогична методу титрования кальция и магния и отличается только тем, что для большей четкости точки эквивалентности к раствору добавляют немного раствора комплекса с ЭДТА. Объем этого раствора произволен: количество магния должно составлять ~10% определяемого количества кальция.

Определение Ca с кальцеином [519, 1127, 1128]

Количество: до 5 мг на 100 мл раствора.
pH определения: >12.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,01 М раствор.
Индикатор. 0,2 г кальцеина и 0,12 г тимолфталеина растирают с 20 г KNO_3 (ч. д. а.).

К раствору пробы добавляют 1 н. раствор NaOH до четко щелочной реакции и затем ~20 мг индикаторной смеси. Титрование проводят до исчезновения желто-зеленой флуоресценции и одновременного появления фиолетовой окраски.

Примечание. Эта методика позволяет определять Ca в присутствии большого избытка Mg. Pb и Zn можно маскировать *2,3-димеркаптопропанолом,* а большое количество других тяжелых металлов — KCN. Для маскирования 1—5 мг Fe и Mn можно использовать триэтаноламин; Ba и Sr титруются вместе с Ca.

Определение Ca с калконом или калконкарбоновой кислотой [897, 1600]

Количество: до 50 мг Ca на 100 мл раствора.
pH определения: 12,5.
Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г калкона или калконкарбоновой кислоты растирают с 99 г Na_2SO_4 (ч. д. а.).
KOH, 25%-ный раствор.

* Титрование удобно использовать для определения жесткости воды.

Кислый раствор пробы нейтрализуют раствором КОН или NaOH, добавляют диэтиламин по 5—7 мл на каждые 100 мл раствора или 10 мл раствора КОН. После добавления индикатора сразу проводят титрование 0,01 или 0,1 М раствором ЭДТА (чтобы предотвратить осаждение $CaCO_3$) до изменения окраски раствора с красной на голубую.

Примечание. В присутствии Mg конечная точка титрования становится более четкой, поэтому при анализе чистых солей кальция рекомендуется к раствору добавлять немного соли магния. Выделение $Mg(OH)_2$ при подщелачивании проходит очень медленно и при энергичном перемешивании не мешает титрованию. Определению Ca не мешает Mg; Ba и Sr титруются вместе с Ca. Для маскирования Pb и Zn можно использовать 2,3-димеркаптопропанол, Zn, Ni, Co, Cu маскируются KCN, а 1—5 мг Fe^{3+} и Mn^{2+} — триэтаноламином.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ДГТА И ДЦТА [1722, 1723]

Метод основан на маскировании кальция ДГТА и прямом титровании магния ДЦТА с индикатором метилтимоловым голубым. Избыток ДГТА оттитровывают раствором хлорида кальция. Так как добавляется известное количество ДГТА, из результатов второго титрования вычисляют содержание кальция в растворе. Правда, избыток ДГТА не может быть слишком большим по отношению к кальцию, чтобы переход окраски в точке эквивалентности был четким. Поэтому сначала для приблизительной оценки содержания кальция обычным методом титруют кальций в щелочной среде после осаждения магния в виде $Mg(OH)_2$. Затем рассчитывают необходимое количество маскирующего реагента для кальция при точном титровании ДЦТА. Таким образом удается избежать недостатков обычного титриметрического метода определения Ca и Mg: сорбции Ca на осадке $Mg(OH)_2$ и снижения четкости изменения окраски раствора в конечной точке титрования из-за осаждения гидроокиси.

Определение Ca и Mg при помощи ДГТА и ДЦТА [1722, 1723]

Количество: не более 25—30 мг Mg, 50 мг Ca.
pH определения: 12—13 при титровании флуореконом.

Реактивы. *Индикатор.* 1 г флуорекона или метилтимолового голубого растирают со 100 г KNO_3 (ч. д. а.).
ДГТА, 0,05 М раствор.
ДЦТА, 0,05 М раствор.
$CaCl_2$, 0,05 М раствор.
Буферный раствор. 3 г NH_4NO_3 растворяют в 100 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.

К аликвотной части слабокислого раствора пробы, предназначенной для определения кальция, добавляют 1 н. раствор КОН до pH>12 и смесь флуореконa на кончике шпателя. Раствор титруют раствором ДГТА до исчезновения флуоресценции. Окраска изменяется с желтой на розовую.

К аликвотной части раствора, предназначенной для определения магния, добавляют такой объем ДГТА, который был использован для определения кальция, и еще 1—2 мл. Затем добавляют 20 мл буферного раствора, индикаторной смеси на кончике шпателя и медленно титруют магний раствором ДЦТА до изменения окраски раствора с голубой на серую.

Если раствор пробы содержит значительно больше магния (~5—10-кратный избыток по отношению к кальцию), то метод дает заниженные результаты при определении кальция. Точное содержание кальция в этом случае можно определить двумя методами. 1) После титрования магния избыток ДГТА оттитровывают раствором $CaCl_2$. Часть раствора ДГТА, которая оказалась не израсходованной на комплексообразование, вычитается из общего объема и таким образом определяют содержание кальция. 2) К аликвотной части раствора пробы добавляют избыток раствора ДЦТА, 10 мл 25%-ного раствора NH_3 и титруют раствором $CaCl_2$ с индикатором метилтимоловым голубым. При этом определяют суммарное содержание кальция и магния, вычитают содержание магния и по разности рассчитывают содержание кальция.

Примечание. Ca и Mg можно определить в присутствии Fe^{3+} (40 мг) и Al (30 мг), если кальций с флуореконом и Mg в присутствии триэтаноламина и ДГТА титровать

ДЦТА с метилтимоловым голубым. Для маскирования Cu, Zn, Cd и Sn можно использовать KCN и тиогликолевую кислоту, а для маскирования небольших количеств Co и Ni — KCN.

3.2.8. КОБАЛЬТ

Для титрования меди, никеля и кобальта в качестве *индикатора* удобно использовать *мурексид.* При выборе подходящих условий определения изменение окраски в точке эквивалентности с желтой на фиолетовую очень резкое. Однако существует опасность, особенно при титровании кобальта, разрушения комплекса титруемого металла с индикатором при высокой концентрации аммиака благодаря образованию очень устойчивого комплекса с аммиаком. Поэтому при нейтрализации раствора следует обращать внимание на то, чтобы к раствору добавлять возможно меньший избыток аммиака. Это приводит к низкой емкости буферного раствора и к тому, что при титровании может измениться pH раствора, что обнаруживается по появлению оранжевой окраски (в растворе, вероятно, образуется соединение $Co(H_4F)^+$, F — анион красителя, [1926]). После добавления нескольких капель раствора аммиака тотчас образуется желтый комплекс $Co(H_2F)^-$ и изменение окраски при титровании раствором ЭДТА становится четким.

В слабокислых и щелочных растворах кобальт можно титровать с *роданидом* в качестве индикатора [380, 2135]. Этот метод применяется для обратного титрования различных металлов растворами кобальта [1953].

Так же как медь и никель, кобальт можно маскировать цианидом калия. (О возможностях использования этой реакции см. в разделе, посвященном меди.) Тиомочевина удобна для маскирования меди [335]. Кобальт(III) в слабокислых растворах образует очень устойчивый *красный комплекс с ЭДТА* ($\lg K_{CoY}=40{,}7$).

В щелочных растворах образуется *голубой комплекс,* который не взаимодействует с цианидом калия. На этом основан *метод обратного титрования,* при использовании которого избыток ЭДТА титруют раствором магния с эриохромом черным Т в качестве индикатора. Никель, цинк, медь и кадмий маскируются цианидом [1694].

Определение Co с мурексидом [657]

Количество: 25 мг Co на 100 мл раствора.
pH определения: ~8.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Мурексид, насыщенный водный раствор, свежеприготовленный.
NH_4Cl, 2 М раствор.
Аммиак, 25%-ный раствор.

К кислому раствору пробы добавляют раствор NaOH до нейтральной реакции по метиловому красному (если этот индикатор добавлять в небольшом количестве, то он не мешает последующему титрованию) и по 3 капли 2 М раствора хлорида аммония и 25%-ного раствора аммиака. При добавлении нескольких капель мурексида раствор приобретает желто-оранжевую окраску. При значительном изменении pH в процессе титрования, что может иметь место при высокой концентрации кобальта, изменение окраски индикатора наблюдается до достижения точки эквивалентности. В этом случае к раствору добавляют 1 каплю раствора аммиака и вновь титруют ставший желтым раствор до появления фиолетовой окраски.

Примечание. Тяжелые металлы мешают определению. Большое количество аммиака мешает из-за разложения комплекса металла с индикатором.

3.2.9. МАГНИЙ

Титрование магния с *эриохромом черным Т* относится к одному из первых методов определения с ЭДТА и было описано Бидерманом и Шварценбахом в 1948 г. [222, 1913]. Конечная точка титрования опре-

деляется очень четко. Реакция идет сравнительно медленно, так что титрование следует проводить не слишком быстро или растворы должны быть немного нагреты. Комплекс магния относится к наиболее слабым комплексам ЭДТА, поэтому определению мешают многие ионы. Правда, большинство ионов из-за того, что определение проводят в щелочной среде, находится в очень небольших количествах. Тяжелые металлы, однако, мешают, даже если они присутствуют в небольших количествах, из-за блокирования индикатора. В этом случае к раствору необходимо добавить KCN для маскирования меди, никеля, кобальта и железа. Щелочноземельные металлы титруются вместе с магнием. Это имеет практическое значение при определении *кальция* и *магния* (см. раздел, посвященный кальцию). Подробное исследование Льюиса и Мельника [1222] показало, что в присутствии кальция удовлетворительные результаты получают при определении суммарного содержания обоих металлов.

Другие индикаторы до сих пор используют сравнительно редко. Некоторое значение имеет *калмагит* [1228], так как раствор этого индикатора более устойчив по сравнению с раствором эриохрома черного Т.

Определение Mg с эриохромом черным Т [222, 657, 1913]

Количество: до 50 мг Mg на 100 мл раствора.
pH определения: 10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.

Кислый раствор пробы нейтрализуют NaOH и добавляют буферный раствор из расчета 2 мл раствора на 100 мл. После добавления смеси индикатора на кончике шпателя раствор нагревают до 40 °С и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски с красной на чисто голубую.

Примечание. Щелочноземельные металлы титруются вместе с магнием. Добавление KCN устраняет влияние меди, никеля, кобальта, железа и некоторых других металлов. Триэтаноламин можно использовать для маскирования железа, марганца и ~5 мг алюминия.

3.2.10. МАРГАНЕЦ

Марганец можно титровать раствором ЭДТА с *эриохромом черным Т* при pH = 10. Изменение окраски в конечной точке титрования четкое; однако следует принимать меры предосторожности для предотвращения окисления и гидролиза. В качестве восстановителя можно использовать аскорбиновую кислоту и гидроксиламин. При высокой концентрации марганца для предотвращения осаждения гидроокиси к раствору добавляют винную кислоту [662, 667] или, что лучше, триэтаноламин [1692]. При использовании тартратов титрование следует проводить при 60 °С.

Вместо эриохрома черного Т в качестве индикатора можно использовать *пирокатехиновый фиолетовый*. Условия работы при этом не изменяются [1318].

Пршибил и Копаница [1704] показали, что при использовании *тимолфталексона* или *триэтаноламина* марганец можно титровать в присутствии большого количества железа и алюминия. На этом основано определение марганца в ферромарганце.

Определение Mn с эриохромом черным Т [1692]

Количество: до ~30 мг Mn на 100 мл раствора.
pH определения: 10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.
Триэтаноламинхлорид, 25%-ный раствор.

К кислому раствору пробы добавляют 10—15 мл раствора триэтаноламина хлорида и аскорбиновой кислоты на кончике шпателя, нейтрализуют NaOH и устанавливают буферным раствором pH=10. Затем прибавляют смесь индикатора на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски с красной на голубую.

Примечание. Определению мешают другие двухвалентные металлы, так же как и большое количество железа, поэтому необходимо предварительное отделение марганца. Небольшое количество железа и алюминия (до 5 мг) можно маскировать триэтаноламином.

3.2.11. МЕДЬ

При титровании меди растворами ЭДТА в качестве *индикатора* обычно используют *мурексид* [657, 1913]. Так же как и при определении кобальта (стр. 240), концентрация аммиака не должна быть слишком высокой — в противном случае разрушается индикаторный комплекс меди. Наиболее резкое изменение окраски раствора в точке эквивалентности наблюдается при титровании при pH=7—8. Поэтому для предварительной обработки раствора нужно использовать ровно столько аммиака, сколько необходимо для растворения гидроокиси металла. Введение дополнительного pH-индикатора всегда необходимо в том случае, когда раствор содержит очень небольшое количество меди и осадок гидроокиси меди можно не заметить.

Для титрования меди можно использовать также ряд других индикаторов, например *хромазурол S* [2163] и *пирокатехиновый фиолетовый* [2110]. Интересно *титрование в слабокислых растворах,* так как в этом случае достигается более высокая селективность и не мешают ионы щелочноземельных металлов. Очень резкое изменение окраски происходит при pH=5 и применении *азокрасителей — пиридилазонафтола (ПАН)* [418] и *пиридилазорезорцина (ПАР)* [2321, 2323] в качестве индикаторов. Реакции обоих индикаторов с металлами аналогичны, но лучше использовать ПАР из-за более высокой растворимости.

Определение меди не очень селективно. Только при титровании в слабокислых растворах (например, при использовании ПАР) удается избежать влияния некоторых мешающих металлов. Все металлы, которые образуют комплексы, характеризующиеся $pK<11$, не мешают определению.

При определении меди в присутствии других металлов находят широкое применение маскирующие реагенты. *В присутствии цинка* сначала определяют суммарное содержание цинка и меди в слабокислых растворах с индикатором ПАР по методике, аналогичной определению меди. К другой части раствора добавляют цианид калия и при pH=10 [660, 675] (см. методику определения цинка в присутствии железа) титруют цинк с индикатором эриохромом черным Т.

Аналогичный подход можно использовать и *для определения меди в присутствии свинца.* Суммарное содержание обоих металлов определяют с *мурексидом* в качестве индикатора. В другой части раствора пробы медь маскируют цианидом калия и свинец титруют при pH=10 в присутствии тартрата с *эриохромом черным Т* [658].

Широкие возможности для маскирования при анализе медьсодержащих смесей [1717] открывает использование *тиогликолевой кислоты* [1713].

Определение Cu с мурексидом [657, 1913]

Количество: до 20 мг Cu на 100 мл раствора.
pH определения: 7—8.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,01 М раствор.
Мурексид, насыщенный водный раствор, свежеприготовленный.
Аммиак, 1 М раствор.
NH_4Cl, 1 М раствор.

К слабокислому раствору пробы добавляют раствор аммиака приблизительно до pH=8. Затем прибавляют ~10 мл раствора хлорида аммония и раствор мурексида и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора с желтой на фиолетовую.

Примечание. В присутствии других металлов микротитрование проводить нельзя. Не следует добавлять к анализируемому раствору большое количество аммиака, так как конечная точка титрования становится менее четкой.

Определение Cu при помощи ЭДТА с индикатором ПАР [2321, 2323]

Количество: до 50 мг Cu на 100 мл раствора.
pH определения: 4—5.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
ПАР, 0,1%-ный водный раствор.

К слабокислому или нейтральному раствору пробы добавляют 0,5 мл 25%-ного раствора HCl, 2 г ацетата аммония и 0,5 мл раствора ПАР. Затем титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора от желто-красной через фиолетовую к зеленой. В конце титрования раствор ЭДТА необходимо добавлять медленно.

Примечание. Определению меди не мешают магний и щелочноземельные металлы.

3.2.12. МОЛИБДЕН

Молибден принадлежит к тем немногим металлам, которые образуют с ЭДТА комплексы с молярным отношением металл: ЭДТА=2 : 1. Для определения молибдена рекомендуют устойчивый *комплекс молибдена(V)* [1208, 1210]. Молибден(VI) восстанавливают гидразином и раствором меди титруют избыток ЭДТА.

Определение Mo обратным титрованием раствором сульфата меди с ПАН [1208, 1209]

Количество: ~5—10 мг Mo.
pH определения: 4.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,05 М раствор.
$CuSO_4$, 0,05 М раствор.
ПАН, насыщенный раствор в этаноле.

Раствор пробы нейтрализуют и добавляют избыток ЭДТА, 5 г винной кислоты, 2—5 г гидразинсульфата и 2 мл серной кислоты, нагревают и кипятят в течение 5 мин. Затем приливают 25%-ный раствор аммиака до достижения pH=4 и этанол до его концентрации 30%, а также 0,5 мл раствора ПАН. После этого титруют горячим раствором $CuSO_4$ до появления фиолетовой окраски и затем тщательно титруют раствором ЭДТА до чисто желтой окраски раствора.

3.2.13. МЫШЬЯК

Арсенат, так же как и фосфаты (стр. 253), определяют *косвенным методом.* Из аммиачного раствора мышьяк(V) осаждают раствором соли магния, например $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6H_2O$. Затем можно комплексонометрически определить или избыток магния в фильтрате [1385], или содержание магния в осадке [1323].

Косвенное определение As после осаждения в виде $Mg(NH_4)AsO_4 \cdot 6H_2O$ [1385]

Количество: до 100 мг As(V) на 100 мл раствора.
pH определения: 10—11.

Реактивы. *$MgSO_4$*, 0,1 *М* раствор.
ЭДТА, 0,1 *М* раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).

К раствору пробы добавляют 1 г NH_4Cl, 5 мл 25%-ного раствора аммиака, 25 мл раствора $MgSO_4$ и разбавляют водой до 100 мл. Раствор оставляют стоять на 15 мин, несколько раз энергично перемешивая. После отстаивания осадка раствор фильтруют, первые 10—20 мл раствора фильтрата отбрасывают и затем отбирают 50 мл для титрования. В качестве индикатора можно использовать буферные таблетки с индикатором фирмы «Merck» или смесь, содержащую эриохром черный Т. При титровании раствором ЭДТА в первом случае окраска раствора изменяется с красной на зеленую, а во втором — с винно-красной на голубую.

Примечание. Мышьяк(V) должен находиться в виде арсената. Трехвалентный мышьяк необходимо окислить перекисью водорода, избыток перекиси разрушается при кипячении аммиачного раствора.

3.2.14. НАТРИЙ

Косвенное определение натрия возможно благодаря его осаждению в виде $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ [119] и последующему комплексонометрическому определению *цинка* в осадке [657, 1943]. Уран(VI) образует с ЭДТА очень слабый комплекс, который не мешает титрованию. Осаждение диураната аммония в аммиачных растворах предотвращается добавлением карбоната аммония и образованием растворимого карбонатного комплекса урана(VI).

Косвенное определение Na [657]

Количество: до 25 мг Na на 100—150 мл раствора (возможно микротитрование).
pH определение: 7—10.

Реактивы. *ЭДТА*, 0,1 или 0,01 *М* раствор.
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют до 1000 мл водой.
$(NH_4)_2CO_3$, 10%-ный раствор, свежеприготовленный.
Промывной раствор. Уксусная кислота, насыщенная натрийцинкуранилацетатом.
Уранилацетат цинка. 10 г уранилацетата растворяют в 2 г ледяной уксусной кислоты при нагревании и разбавляют водой до 50 мл. 30 г ацетата цинка (ч. д. а.) и 1 г ледяной уксусной кислоты растворяют также в 50 мл дистиллированной воды. Полученные растворы объединяют, добавляют к раствору хлорида натрия, оставляют стоять на 24 ч и отфильтровывают осадок.

К нейтральному или слабокислому раствору пробы добавляют столько раствора уранилацетата цинка, чтобы на 1 мг натрия приходилось 2—3 мл раствора реагента. Раствор охлаждают льдом и оставляют стоять на 12 ч. Затем осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр с пористым дном и промывают три раза промывным раствором. Осадок растворяют на фильтре в 20 мл горячей 1 н. соляной кислоте и промывают фильтр водой до общего объема 100 мл. Затем нейтрализуют раствором карбоната аммония и прибавляют еще немного карбоната аммония. После добавления 2 мл буферного раствора и индикаторной смеси на кончике шпателя проводят титрование раствором ЭДТА до изменения окраски раствора от красной через желто-красную до зелено-голубой.

Примечание. Натрий можно определять в присутствии NH_4^+, Mg, Ca и Ba. Калий мешает, если его концентрация выше 50 мг на 1 мл раствора пробы. Li, Sr, органические кислоты, такие, как щавелевая, и фосфаты мешают осаждению, так же как и сульфаты, в присутствии калия [119].

3.2.15. НИКЕЛЬ

Никель, так же как кобальт и медь, можно определить *прямым методом с мурексидом в качестве индикатора* [1913]. При титровании растворов с pH>7 изменение окраски в точке эквивалентности доволь-

но четкое, однако, как следует из рис. 11, наиболее четкое изменение окраски происходит только в сильнощелочных растворах. Вблизи точки эквивалентности не следует проводить титрование слишком быстро, так как скорость реакции не очень большая. В то время как аналогичное определение кобальта и меди нельзя проводить при высокой концентрации аммиака, никель можно определять в присутствии большого количества аммиака.

При титровании в кислой среде определению никеля не мешают щелочноземельные металлы. Вебер [2323] показал, что никель можно титровать в ацетатном буферном растворе с pH=5 при 90 °С с *индикатором ПАР*.

Известны многочисленные методы *обратного титрования,* в том числе и в кислых растворах. Преимущество этих методов состоит в том, что на титрование не влияет низкая скорость образования комплекса никеля. Для титрования чаще всего используют стандартные растворы цинка или свинца. В то время как Вебер [2321, 2323] рекомендует проводить титрование при pH=5—6 с индикатором *ПАР,* Пршибил [1699] отдает предпочтение титрованию при pH=5—5,5 с *ксиленоловым оранжевым* и маскированием железа и алюминия фторидом [1721], а меди — тиомочевиной [335, 1718].

Определению никеля в присутствии кобальта посвящено большое число работ [1699], однако до сих пор эта проблема, во всяком случае при произвольном соотношении концентраций, не решена. Чаще всего используют образование инертного комплекса кобальта(III). Однако этот комплекс интенсивно окрашен, что является недостатком такого подхода. Поэтому имеет значение предложение Пршибила и Весели [1723], которые переводили кобальт в слабоокрашенный комплекс $Co(CN)_6^{3-}$. Затем образующийся тетрацианоникелевый комплекс разрушают добавлением нитрата серебра и титруют освобождающийся никель. Инертность комплекса никеля при низких температурах может быть использована для определения никеля в присутствии Co, Cu, Cd, Zn, Pb и других металлов [674].

Определение Ni с мурексидом [657, 1913]

Количество: до 15 мг на 100 мл раствора (возможно микротитрование).
pH определения: 10—12.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,01 М раствор.
Мурексид, насыщенный раствор, свежеприготовленный.
Метиловый красный, раствор.
NH_4Cl, 1 М раствор.

Кислый раствор пробы нейтрализуют раствором NaOH или аммиака по метиловому красному (небольшое количество этого индикатора не мешает последующему определению никеля). К раствору добавляют 5 мл раствора хлористого аммония, раствор индикатора и концентрированный раствор аммиака до появления желтой окраски. Сначала раствор приобретает оранжевую окраску и только затем — желтую. Далее раствор нагревают до ~40 °С и титруют 0,01 М раствором ЭДТА до резкого изменения окраски с желтой на фиолетово-голубую. Если при титровании окраска изменится на оранжевую, то добавляют несколько капель раствора аммиака и продолжают титрование. Непосредственно перед конечной точкой титрования из-за низкой скорости образования комплекса никеля титрование проводят медленно.

Примечание. Определению мешают даже небольшие количества Cd, Co и Zn. Для маскирования Hg можно использовать иодистый калий, щелочноземельные металлы, а редкоземельные элементы можно маскировать фторидом. Мешающее влияние Fe(III), Al и небольшого количества марганца можно устранить добавлением триэтаноламина.

3.2.16. ОЛОВО

Константы устойчивости комплексов двух- и четырехвалентного олова с *ЭДТА* до сих пор не известны. Смит [2015] исследовал полярографическим методом комплекс олова(II) с ЭДТА и определил константу

устойчивости комплекса ($\lg K = 22{,}1$), Лэнгер и Богуцкий [1205] поставили под сомнение правильность этих результатов. Эти исследователи считают, что не была исключена возможность окисления и гидролиза олова (см. также замечание в работе [2016]). Однако из поведения олова(II) и олова(IV) при титровании можно сделать вывод, что оба комплекса очень устойчивы. При титровании железа в присутствии олова(IV) с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора титруется только железо(III) [2255], следовательно, комплекс олова(IV) менее устойчив, чем комплекс железа(III).

Прямое титрование олова(II) описано Дубским, который титровал олово(II) с индикатором *метилтимоловым голубым* при pH=5—6. Олово(IV) необходимо маскировать добавлением к раствору фторидов и винной кислоты [537]. Для определения характерна отрицательная ошибка, и, кроме того, нельзя добавлять слишком много маскирующих реагентов, так как изменение окраски в эквивалентной точке становится нечетким. Юрст [1032] использовал в качестве индикатора систему *Cu — ПАН* при pH=1,8—2,2 при прямом титровании олова(IV) в горячих растворах.

Предложено несколько вариантов метода *обратного титрования*. Киннунен и Веннерштранд [1088, 1575] проводили титрование стандартным *раствором тория* при pH=2—2,5 с индикатором *ксиленоловым оранжевым*. Янковский [992] использовал *раствор ацетата цинка* и индикатор *пирокатехиновый фиолетовый*. При этом необходимо титровать нагретый раствор (70—80 °C); по данным этого автора, переход окраски не очень четкий. Предложено использовать также стандартные растворы *ацетата цинка с индикаторной системой диметилнафтидин — $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$* [1834] и *сульфата цинка с ксиленоловым оранжевым* [2255]. Последний метод очень прост; в конечной точке титрования окраска меняется очень резко, и метод пригоден для определения олова в обеих степенях окисления. Можно титровать также смесь Sn(II) и Sn(IV). В данном случае проблема окисления не играет какой-либо роли, так как и Sn(II), и Sn(IV) в условиях титрования образуют устойчивые комплексы состава 1 : 1.

Растворы олова легко гидролизуются, и уже при pH=1,5 после их долгого хранения образуются продукты гидролиза [1613], поэтому методика установления pH имеет большое значение. На эту трудность указывали многие авторы [992, 1088]. Флашка и Волфрем [678] предложили проводить нейтрализацию раствора пробы в гомогенном растворе. Трудности, связанные с выделением гидроокиси, удается избежать, если раствор нейтрализовать 3 М раствором CH_3COONH_4 после добавления ЭДТА [2255].

Определение Sn обратным титрованием раствором сульфата цинка с ксиленоловым оранжевым [2255]

Количество: 10—100 мг Sn на 100 мл раствора.
pH определения: 4—5.

Реактивы. *ЭДТА*, 0,1 М раствор.
$ZnSO_4$, 0,1 М раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).
NH_4CH_3COO, 3 М раствор.
Бромфеноловый голубой, 0,1%-ный раствор в 20%-ном этаноле.

К раствору пробы в ~0,5 М соляной кислоты приливают 2—5-кратный молярный избыток раствора ЭДТА. Затем добавляют 3 капли раствора бромфенолового голубого и раствор CH_3COONH_4 до тех пор, пока окраска не станет голубой, и еще 5 мл избытка. После добавления индикатора титруют раствором сульфата цинка до резкого изменения окраски раствора с желто-зеленой на красную.

Примечание. Магний и щелочноземельные металлы не мешают определению. Фториды маскируют Sn(II) и Sn(IV). Количество добавленного буферного раствора не должно превышать 10—15 мл, так как в противном случае переход окраски в конечной точке титрования становится менее резким. Если раствор пробы содержит большое количество кислоты, необходимо проводить предварительную нейтрализацию. Для этого к раствору сначала добавляют 5 мл раствора CH_3COONH_4 и затем по каплям раствор NaOH до появления голубой окраски индикатора.

3.2.17. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ. ПАЛЛАДИЙ

Использованию *ЭДТА* для определения платиновых металлов посвящено мало работ; в основном проводилось титрование растворов солей *палладия*. Однако существуют комплексы ЭДТА с другими платиновыми металлами, по крайней мере с Ru, Rh, Ir, Pt [1272, 1273].

Для палладия не подобран металлиндикатор, поэтому разработаны *косвенные методы определения* [661] и *методы, основанные на обратном титровании* [1075, 1085].

Определению палладия не мешают другие платиновые металлы, если применять метод обратного титрования при pH=3, титруя *избыток ЭДТА раствором нитрата тория с ксиленоловым оранжевым* [1085].

Определение Pd обратным титрованием раствором нитрата тория с ксиленоловым оранжевым [1085]

Количество: до 50 мг Pd на 100 мл раствора.
pH определения: 3.

Реактивы. *ЭДТА*, 0,1 М раствор.
$Th(NO_3)_4$, 0,1 М раствор.
Индикатор: 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

К кислому раствору пробы добавляют 10 мл раствора ЭДТА и сразу же после этого — ацетат аммония до тех пор, пока pH раствора не будет равно ~3. Затем к раствору добавляют индикатор на кончике шпателя и титруют раствором нитрата тория до перехода окраски с желтой на красную.

Примечание. Определению палладия не мешают другие платиновые металлы.

3.2.18. РТУТЬ

В растворе для титрования ртуть должна находиться в двухвалентном состоянии, так как комплекс с *ЭДТА* образует только ртуть(II). Соединения ртути(I) взаимодействуют с ЭДТА с одновременным диспропорционированием [1690]: $Hg_2^{2+} + H_2Y^{2-} = Hg + HgY^{2-} + 2H^+$.

Поскольку в течение длительного времени не были известны металлиндикаторы на ртуть, методы определения ртути демонстрируют широкие возможности индикации конечной точки титрования при определении элементов, для которых нет цветных реакций. *Методы обратного титрования* избытка ЭДТА растворами магния и цинка с эриохромом черным Т были разработаны в 1948 г. [222]. *Титрование по методу замещения* с использованием раствора комплекса магния с ЭДТА [657] можно проводить с *потенциометрическим контролем конечной точки титрования* [1072]. Для контроля конечной точки титрования можно использовать также систему Cu—ПАН.

Однако после введения в практику комплексонометрического анализа с применением *ксиленолового оранжевого* [1120] и других родственных ему соединений [1119], которые взаимодействуют с ртутью, появилась возможность *прямого титрования* ртути, сопровождающегося очень резким изменением окраски в конечной точке [1705, 1706].

Интересная возможность повышения селективности определения ртути основана на том, что ртуть образует с иодид-ионом более устойчи-

вый комплекс, чем с ЭДТА [222, 2213]. Сначала ртуть титруют вместе с другими присутствующими в растворе элементами, используя эриохром черный Т или мурексид в качестве индикатора. Затем к раствору добавляют иодид калия; при этом вытесняется ЭДТА в количестве, эквивалентном количеству ртути, и ЭДТА титруют раствором соли цинка или меди.

Определение Hg титрованием по методу замещения с эриохромом черным Т [657]

Количество: до 50 мг Hg на 100 мл раствора.
pH определения: 10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
Комплекс магния с ЭДТА, 0,1 М раствор. 0,1 М раствор ЭДТА титруют раствором сульфата магния с эриохромом черным Т или растворяют комплекс магния с ЭДТА.
Индикатор. 0,2 г эриохрома черного Т растворяют в смеси 15 мл триэтаноламина и 5 мл абсолютного этанола. Раствор устойчив в течение нескольких дней.
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.

К раствору пробы добавляют 5 мл раствора комплекса магния с ЭДТА и устанавливают pH=3—4 по метиловому красному. Затем к раствору добавляют 2 мл буферного раствора, несколько капель раствора индикатора, нагревают до 40 °С и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски с красной на голубую.

Примечание. Определению мешают иодиды и цианиды. В присутствии других металлов, которые в этих условиях также титруются, к раствору после окончания титрования добавляют 1—2 г KI; в результате образуется комплекс HgI_4^{2-}. Освободившуюся ЭДТА титруют раствором соли магния.

Определение Hg с ксиленоловым оранжевым [1705, 1706]

Количество: до 300 мг Hg^{2+} на 100 мл раствора.
pH определения: ~6.
Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М или более разбавленный раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).
Уротропин, 20%-ный раствор.

К кислому раствору пробы добавляют индикаторную смесь на кончике шпателя и раствор уротропина до появления красно-фиолетовой окраски раствора. Затем титруют раствором ЭДТА до появления желтой окраски раствора.

Примечание. Ртуть можно титровать, если она находится в растворе в виде Hg^{2+}. Ионы Hg_2^{2+} перед титрованием необходимо окислить азотной кислотой. Галогениды, кроме фторид-иона, и цианиды мешают определению, однако небольшое количество хлорид-ионов (ртуть в растворе находится в виде $HgCl_2$) определению не мешает. Большое количество галогенид-ионов осаждается 2%-ным раствором $AgNO_3$. Осадок и избыток ионов серебра не мешают, если титрование проводить сразу же после осаждения, так как в противном случае галогенид серебра сенсибилизируется индикатором. Щелочноземельные металлы не мешают определению. Al можно маскировать фторидом.

3.2.19. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (РЗЭ)

Церий можно определить *методом обратного титрования* после восстановления церия(IV) сернистой кислотой. Для титрования избытка ЭДТА предложено использовать растворы солей меди [410] и цинка [663, 1385].

Прямое титрование РЗЭ можно проводить в кислых растворах с индикаторами *бромпирогаллоловым красным, арсеназо и ксиленоловым оранжевым.* Первое исследование титрования с ксиленоловым оранжевым было выполнено Корблем, Пршибилом и Эмром [1120, 1124], которые установили, что *лантан* можно титровать раствором ЭДТА в ацетатном буферном растворе с pH=5 и *скандий* — в растворах с pH=3,5. Киннунен и Веннерштранд [1088] рекомендуют проводить титрование РЗЭ и иттрия при pH=4,5—6 и скандия при pH=3—4 с использованием уротропинового буферного раствора.

Лиль и Раман [1266, 1267] сравнили различные методы прямого титрования РЗЭ. Эти авторы пришли к выводу, что лучшим индикатором для определения РЗЭ является ксиленоловый оранжевый. Оптимальные условия определения достигаются при использовании ацетатных буферных растворов с pH=5,8—6,4. Исследования проводили с церием, иттрием и иттербием как представителями группы РЗЭ.

Определение РЗЭ с ксиленоловым оранжевым [1266]

Количество: ~100 мг РЗЭ на 100 мл раствора.
pH определения: 5,8—6,4.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).
Буферный раствор готовят из 0,2 М растворов уксусной кислоты и ацетата натрия (pH=6).

К кислому раствору пробы добавляют 1 каплю раствора тимолового голубого и раствор аммиака до появления желтой окраски. Затем добавляют буферный раствор, ~50 мг индикаторной смеси и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора с красной на желтую.

Примечание. Определению мешают ацетат-ион при концентрации, большей 1 М, оксалаты (определение РЗЭ в присутствии оксалатов см. в работе Лиля и Рамана [1267]) и тяжелые металлы, особенно торий. Определению не мешают щелочноземельные металлы и магний.

Определение Ce обратным титрованием раствором сульфата цинка с индикатором ПАН [1385]

Количество: до 50 мг Ce.
pH определения: слабощелочной раствор.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
$ZnSO_4$, 0,1 М раствор.
ПАН, 0,1%-ный раствор в этаноле.

К кислому раствору пробы добавляют 5 мл сернистой кислоты и нагревают на водяной бане до обесцвечивания раствора. Затем приливают 5 мл раствора ЭДТА, нейтрализуют аммиаком, добавляют еще 2 мл 25%-ного раствора аммиака, 0,5 мл раствора ПАН и титруют избыток ЭДТА раствором сульфата цинка до изменения окраски раствора с желто-красной на фиолетовую.

3.2.20. СВИНЕЦ

Лучший комплексонометрический метод определения свинца — титрование свинца в слабокислых растворах, содержащих уротропин с индикатором *ксиленоловым оранжевым* [1120, 1121]. Этот метод отличается четким переходом окраски от красной к желтой и более высокой селективностью по сравнению с другими методами определения, особенно с титрованием в щелочной области и *эриохромом черным Т* в качестве индикатора. Тем не менее определение в щелочной области с *эриохромом черным Т* имеет определенное значение, так как в этих условиях можно использовать KCN для маскирования меди, никеля и кобальта. Свинец можно отделить от большинства элементов осаждением в виде $PbSO_4$. Осадок растворяют в ЭДТА и содержание свинца определяют обратным титрованием избытка ЭДТА титрованным раствором свинца [1048].

Определение Pb с ксиленоловым оранжевым [1120, 1121]

Количество: до 0,2 г Pb на 100 мл раствора.
pH определения: 5—6.
Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

К слабокислому раствору пробы с pH = 2—3 добавляют ~ 50 мг индикатора. Затем к раствору добавляют твердый уротропин до появления красной окраски (pH = =5,5) и титруют 0,1 или 0,01 М раствором ЭДТА до появления чистой желтой окраски раствора.

Примечание. Если pH раствора в конце титрования снижается (например, при титровании растворов с высоким содержанием свинца), необходимо добавить твердый уротропин. Щелочноземельные металлы не мешают титрованию.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В СУЛЬФАТЕ СВИНЦА МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ [1048]

Осадок сульфата свинца после его осаждения стандартным методом растворяют в избытке ЭДТА. $PbSO_4$ хорошо растворяется в ЭДТА, поэтому требуется только небольшой избыток. После нейтрализации и добавления к раствору уротропина проводят титрование раствором сульфата свинца [1048].

Определение Pb с эриохромом черным Т [673]

Количество: до 50 мг Pb на 100 мл раствора.
pH определения: 10—11.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl и 570 мл 25%-ного раствора аммиака растворяют в 1000 мл 1 М раствора винокислого калия и натрия.

К кислому раствору пробы приливают 5 мл винокислого раствора и нейтрализуют NaOH. После этого к раствору добавляют 2 мл буферного раствора, если необходимо — твердого KCN, и индикаторной смеси на кончике шпателя. Раствор нагревают до ~40 °С и титруют до изменения окраски с фиолетовой на голубую. Прибавление последней капли раствора ЭДТА должно приводить к исчезновению красного оттенка окраски раствора.

Примечание. Щелочноземельные металлы и цинк титруются вместе со свинцом. Тяжелые металлы мешают вследствие блокирования индикатора. Добавлением KCN можно маскировать Zn, Cu, Co и Ni [673].

3.2.21. СЕРЕБРО И ЗОЛОТО

Серебро можно определить *косвенным методом* после проведения реакции с *тетрацианоникелатом калия*

$$2Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows 2[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+}.$$

Выделяющийся в результате этой реакции никель титруют раствором ЭДТА с индикатором *мурексидом* [673] или со смесью *тимолфталексона с диметиловым желтым* [1100].

Этот же метод можно использовать для *косвенного определения золота* [1083].

Косвенное определение Ag при помощи реакции с $K_2[Ni(CN)_4]$ [673]

Количество: до 100 мг Ag.
pH определения: ~8—10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,01 М раствор.
$K_2[Ni(CN)_4]$. К ~1 М раствору $NiSO_4$ добавляют аммиак до щелочной реакции и титруют 0,1 М раствором KCN с мурексидом до появления фиолетовой окраски.
Мурексид, насыщенный водный раствор, свежеприготовленный.

Анализируемый раствор или анализируемое соединение серебра смешивают с 10 мл 25%-ного раствора аммиака, 10 мл 1 М раствора NH_4Cl и 10 мл раствора $K_2[Ni(CN_4]$. При наличии осадка смесь нагревают до 40 °С и затем разбавляют до 100—200 мл. К раствору добавляют 2—3 капли мурексида и титруют ЭДТА до изменения окраски раствора с желтой на фиолетовую.

Примечание. Метод можно использовать при анализе труднорастворимых соединений серебра. Аналогично с $[Ni(CN)_4]^{2-}$ реагируют Pd, Pt и Au.

3.2.22. СУЛЬФАТ-ИОН

Сульфат-ион можно определить *косвенным методом* после осаждения в виде $BaSO_4$. При этом или растворяют свежеосажденный осадок в аммиачном растворе ЭДТА и титруют избыток ЭДТА раствором соли цинка или магния [160], или определяют избыток бария после осаждения $BaSO_4$. При использовании второго варианта к раствору сначала добавляют индикатор — эриохром черный Т [161, 1464]. Однако в этом случае переход окраски в конечной точке титрования не очень четкий, особенно если титрование проводят, не отделяя осадок.

Метод становится более эффективным при использовании других индикаторов, например *кальцеина (флуоресцеинкомплексона)* [587].

Косвенное определение SO_4^{2-} титрованием избытка бария с кальцеином после осаждения $BaSO_4$ [587]

Количество: 5—100 мг SO_4^{2-}.
pH определения: ~12.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,02 М раствор.
$BaCl_2$, 0,02 М раствор (содержание SO_4^{2-} не более 0,005 М).
KOH, 1 М раствор.
HCl, 0,1 М раствор.
Индикатор. 1 г кальцеина растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

Раствор пробы нейтрализуют, добавляют 5 мл соляной кислоты и нагревают до кипения. Добавляют отмеренный объем раствора $BaCl_2$, кипятят еще 2 мин и оставляют на водяной бане на 20 мин. Осадок отфильтровывают и промывают 20 мл горячей воды. После охлаждения к фильтру добавляют 5 мл раствора KOH и, если необходимо, — KCN или триэтаноламин. После добавления кальцеина проводят титрование раствором ЭДТА. Изменение флуоресценции индикатора с зеленой на желто-оранжевую при дневном освещении контролируется лучше, чем при искусственном.

Примечание. Содержание кальция необходимо определить прямым титрованием с кальцеином и учесть при расчете концентрации SO_4^{2-}. Мешающее влияние Fe, Cu и Zn можно устранить добавлением KCN, а Al — триэтаноламином.

3.2.23. ТАЛЛИЙ

При титровании *таллий* должен находиться в виде Tl(III), который образует с ЭДТА очень устойчивый комплекс. Комплекс таллия(I) с ЭДТА недостаточно устойчив для титрования ($\lg K = 5{,}81$).

При *прямом титровании* в кислой среде с индикатором *ксиленоловым оранжевым* [1088, 1724] переход окраски в конечной точке титрования очень четкий. Бусев и Типцова [365] исследовали применение *ПАР, ПАН* и *ксиленолового оранжевого* в качестве индикаторов и показали, что прямое титрование можно проводить при pH=2.

Высокоселективный метод определения таллия включает следующие операции: осаждение иодида таллия(I), растворение осадка, окисление царской водкой и титрование раствора с ЭДТА [1724].

Определение Tl с ксиленоловым оранжевым [1088, 1724]

Количество: ~50 мг Tl на 100 мл раствора.
pH определения: 4—5.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

К раствору пробы, в котором таллий должен находиться в трехвалентном состоянии, добавляют стандартного ацетатного буферного раствора или твердого ацетата натрия до достижения pH=4—5, 100 мг индикатора и титруют ЭДТА до резкого перехода окраски раствора с красной на желтую. Вместо ксиленолового оранжевого в качестве индикатора можно использовать ПАН (0,4 мл насыщенного этанольного раствора индикатора).

Примечание. Таллий можно отделять от других элементов осаждением в виде иодида в присутствии ЭДТА. Вместе с таллием осаждается только серебро, которое не мешает последующему титрованию. Иодид таллия отделяют, растворяют в нескольких каплях царской водки и упаривают почти досуха. Царской водкой окисляют также другие соли таллия(I).

3.2.24. ТИТАН

Наиболее устойчивый комплекс титана(IV) с ЭДТА образуется в присутствии перекиси водорода [2130]. На этой основе можно очень селективно определить титан, если после добавления перекиси водорода использовать титрование избытка ЭДТА раствором нитрата висмута при pH=1—2 [220]. Титрование проводят при температуре ниже 20 °С с *ксиленоловым оранжевым*. Так как комплекс титана окрашен в желтый цвет, то можно титровать не более 40 мг титана.

3.2.25. ТОРИЙ

Торий образует один из наиболее устойчивых комплексов с ЭДТА ($\lg K=23{,}2$). Это позволяет проводить титрование в кислых растворах при pH=2—3,5 и использовать почти все индикаторы, предложенные для титрования в этой области. Определению мешают, по существу, только трех- или четырехзарядные катионы металлов, такие, как Sc^{3+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Fe^{3+}, Tl^{3+}, Bi^{3+}, которые также образуют очень устойчивые комплексы с ЭДТА.

Для прямого титрования можно использовать очень многие индикаторы, в том числе *пирокатехиновый фиолетовый* [2112], *хромазурол S* [1320], *метилтимоловый голубой* [1123], *арсеназо* [390] и др. Чаще всего используют *ксиленоловый оранжевый* [1120], в случае которого достигается очень четкое изменение окраски в конечной точке титрования. Благодаря этому, а также возможности проведения титрования в кислых растворах раствор нитрата тория применяют для определения большого числа металлов методом обратного титрования избытка ЭДТА [1088].

Селективное отделение тория основано *на осаждении иодата тория* [390]. Осадок растворяют в стандартном растворе ЭДТА и оттитровывают избыток ЭДТА.

Хотя аналитически важные реакции тория и циркония близки друг к другу, оба элемента можно определить без разделения, так как цирконий образует более устойчивые комплексы. Сначала определяют цирконий в почти кипящей 0,4—0,6 М азотной кислоте, а затем титруют торий при pH=2,5—3,5 с ксиленоловым оранжевым [1720]. Для титрования РЗЭ в растворах, содержащих торий, удобна *триэтилентетраамингексауксусная кислота, ТТГА* (стр. 253).

Определение Th с ксиленоловым оранжевым [1120]

Количество: до 100 мг Th на 100 мл раствора.
pH определения: 3.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

Устанавливают pH раствора равным 3, используя раствор HNO_3 или КОН, добавляют индикатор на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до резкого изменения окраски раствора с красной на желтую.

Примечание. При pH<2,5 получают заниженные результаты. В случае менее кислых растворов титрование идет медленнее и изменение окраски в конечной точке титрования становится менее резким. Определению мешают Sc, Zr, Hf, Fe(III), Tl(III) Bi и Hg(II). При титровании растворов, содержащих большое количество нейтральных со-

лей, становится трудно контролировать конечную точку титрования [57]. В этом случае к раствору необходимо добавить метиленового голубого. Мешающее влияние Fe(III) можно устранить добавлением аскорбиновой кислоты. При этом Hg(II) восстанавливается и раствор необходимо нагреть для осаждения металлической ртути.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ В ПРИСУТСТВИИ РЗЭ С ДТПА

Сравнение констант устойчивости комплексов ЭДТА с торием и тяжелыми РЗЭ показывает, что титрование тория в присутствии этих элементов невозможно, тем более что нет селективных маскирующих реагентов: $\lg K_{ThY}=23{,}2$; $\lg K_{LuY}=19{,}8$. Большее различие в константах устойчивости соответствующих комплексов наблюдается для хелатов с ДТПА: $\lg K_{ThZ}=27{,}0$; $\lg K_{LuZ}=22{,}44$. Это дает возможность определять в более кислых растворах торий, а затем в уротропиновом буферном растворе — РЗЭ [813, 1461, 1716] (стр. 249).

Определение Th в присутствии РЗЭ с ДТПА [813]

Количество: 10—200 мг Th и РЗЭ.
pH определения: 2,5—3 и 5—5,5 при определении Th и РЗЭ соответственно.

Реактивы. *ДТПА,* 0,05 М раствор (стр. 229).
ТТГА, 0,05 М раствор.
$Pb(NO_3)_2$, 0,05 М раствор.
Ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный раствор.

Кислый раствор пробы, содержащий торий и РЗЭ, разбавляют до 150—200 мл, устанавливают pH=2,5—3, используя растворы HNO_3 и NH_3, добавляют несколько капель раствора ксиленолового оранжевого и медленно титруют раствором ДТПА до изменения окраски. Затем к раствору добавляют избыток ДТПА, уротропин до pH=5—5,5 и титруют раствором $Pb(NO_3)_2$ до изменения окраски с желтой на красно-фиолетовую.

Примечание. Определению тория мешают Fe, Ni, Cu. Fe(III) можно восстановить, а Cu замаскировать тиомочевиной. Sc и Bi титруются вместе с торием. Если в растворе наряду с РЗЭ присутствуют двухзарядные металлы, то раствор сначала титруют ДТПА и затем ТТГА. ТТГА образует с РЗЭ комплексы состава 1 : 1, а с двухзарядными катионами металлов — комплексы состава 1 : 2, поэтому, зная количество израсходованных стандартных растворов, можно рассчитать содержание двухзарядных металлов.

3.2.26. ФОСФАТ-ИОН

Для косвенного определения орто-фосфатов сначала проводят *осаждение аммонийфосфата магния или цинка,* используя обычную методику. Затем осадок отделяют и определяют в нем содержание цинка или магния соответственно комплексонометрическим титрованием.

Целесообразнее использовать для осаждения сульфат цинка, так как цинк при титровании с *эриохромом черным Т* в присутствии фосфора дает более четкое изменение окраски в конечной точке титрования по сравнению с магнием. Кроме того, в этом случае отпадает необходимость в повторном осаждении при pH=10.

Мешающие определению элементы можно отделить от фосфата или ионным обменом, или осаждением фосфат-иона в виде фосформолибдата аммония. После переведения фосформолибдата аммония в NH_4ZnPO_4 [367] в осадке можно определить цинк [367].

При определении фосфора осаждением фосфат-иона в виде NH_4MgPO_4 [937] и последующем комплексонометрическом определении магния мешают двухвалентные металлы [937, 1702]. Для отделения магния от двухвалентных металлов предложено проводить осаждение NH_4MgPO_4 из растворов, содержащих ЭДТА, а для маскирования Fe, Al, Bi, Ti, Be, Sn, Sb и U — добавлять пирокатехинсульфокислоту (тайрон) [1702].

Косвенное определение PO_4^{3-} титрованием Zn после осаждения и растворения NH_4ZnPO_4 [367]

Количество: 25—200 мг (при определении 2,5—10 мг используют особые условия осаждения, см. ниже. Условия микроопределения см. в работе [367]).
pH определения: 6,5—7 (осаждение), 10—11 (титрование).

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
$ZnSO_4$, 0,1 М раствор.
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.
Индикаторная таблетка (фирма «Merck AG», Дармштадт). Можно использовать также смесь 1 г эриохрома черного Т с 99 г NaCl.
Смешанный индикатор. Смешивают равные объемы 0,1%-ных этанольных растворов бромтимолового голубого и метилового красного.
Моноэтаноламин, 20%-ный раствор.
Промывной раствор. К 5%-ному раствору NH_4Cl добавляют разбавленный раствор NH_3 до pH=6,5.

Слабокислый анализируемый раствор разбавляют до 100 мл, добавляют 15 г NH_4Cl, 2 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 10 капель раствора смешанного индикатора, нагревают до кипения и по каплям добавляют раствор моноэтаноламина. При осаждении окраска раствора изменяется с красной на фиолетовую. В конце осаждения раствор интенсивно перемешивают и продолжают добавлять моноэтаноламин, однако pH не должно быть выше 7. Через 3—4 мин осадок становится кристаллическим. После этого снова проверяют pH (6,8—7), раствор оставляют на 30 мин на водяной бане при температуре 80—90 °С и еще на 6 ч при комнатной температуре. Осадок декантируют, промывают три раза промывным раствором порциями по 25 мл и растворяют в 5—10 мл горячей разбавленной соляной кислоте. Затем добавляют отмеренное количество раствора ЭДТА, таблетку буферной смеси с индикатором, 20 мл буферного раствора и титруют избыток ЭДТА раствором сульфата цинка до четкого перехода окраски с зеленой на винно-красную. При осаждении 2,5—10 мг PO_4^{3-} объем раствора не должен быть больше 9—10 мл. В этом случае используют 5%-ный раствор моноэтаноламина.

3.2.27. ФТОР

Для комплексонометрического определения фтора при помощи ЭДТА используют *косвенные методы.* Из раствора пробы сначала осаждают труднорастворимые фториды, а затем можно или определять металл в отделенном осадке фторида, или титровать избыток осадителя ЭДТА.

На практике определение фтора связано с различными трудностями, которые не удается полностью избежать. Поэтому обычно стандартное отклонение составляет 1—2%.

Главный источник ошибок — операция осаждения. При использовании *раствора хлорида кальция* в качестве осадителя [158] в большинстве случаев наблюдается отрицательная ошибка, если титрование проводят без отделения осадка. Возможно, это обусловлено тем, что небольшое количество CaF_2 растворяется в присутствии ЭДТА. Точность определения немного повышается при добавлении олеиновой кислоты. По мнению Чэнга, Мина и Чанга [396], олеиновая кислота эмульгирует частички осадка CaF_2 и снижает его растворимость.

Отделение слизистого осадка CaF_2 довольно неудобно. В литературе обсуждалась эффективность добавления спирта на снижение растворимости и ускорение образования осадка [158, 1544].

Если *фтор осаждают в виде соединения PbClF,* то в определенных условиях осаждения выделяется хорошо фильтрующийся, кристаллический осадок, который, однако, сравнительно хорошо растворим. Поэтому для наиболее полного выделения фтора в виде осадка в раствор необходимо добавлять довольно большое количество свинца, а это в свою очередь при титровании избытка осадителя [2297] приводит к использованию слишком большого количества ЭДТА. Описано определение свинца в отделенном и вновь растворенном осадке с использованием в качестве индикаторов эриохрома черного Т [1212] и ксиленолового оранжевого [864].

3.2.28. ХЛОРИД-, БРОМИД- И ИОДИД-ИОНЫ

Флашка и Худитц [672] предложили использовать *косвенное определение серебра* (стр. 250) для определения хлоридов, бромидов и иодидов. Галогениды осаждают в виде солей серебра, осадок отфильтровывают и растворяют в аммиачном растворе тетрацианоникелата(II) калия. Никель, высвобожающийся в результате реакции

$$2AgCl + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows 2[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+} + 2Cl^-,$$

титруют раствором ЭДТА с мурексидом.

3.2.29. ХРОМ

Ионы хрома(III) взаимодействуют с ЭДТА в слабокислых растворах с образованием интенсивно окрашенного фиолетового комплекса, который очень инертен и устойчив ($\lg K_{CrY}=23$). Однако скорость его образования настолько мала, что прямое титрование невозможно. Реакция образования комплекса заканчивается, если раствор нагреть до кипения и кипятить 15 мин.

Обратное титрование избытка ЭДТА возможно только при определении очень небольшого количества хрома, так как интенсивная окраска комплекса хрома с ЭДТА мешает определению конечной точки титрования. При использовании *флуоресцирующих реагентов* эту трудность удается избежать. Для определения в кислых растворах предложены титрованные растворы меди и *кальцеин* в качестве индикатора [2366], а при определении в щелочных растворах — растворы кальция в качестве титранта и тимолфталексон в качестве индикатора [1712].

На холоду хром(III) очень медленно реагирует с ЭДТА, поэтому другие металлы можно титровать в присутствии хрома. Например, Вебер [2320] сначала определял железо при pH=3,5 и затем к раствору добавлял избыток ЭДТА и нагревал до кипения для ускорения реакции ЭДТА с хромом.

Хроматы можно определять после восстановления до хрома(III), например, аскорбиновой кислотой. Если восстановление проводить в присутствии ЭДТА, то одновременно образуется комплекс с ЭДТА, затем раствор быстро нагревают до кипения [17].

Другая возможность ускорения комплексообразования — добавление $NaHCO_3$, которое катализирует реакцию хрома(III) с ЭДТА при pH= =5,3—6 [1754].

3.2.30. ЦИНК

Для комплексонометрического определения цинка в аммиачных растворах с индикатором *эриохромом черным Т* характерно очень резкое изменение окраски в конечной точке титрования. Именно поэтому титрование цинка было описано Бидерманом и Шварценбахом еще в 1948 г. [222] и широко применяется не только для определения цинка, но и для обратного титрования и титрования по методу замещения с использованием стандартных растворов цинка. Правда, индикаторы типа эриохрома черного Т блокируются уже небольшими количествами меди, железа и алюминия. Это затруднение можно устранить, если проводить титрование в слабокислых растворах с *индикатором ПАН* [418], *ксиленоловым оранжевым* [1120] или *метилтимоловым голубым*. Одновременно достигается высокая избирательность, так как в этом случае определению не мешают ионы щелочноземельных металлов (кроме большого количества кальция). Цинк в присутствии кальция и магния можно

титровать с *окислительно-восстановительными индикаторами* (стр. 223), такими, как диметилнафтидин в присутствии смеси $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ [312].

Киннунен [1086] разработал простой метод выделения цинка из проб разнообразного состава, содержащих большой избыток мешающих металлов, таких, как железо и медь, например из цинковых руд, медных шлаков, концентратов свинца. Метод основан *на экстракции роданидного комплекса цинка метилизобутилкетоном.* При этом возможно комплексонометрическое титрование без реэкстракции из органической фазы. Медь и железо маскируются тиомочевиной и фторидом соответственно и остаются в водной фазе.

Интересные возможности для селективного определения цинка дает проведение последовательных операций *маскирования* и *демаскирования* цинка. В качестве примера можно привести метод определения цинка в аммиачных растворах в присутствии магния и щелочноземельных металлов. Сначала определяют сумму металлов, затем к раствору добавляют KCN и титруют освободившуюся ЭДТА стандартным раствором магния. В присутствии меди, никеля, кобальта и железа [675] используют различные реакции цианидных комплексов с формальдегидом [660]. Формальдегидом или хлоральгидратом демаскируются только комплексы $[Zn(CN)_4]^{2-}$ и $[Cd(CN)_4]^{2-}$. Однако железо образует очень устойчивый комплекс с цианидом только в том случае, если оно присутствует в виде Fe(II), поэтому необходимо добавить к раствору аскорбиновой кислоты для восстановления железа (III).

Так как химическое поведение цинка и кадмия очень близко, то кадмий всегда титруется вместе с цинком. Возможность маскирования и титрования кадмия в присутствии цинка обсуждается на стр. 236.

Определение Zn с эриохромом черным Т [657, 222]

Количество: до 25 мг на 100 мл раствора.
pH определения: 10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 или 0,01 М раствор.
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).

Кислый раствор пробы нейтрализуют раствором NaOH и добавляют буферный раствор из расчета 2 мл на 100 мл раствора. Затем добавляют индикатор на кончике шпателя и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски с красной на голубую.

Примечание. Щелочноземельные металлы титруются вместе с цинком; мешают определению также тяжелые металлы. О маскировании Cu, Co, Ni и Fe при помощи KCN см. стр. 225 и сл.

Определение Zn с ксиленоловым оранжевым [1120]

Количество: до 100 мг Zn на 100 мл раствора.
pH определения: 5—6.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М или более разбавленный раствор.
Индикатор. 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).
20%-ный раствор уротропина или 3 М раствор CH_3COONH_4.

К слабокислому анализируемому раствору добавляют индикатор на кончике шпателя и раствора уротропина или ацетата аммония до pH=5—6. Затем титруют раствором ЭДТА до изменения окраски с фиолетовой на желтую.

Примечание. Катионы щелочноземельных металлов, кроме Ca, если он присутствует в большом количестве, не мешают определению. Мешающее влияние Ca и Al можно устранить кипячением раствора пробы с NH_4F. Медь можно маскировать тиомочевиной и $Na_2S_2O_3$.

Определение Zn в присутствии большого количества железа [675]

Количество: до 25 мг Zn на 100 мл раствора (возможно микротитрование).
pH определения: 10—11.

Реактивы. *ЭДТА*, 0,1 М раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).
Буферный раствор. 70 г NH_4Cl растворяют в 570 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.
Формальдегид, 10%-ный раствор.
Тайрон. 2 г динатриевой соли пирокатехин-3,5-дисульфокислоты растворяют в 100 мл воды.

При анализе кислых растворов большое количество кислоты нейтрализуют раствором NaOH. Затем добавляют аскорбиновую кислоту на кончике шпателя до восстановления железа(III) и разбавленный раствор аммиака до появления темного окрашивания или небольшого осадка. К раствору прибавляют до 1 г (в зависимости от содержания железа) твердого KCN и нагревают до кипения. Затем раствор, который должен быть светло-желтым, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до 100 мл и добавляют, если необходимо, раствор тайрона для маскирования алюминия и титана. После этого добавляют эриохром черный Т, 10—15 мл буферного раствора и по каплям раствор формальдегида до изменения окраски с голубой на красную. Раствор титруют ЭДТА до изменения окраски, вновь добавляют формальдегид и титруют до резкого изменения окраски с красной на голубую. Титрование проводят до тех пор, пока добавление формальдегида не будет приводить к изменению окраски.

Примечание. Хорошие результаты получают в присутствии не более чем 4-кратного избытка железа. Так же, как и Fe, можно маскировать Cu, Co и Ni. Ca, Mg, Mn, Pb и In можно титровать в растворе, содержащем KCN, до демаскирования цинка.

Определение Zn после его экстракционного отделения [1086]

Количество: до 25 мг на одно титрование.
pH определения: буферный раствор с pH=10.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
Индикатор. 1 г эриохрома черного Т растирают с 99 г NaCl (ч. д. а.).
Тиомочевина, насыщенный водный раствор.
NH_4SCN. 500 г NH_4SCN на 1000 мл раствора.
Буферный раствор. 54 г NH_4Cl растворяют в 350 мл 25%-ного раствора NH_3 и разбавляют водой до 1000 мл.
KCN, 20%-ный раствор.
Формальдегид, 4%-ный раствор.

Навеску образца растворяют в азотной кислоте, разбавляют водой до 100 мл или 250 мл при большом содержании цинка. 25 мл полученного раствора переносят в делительную воронку и прибавляют по каплям 25%-ный раствор аммиака до образования осадка гидроокиси железа. После этого к раствору добавляют 5 мл 2 н. раствора азотной кислоты, 2 г фторида аммония, 2 мл раствора тиомочевины, 30 мл раствора роданида аммония и экстрагируют цинк 40 мл метилизобутилкетона, перемешивая фазы в течение 3 мин. Органическую фазу отделяют, помещают в химический стакан, добавляют 30 мл буферного раствора, ~70 мл ацетона и разбавляют водой до 400 мл. Почти все двухвалентные металлы, которые экстрагируются вместе с цинком, титруются с эриохромом черным Т после добавления 2,5 мл раствора KCN для маскирования цинка. Затем цинк демаскируют добавлением раствора формальдегида. После этого титруют цинк ЭДТА. Все определение занимает 15—20 мин.

3.2.31. ЦИРКОНИЙ

Константа устойчивости комплекса циркония с ЭДТА определена различными методами, однако полученные значения сильно различаются друг от друга. По данным Кырша и Галетка [1197], комплекс циркония относится к наиболее стабильным хелатам ЭДТА ($\lg K_{ZrY}=29{,}5$). Значение константы устойчивости комплекса согласуется с поведением циркония при титровании, которое можно проводить при высокой концентрации кислоты.

Прямое титрование циркония описано многими авторами, однако некоторые данные противоречат друг другу. Противоречия касаются пред-

варительной подготовки раствора, так как очень легко образуются продукты гидролиза или поликатионы, что приводит к занижению результатов. Например, Клыгин и Коляда [1111] предлагают проводить титрование в 0,25 н. серной кислоте с ксиленоловым оранжевым после предварительного нагревания раствора до кипения и последующего охлаждения. Однако Пршибил [1719], который подробно исследовал влияние различных кислот на определение циркония, установил, что предварительное кипячение раствора всегда приводит к заниженным результатам; занижение особенно значительно при использовании сернокислых растворов. Этот автор рекомендовал проводить титрование в 0,3—0,5 н. азотной кислоте с ксиленоловым оранжевым без предварительного нагревания раствора.

Прямое титрование высокоселективно, что, несомненно, является большим преимуществом метода; определению мешают только железо и висмут.

В случае *обратного титрования* исключаются затруднения, связанные с гидролизом циркония, поэтому этот метод всегда предпочтителен, если необходимо анализировать чистые растворы или растворы, содержащие катионы, не мешающие определению циркония в данных условиях. При обратном титровании избытка ЭДТА рекомендуют *стандартные растворы тория* (pH=2—3) [1087] и *висмута* (pH=1—2) [1697] с индикатором *ксиленоловым оранжевым.*

Гафний титруют вместе с цирконием при любых методах определения.

Определение Zr обратным титрованием раствором нитрата тория с ксиленоловым оранжевым [1087]

Количество: до 50 мг Zr на 100 мл раствора.
pH определения: 2—3.

Реактивы. *ЭДТА,* 0,1 М раствор.
$Th(NO_3)_4$, 0,1 М раствор.
Индикатор, 1 г ксиленолового оранжевого растирают с 99 г KNO_3 (ч. д. а.).

К кислому раствору пробы добавляют 10 мл раствора ЭДТА и устанавливают pH=2—3. Затем прибавляют ~50 мг индикатора и титруют ЭДТА до изменения окраски раствора с желтой на красную.

Примечание. Гафний титруется вместе с цирконием. Определению мешают все катионы, которые при pH=2—3 образуют устойчивые комплексы с ЭДТА, такие, как Fe(III), Th, Bi, Sc.

4. ХЕЛАТЫ В ФОТОМЕТРИИ

4.1. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

При помощи фотометрических методов анализа можно определять такие количества элементов, которые классическими методами вообще нельзя определить или необходимо предварительно проводить многочисленные трудоемкие операции. Однако значение фотометрических методов анализа состоит не только в том, что они заменили рутинные методы, а в большей степени в том, что они удовлетворяют все возрастающим требованиям современной техники, обеспечивая точное определение очень небольших концентраций достаточно простым способом.

Тем не менее использование фотометрии не ограничивается анализом следов элементов, т. е. определением элементов в концентрации менее 0,01% [1844, стр. 3]. Применение в обычных исследованиях метода *прецизионной фотометрии* [612], а также разбавления исследуемого раствора позволяет анализировать и более высокие содержания элементов.

Определение следов элементов часто необходимо проводить в присутствии значительного избытка (от сто- до миллионкратного) других элементов. Отсюда вытекают и основные требования к фотометрическому методу анализа, который должен быть более чувствительным и высокоселективным при максимальной надежности результатов определения, т. е. результаты должны иметь незначительные стандартные отклонения. Из закона Ламберта—Бера следует, что при определении следов элементов, т. е. при малой концентрации c, необходимо применять кюветы с возможно большей толщиной слой d, значение коэффициента поглощения ε должно быть максимально высоким, а результаты измерения поглощения E должны быть хорошо воспроизводимы. В следующих разделах обсуждены отдельные случаи определения малых количеств элементов.

$$E = \varepsilon c d$$

4.1.1. ИЗМЕРЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

Приборы для измерения поглощения растворов называются *фотометрами*. Принципиальная схема фотометра приведена на рис. 15.

Для проведения измерения нужна кювета с раствором, поглощение которого измеряют *(раствор пробы)*, и кювета, содержащая растворитель, который использовался для растворения *(раствор сравнения)*. В большинстве случаев при использовании *однолучевых фотометров*, которые применяют главным образом в серийном анализе, после установления электрического нуля в световой поток помещают кювету с раствором сравнения. Затем открывают диафрагму так, чтобы показание прибора соответствовало 100% пропускания, и измеряют ослабление светового потока в единицах поглощения при замене раствора сравнения раствором пробы.

Полученные данные используют для расчета концентраций с применением *калибровочной кривой* (зависимость поглощения от концентрации определяемого элемента), которую строят предварительно, используя растворы с известными концентрациями определяемого элемента.

Если калибровочная кривая представляет собой прямую, то концентрацию вычисляют умножением экспериментально полученного поглощения на фактор $F = \frac{1}{\varepsilon d}$ (который является функцией коэффициента поглощения и толщины поглощающего слоя), т. е. на эмпирический фактор данного метода.

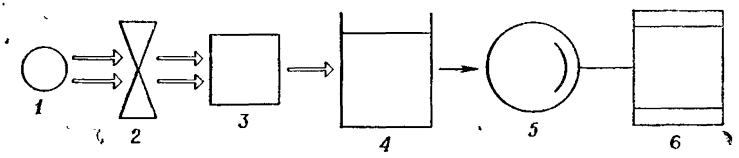


Рис. 15. Схема фотометра.

1 — источник света; *2* — диафрагма, линза; *3* — монохроматор, фильтр; *4* — кювета; *5* — фотоэлемент; *6* — регистрирующее устройство.

При экстракции определяемого элемента в виде ионного ассоциата (разд. 1.3.5) следует учитывать, что соединения этого типа незначительно диссоциируют также в органической фазе ($pK \geqslant 7$). Если спектры ассоциата и продуктов его диссоциации различаются, что чаще всего и имеет место, прямое фотометрическое определение очень малых концентраций ассоциата в этом случае невозможно или приводит к ошибочным результатам. Для очень малых концентраций калибровочная кривая изогнута и не проходит через начало координат. В случае ионных ассоциатов получение калибровочной кривой для высоких концентраций и последующая экстраполяция к нулю недопустимы, так как это приводит к ошибочным результатам. Для фотометрического определения используют экстрагируемый ионный ассоциат с другими реагентами.

4.1.1.1. ПОСТОЯНСТВО ПОГЛОЩЕНИЯ ВО ВРЕМЕНИ

При проверке фотометрических методов анализа необходимо определить постоянство поглощения растворов пробы во времени. Многие реакции хелатообразования протекают во времени, и состояние равновесия, которому соответствует постоянное поглощение раствора, достигается лишь через несколько минут, а иногда и через несколько часов.

В некоторых случаях поглощение растворов после достижения максимального значения вновь снижается. При использовании таких реакций для получения хорошо воспроизводимых результатов необходимо проводить измерение поглощения через *строго определенный интервал времени.*

4.1.1.2. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

В общем влияние температуры на поглощение растворов незначительно. Естественно, что поглощение с повышением температуры несколько понижается, так как происходит увеличение объема, приводящее к уменьшению концентрации растворенного окрашенного вещества. Однако ошибки, связанные с изменением температуры, которое на практике составляет ± 5 °С, малы по сравнению с другими ошибками.

Температуру раствора необходимо поддерживать постоянной в том случае, когда ее повышение *влияет на достижение химического равновесия.*

Например, с повышением температуры настолько увеличивается скорость реакции, что при 20 и 25 °С получают различные значения поглощения. Основная причина этого состоит в том, что при низкой температуре равновесие еще не установилось, а скорость реакции так мала, что увеличение поглощения не наблюдается. В этих случаях часто температурную зависимость поглощения устраняют кратковременным нагреванием реакционной смеси. Помимо этого, поглощение раствора будет зависеть от температуры в том случае, если окрашенная молекула находится в двух различных формах, которые лишь медленно переходят друг в друга, например при определении гетерополикислот (стр. 323).

4.1.1.3. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Другое условие получения истинных значений поглощения раствора — *отсутствие помутнения раствора,* т. е. отсутствие свободно распределенных твердых или жидких веществ, например части осадка, прошедшего через фильтр, волокна фильтровальной бумаги или капельки другой жидкой фазы, с чем часто приходится сталкиваться при применении экстракции. Такие взвеси приводят к тем большей ошибке в определении поглощения, чем короче длина волны λ, при которой проводят измерение. По теории рассеяния Тиндаля, развитой Рэлеем, интенсивность I рассеянного света пропорциональна λ^{-4}:

$$I = k \frac{NV^2}{r^2\lambda^4} I_0,$$

где N — число рассеивающих частиц в единице объема, V — объем отдельной частицы, I_0 — интенсивность падающего света и r — расстояние от источника света до освещаемой единицы объема. Ошибки, связанные с рассеянием света, прежде всего характерны для измерений в УФ-области спектра. Именно поэтому для фотометрического определения предпочитают использовать хелаты, поглощающие в видимой области.

При экстракционно-фотометрических определениях часто приходится сталкиваться с необходимостью удаления *мелкодисперсных капель* органической фазы из водного раствора. Эта задача может быть решена различными методами. Простейшим является *фильтрование* раствора через сухой фильтр; первую порцию фильтрата отбрасывают.

Бумажный фильтр, смоченный водой, удерживает капельки органической фазы; наоборот, фильтр, смоченный органическими растворителями, удерживает капельки воды. Концентрация раствора вследствие адсорбции растворителя или растворенного вещества изменяется лишь в первых порциях раствора, прошедшего через фильтр. Мешающее влияние волокон бумаги незначительно и должно учитываться лишь при измерениях в УФ-области спектра.

При проведении измерений в УФ-области хорошие результаты дает предварительное *центрифугирование* раствора пробы. Если присутствие небольшого количества второй фазы не мешает определению, то такую эмульсию можно гомогенизировать *добавлением специального растворителя;* чаще всего используют метанол или ацетон. Капельки воды из органических растворителей, таких, как хлороформ, устраняют добавлением небольшого количества безводного сульфата натрия. Влажный Na_2SO_4 в хлороформе быстро оседает хлопьями на дно; экстракт после этого становится прозрачным. Иногда наблюдается адсорбция окрашенных хелатов на Na_2SO_4. Для очень точных определений в таких случаях рекомендуется промывать сульфат натрия.

4.1.1.4. ОШИБКИ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

Ошибки при измерении поглощения, обусловленные не свойствами растворов, а связанные с устройством фотометров, были предметом многочисленных исследований [386, 469, 612, 841, 1148, 1373]. Если разность ΔE между предельными измеренными значениями поглощения одного и того же раствора меньше измеряемой, то для получения точных результатов отношение $\Delta E/E$ должно быть возможно меньше и незначительно изменяться в широкой области. Для фотоэлемента на PbS относительная ошибка $\Delta E/E$ пропорциональна $\Delta c/c$ [841, 1148] при допущении, что ΔI постоянно и не зависит от абсолютного значения I, и при $E=0{,}434$ (что соответствует пропусканию $D=36{,}8\%$) имеет минимальное значение. На практике важна форма зависимости $\Delta E/E$ (соответственно $\Delta c/c$) от E (рис. 16).

Из рис. 16 (кривая *2*) следует, что оптимальная область фотометрических измерений лежит в интервале от $E=0{,}2$ до $E=0{,}8$. Вне этой области, особенно при $E<0{,}2$, ошибка при измерении поглощения возрастает настолько, что при построении калибровочной кривой следует использовать только значения E от 0,1 до 0,9.

При измерениях с применением фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) ошибка связана лишь с фоном приемника и все другие источники ошибок, такие, как, отклонения гальванометра, колебания усилителя и т. п., имеют меньшее значение. В этом случае зависимость

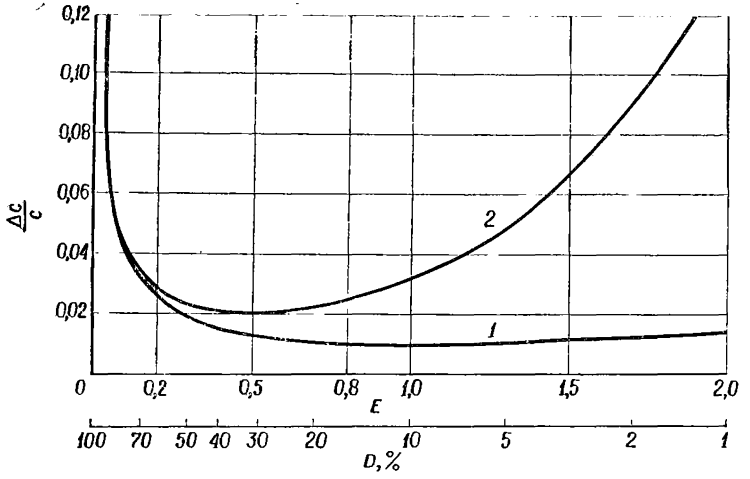


Рис. 16. Зависимость относительной ошибки ($\Delta c/c$) от поглощения раствора.
1 — ФЭУ; *2* — фотоэлемент на PbS.

$\Delta E/E$ (соответственно $\Delta c/c$) от E имеет вид кривой *1* на рис. 16. Из формы этой зависимости следует, что при использовании ФЭУ можно измерять поглощение растворов с поглощением $E>1$ с незначительной ошибкой [386].

4.1.2. РЕАГЕНТЫ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Реагенты, применяемые в фотометрии, за исключением некоторых красителей, таких, как метиленовый голубой и родамин В, а также неорганических реагентов, таких, как роданид или иодид, представляют собой преимущественно хелатообразующие реагенты. Широкое использование органических реагентов объясняется значительной селективностью и в большинстве случаев высокой чувствительностью реакций хелатообразования. Приблизительно каждая четвертая работа по аналитической химии посвящена использованию хелатов в фотометрическом анализе.

На практике аналитик часто сталкивается с задачей выбора реагента для проведения конкретных аналитических исследований. При подборе реагента важнейшими критериями являются его *селективность* и *чувствительность* наряду с *трудоемкостью определения* и *ожидаемой ошибкой определения*. Время проведения анализа можно установить из описания методики, а разброс данных — по стандартному отклонению. Селективность и чувствительность метода связаны в первую очередь со свойствами реагента.

4.1.2.1. СЕЛЕКТИВНОСТЬ

В большинстве случаев анализируемая проба наряду с определяемым элементом содержит другие элементы, поэтому необходимы реагенты, которые взаимодействуют только с определенным элементом. Реакции (или реагенты), которые в конкретных экспериментальных условиях взаимодействуют лишь с определенными элементами, называют специфическими. Реакции, которые характерны только для небольшой группы элементов, называют селективными [624, 2328]. Специфические реакции (реагенты) встречаются очень редко (разд. 1.7). В основном применяют более или менее селективные реакции. Чем более селективна реакция хелатообразующего реагента с ионом металла, тем меньше необходимо операций разделения для того, чтобы отделить определяемый элемент от мешающих ионов. Как правило, подбирают реагент, который позволяет провести определение сразу же после растворения пробы, добавления маскирующего реагента и установления определенного pH без использования каких-либо других операций. Хорошим примером служит определение меди с *2,2′-бис-хинолином* в легированных и обычных сталях [956, 2014]. Высокую селективность проявляют также *α-диоксимы* при определении никеля и палладия [514, 2013].

Селективность реагента, обусловленную его *функциональными группами,* во многих случаях можно повысить *введением заместителей* [955, 1389]. Соответствующие примеры приведены в разд. 1.4.6—1.4.8. Если достаточно селективный реагент для определения какого-либо элемента отсутствует, то можно устранить влияние других ионов при помощи простых операций: *выбор значения pH,* при котором посторонние ионы мешают меньше, *прибавление* одного или нескольких *маскирующих реагентов* (разд. 1.7) и *изменение степени окисления* мешающего элемента.

Если все же при фотометрическом определении требуется разделение, то обычно используют *экстракцию* (разд. 1.5.6), при помощи которой в большинстве случаев разделение можно провести очень быстро. Причем благодаря измерению в органическом растворителе повышается чувствительность определения.

При выборе метода разделения следует предпочесть метод, который позволяет селективно отделить определяемый элемент от мешающих ионов. В этом случае лучшим методом также является экстракция. *Экстракционное отделение мешающих ионов* применяют значительно реже. Экстракция мешающих ионов часто приводит к невоспроизводимым результатам и значительной ошибке, если проводится многократное извлечение большими объемами экстрагента.

Осаждение для отделения мешающих элементов стараются не использовать, так как результаты, как правило, бывают занижены из-за адсорбции или окклюзии малых количеств определяемых элементов.

4.1.2.2. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

Необходимо точно знать чувствительность фотометрического определения для того, чтобы установить границы применимости данного метода и оценить возможности его использования в случае любого соотношения концентраций.

Каждый аналитический метод характеризуется *границей обнаружения, или определения.* Под ней подразумевают *граничную, или минимальную, концентрацию* определяемого вещества, выраженную в граммах на миллилитр раствора, при которой еще возможно положительное обнаружение [623, 624]. Обнаружение считается положительным с вероятностью 99,7%, если измеренная граничная концентрация x отличается на величину $3\sqrt{2}\sigma_B$ от значения холостого опыта

$$x - \bar{x}_B = 3\sqrt{2}\sigma_B.$$

где $\bar{x}_B$ — среднее значение и σ_B — *вероятное стандартное отклонение значений холостого опыта* [1036].

Согласно закону Ламберта—Бера, каждое значение разности поглощений $E=x-x_B$ соответствует определенной концентрации. При более высокой граничной концентрации метод будет менее чувствительным, и наоборот. Таким образом, чувствительность прямо пропорциональна коэффициенту поглощения, толщине поглощающего слоя и обратно пропорциональна разности поглощений $(x-\bar{x}_B)$. Чувствительность относят не к граничной концентрации, а к наименьшему определяемому количеству вещества. Учитывая зависимость концентрации от объема, чувствительность фотометрического определения следов элементов можно повысить при выполнении следующих требований: 1) уменьшения рассеяния значений холостого опыта; 2) применения по возможности небольших объемов растворов; 3) увеличения толщины поглощающего слоя и 4) выбора реакций, которые приводят к образованию соединений с высокими коэффициентами поглощения.

В первую очередь чувствительность определяется величиной коэффициента поглощения. Обычно применяемые хелаты металлов имеют коэффициент поглощения порядка $5\cdot10^3$—$5\cdot10^4$ (табл. 24). При замене

Таблица 24

Коэффициенты поглощения некоторых комплексов металлов

Металл	Реагент	Коэффициент поглощения	$\lambda_{макс}$, нм	Литература
Cu	Аммиак	70	610	2219
Al	8-Оксихинолин	6 640	386	1452
Co	2-Нитрозонафтол-1	11 780	535	1996
Sn	Бромпирогаллоловый красный	18 000	515	2169
B	Куркумин	146 100	555	2167

донорного атома кислорода хелатообразующего лиганда на атом серы коэффициент поглощения хелата соответствующего металла повышается в 2—3 раза. Лишь немногие хелаты имеют коэффициент поглощения, приближающийся к максимально возможному для электронных переходов ($\varepsilon=100\,000$ [298, 686]).

Систематические исследования по повышению коэффициента поглощения для анализа следов элементов не проводились. Однако в последнее время найдены многочисленные высокоселективные реагенты, так что практически почти для каждого элемента существуют реакции, позволяющие определять его малые количества.

Интересная возможность повышения чувствительности реакции возникает при использовании так называемого «приема умножения», как это было показано на примере определения малых количеств фосфата [1240, 2262] (стр. 412 и сл.). В этом случае фосфор экстрагируют в виде додекамолибдатофосфорной кислоты и фотометрически определяют молибден вместо фосфора. Повышение чувствительности определения фосфора соответствует отношению Mo : P = 12 : 1.

Хотя коэффициент поглощения достаточно удобен для сравнения чувствительности различных аналитических методов, в литературе существуют несколько других способов выражения «чувствительности». Наиболее часто в литературе на английском языке используют определение по Сенделу [1844]. В этом случае чувствительность обозначают числом микрограмм элемента в миллилитре раствора, поглощение кото-

рого в 1-сантиметровой кювете равно 0,001. Для фотометрических методов анализа следов элементов чувствительность обычно составляет приблизительно от 0,001 до 0,01 мкг/мл. Принципиальные работы по определению чувствительности были выполнены Барнэем [146].

4.1.2.3. ЧИСТОТА РЕАГЕНТОВ

При определении микро- и нанограммовых количеств элементов фотометрическими методами следует обращать внимание на чистоту реагентов. Все вещества, которые применяют в анализе, необходимо прибавлять всегда в одинаковом количестве. В этом случае изменяется лишь поглощение исходного раствора, что не влияет на результат определения, так как поглощение анализируемых растворов и раствора сравнения изменяется в одинаковой степени. Но в большинстве методов на различных этапах определения (например, при установлении pH) могут быть внесены различные количества реагентов. Ошибки определения часто обусловлены применением недостаточно чистых реагентов.

В большинстве случаев реагенты марки «ч. д. а.» не вызывают затруднений. Однако необходимо отметить, что для определения следов элементов следует применять посуду, которая еще не использовалась в лаборатории! (это относится и к кислотам, которые приобретают в больших количествах, так как содержание примесей несколько отличается в зависимости от партии кислоты).

В некоторых случаях все-таки необходимо проводить простые операции по очистке реагентов. Для удаления примесей других органических веществ или следов тяжелых металлов применяют перекристаллизацию хелатообразующих реагентов. Органические растворители в основном очищают перегонкой. Часто возникают затруднения из-за загрязнения дистиллированной воды. Так как аппаратура для перегонки воды монтируется в основном из металлических частей, при очень чувствительных определениях следует проводить двукратную перегонку воды из кварцевого аппарата. Напротив, деионизированную воду применяют без дополнительной очистки. Для хранения реагентов и растворов следует как можно шире использовать полиэтиленовую посуду. Это особенно относится к реагентам, дающим щелочную реакцию, которые способны растворять из стеклянной посуды Al, Ca, B и щелочные металлы.

4.1.2.4. УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ

Концентрация сильно разбавленных растворов, которые применяют для построения калибровочной кривой, даже после непродолжительного хранения изменяется [1218a]. Если же вместо стеклянной посуды используют полиэтиленовую, то содержание вещества остается постоянным длительное время. В связи с этим растворы с концентрацией $<10^{-2}$ М всегда готовят непосредственно перед использованием. Для этого готовят концентрированный стандартный раствор, из которого необходимые для построения калибровочной кривой растворы получают разбавлением.

4.1.3. ВЫБОР СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЯ

При исследовании нового реагента для фотометрического анализа прежде всего необходимо *снять спектры поглощения реагента и окрашенного соединения.* Сравнением спектров поглощения находят оптимальную длину волны и лишь затем проверяют постоянство окраски во времени и мешающее влияние других катионов. Как правило, для изме-

рения выбирают длину волны, которая соответствует максимуму поглощения хелата или ионного ассоциата. Преимущество *измерения в максимуме поглощения* обусловлено отсутствием заметных изменений в поглощении при незначительных сдвигах полос, которые вызывают небольшие колебания pH раствора или изменение состава растворителя. При измерении на краях полосы поглощения указанные изменения могут быть весьма значительными. Кроме того, ошибки, обусловленные неточностью при установлении длины волны, лишь в том случае малы, когда последовательно проводят измерение в максимуме. Поглощение в максимуме можно измерять с использованием фильтров (фотометр) с большим значением полуширины пропускания. Напротив, измерение на краях полосы поглощения приводит к отклонению от закона Ламберта—Бера, если измерение проводят не в строго монохроматическом свете [1148].

Для повышения чувствительности определения при использовании сильно поглощающих реагентов иногда необходимо проводить измерение поглощения при длине волны, соответствующей *максимальной разности поглощения хелата и реагента.* Эта длина волны не всегда совпадает с максимумом поглощения хелата. В этом случае проводят измерение в максимуме поглощения или, не считаясь с опасностью большого разброса результатов, на краях полосы поглощения, что повышает чувствительность определения.

Иногда в растворах одновременно присутствуют два изомера или хелат (ионный ассоциат), имеющий две ступени диссоциации. Если их спектры поглощения различаются, что почти всегда и имеет место, то при проведении измерения в максимуме поглощения результаты сильно различаются уже при незначительных изменениях условий реакции. Если обе формы находятся друг с другом в простом равновесии, то в спектрах поглощения, как правило, появляется *изобестическая точка.* Изобестическая точка соответствует длине волны, при которой оба вещества имеют одинаковое поглощение. Поэтому измерения в изобестической точке не зависят от соотношения изомеров или продуктов диссоциации хелата. Реагент также часто диссоциирует по двум ступеням. В этом случае, чтобы получить постоянное значение поглощения исходного раствора, проводят измерение при длине волны, соответствующей изобестической точке в спектрах реагента. При измерении в изобестической точке необходим монохроматический источник излучения.

Если два элемента образуют с одним реагентом окрашенные соединения, максимумы поглощения которых значительно различаются, то возможно *одновременное фотометрическое определение обоих элементов.* В качестве примера можно привести одновременное определение меди ($\lambda_{макс}=410$ нм) и железа ($\lambda_{макс}=580$ нм) с 8-оксихинолином в сыворотке крови [2261] или совместное определение кобальта и меди (или никеля), а также меди и никеля с дитиолом (стр. 322). Однако во многих случаях поглощение вещества A при длине волны измерения поглощения вещества B довольно значительно, и наоборот. Внесение поправок на поглощение вполне возможно, поскольку предпосылкой выполнения закона Ламберта—Бера является аддитивность поглощений E_A и E_B в смеси. Если поглощения при двух длинах волн обозначить как E_1 и E_2 соответственно, получим

$$E_1 = E_{A_1} + E_{B_1} = \varepsilon_{A_1} C_A + \varepsilon_{B_1} C_B,$$

$$E_2 = E_{A_2} + E_{B_2} = \varepsilon_{A_2} C_A + \varepsilon_{B_2} C_B;$$

$$C_A = \frac{E_1\varepsilon_{B_2} - E_2\varepsilon_{B_1}}{\varepsilon_{A_1}\varepsilon_{B_2} - \varepsilon_{A_2}\varepsilon_{B_1}} \quad \text{и} \quad C_B = \frac{E_2\varepsilon_{A_1} - E_1\varepsilon_{A_2}}{\varepsilon_{A_1}\varepsilon_{B_2} - \varepsilon_{A_2}\varepsilon_{B_1}},$$

Для вычисления концентраций A и B необходимо знать коэффициенты поглощения ε обоих веществ при данных длинах волн. На практике удается по крайней мере для одного вещества найти длину волны, при которой поглощение второго вещества незначительно, так что вычисление поправки упрощается. Если, например, $\varepsilon_{B1} \ll \varepsilon_{A1}$, то для определения C_A получают уравнение $C_A = E_1/\varepsilon_{A1}$. Именно этот случай реализуется в вышеупомянутом совместном определении меди и железа с оксином [2261]. Оксинат меди практически не поглощает в области поглощения оксината железа (580 нм).

4.1.4. ПОГЛОЩЕНИЕ ИСХОДНОГО РАСТВОРА

Под поглощением исходного раствора (холостое поглощение раствора — Blindwert) мы понимаем поглощение, обусловленное окраской раствора, не содержащего определяемого окрашенного соединения. Это поглощение связано главным образом со следующими тремя факторами:

а) реагенты загрязнены определяемым элементом;

б) раствор реагента поглощает при длине волны измерения;

в) сопутствующие элементы поглощают при длине волны измерения.

Для исключения ошибок, обусловленных увеличением поглощения раствора по сравнению с калибровочной кривой, следует учитывать поглощение исходного раствора. Для этого измеряют *поглощение исходного раствора* относительно растворителя и вычитают из поглощения раствора пробы или непосредственно измеряют поглощение раствора пробы относительно исходного анализируемого раствора. В первом случае получают поглощение исходного раствора, что позволяет проверять воспроизводимость результатов анализа. Второй вариант имеет преимущество в простоте выполнения и уменьшает ошибку фотометрического измерения. Однако этот способ имеет преимущество лишь в том случае, если предварительно установлено, что поглощение исходного раствора фактически постоянно.

Конечно, при использовании интенсивно поглощающих реагентов необходимо проводить измерение поглощения раствора пробы по отношению к исходному раствору. Постоянство поглощения исходного раствора контролируют, используя кюветы с небольшой толщиной слоя.

В большинстве случаев достаточно измерить *поглощение раствора реагента* (случаи «а» и «б»), который содержит все компоненты, кроме определяемого элемента. Но если *раствор пробы* поглощает в отсутствие определяемого элемента (случай «в»), то измеряют поглощение исходного раствора, которое соответствует поглощению искусственного раствора пробы, содержащего все компоненты, кроме определяемого элемента. Когда поглощение исходного раствора в основном обусловлено *собственной окраской раствора пробы,* а не окраской продуктов реакции других элементов с реагентом, его определяют, измеряя поглощение раствора пробы по отношению к чистому растворителю.

В некоторых случаях удается в окрашенном растворе пробы селективно разрушить окраску продукта реакции после проведения измерения, например при определении марганца в сталях в виде перманганата. После измерения поглощения прибавляют нитрит и определяют поглощение исходного раствора после исчезновения окраски ионов MnO_4^-

Если поглощения *холостого раствора реагента* (случаи «а» и «б») и *холостого раствора пробы* существенны, то определяют отдельно оба значения, суммируют и вычитают из измеренного поглощения раствора пробы после прибавления реагента.

Важность определения поглощения исходного раствора в анализе следов элементов иногда недооценивается. Например, для большой се-

рии одновременно анализируемых проб часто определяют поглощение лишь отдельных исходных растворов; затем полученное значение вычитают из поглощения растворов всех проб. Если случайно измеряют поглощение растворов, интенсивность окраски которых значительно выше или ниже остальных анализируемых растворов, то результаты целой серии анализов оказываются неверными. Случайная ошибка определения часто обусловлена лишь этой причиной и обнаруживается при многократном определении. Особенно следует контролировать воспроизводимость результатов при анализе интенсивно окрашенных растворов.

Высокое поглощение исходного раствора пробы не является решающим фактором при выборе метода определения. Основным является все-таки разброс значений поглощения анализируемых растворов. Этим определяется граница обнаружения и разброс результатов (разд. 4.1.2.2). Например, при определении бора с карминовой кислотой [865] анализируемый раствор, содержащий реагент, интенсивно окрашен, что обусловлено окраской самого реагента (случай «б»). Однако этот метод отличается высокой точностью, так как воспроизводимость поглощения исходных растворов очень хорошая. Однако поглощение исходного раствора, связанное с загрязнением реагентов (случай «а»), часто приводит к значительному разбросу результатов определения.

В последующих разделах рассмотрены методы определения элементов с использованием особо чистых (или очищенных) реагентов (разд. 4.1.2.3).

4.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

4.2.1. АЛЮМИНИЙ

Селективные фотометрические методы определения алюминия отсутствуют. Поэтому почти всегда необходимо проводить предварительное *отделение* сопутствующих элементов. Следует отметить, что использование *осаждения для отделения мешающих элементов* малопригодно, так как значительное количество алюминия теряется за счет абсорбции или окклюзии. Это полностью относится к часто рекомендуемому отделению Al от Fe осаждением едким натром, при котором алюминий должен находиться в растворе в виде алюмината. Однако в зависимости от количества отделяемой гидрокиси железа можно потерять до 50% алюминия [1534, 1753, 2092, 2338]. Потери алюминия могут быть значительно снижены при использовании магнитной седиментации [1503]; этот метод имеет значение, поскольку осаждение едким натром представляет собой очень быстрый метод отделения железа при определении алюминия в стали [1503].

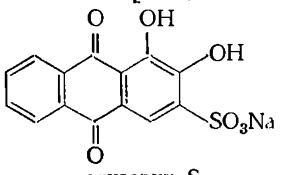
Более удобный метод — *электролитическое отделение мешающих элементов на ртутном катоде,* с помощью которого можно отделять из кислых растворов Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Cd, Zn, Mo, Bi, Sn, Ge, Ag, Hg, Au, платиновые металлы, Ga, In и Tl [256]. Электролиз применяют для отделения мешающих ионов при определении алюминия в сталях [239, 941, 1052, 1105, 1958а, 2324, 2338, 2360] и сплавах не на железной основе [468, 1242]. Однако следует отметить, что даже при длительном электролизе редко удается провести полное отделение указанных элементов [748, 2092], так что часто требуется удалять оставшиеся небольшие количества сопутствующих элементов *экстракцией купфероном* [720, 1002, 1242] или *раствором 8-оксихинальдина* в хлороформе [941]. При проведении экстракции указанными реагентами также отделяются титан и ванадий.

Отделение больших количеств металлов на ртутном катоде протекает очень медленно, поэтому при анализе сплавов железа, содержащих примеси алюминия, основную часть железа отделяют экстракцией *диэтиловым* или лучше *диизопропиловым эфиром* из 5,5—6,5 н. соляной кислоты [467, 530, 1810, 1983]. Последующая экстракция *раствором купферона в хлороформе* позволяет полностью отделить от алюминия небольшие количества мешающих элементов [1983].

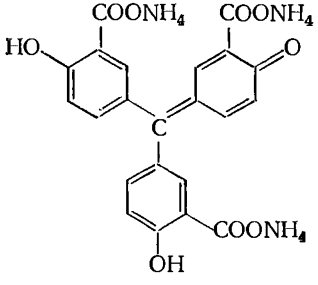
Многие сопутствующие элементы можно отделить при помощи экстракции диэтилдитиокарбаминатов в хлороформ и четыреххлористый углерод [265, 269, 580, 1326]. Поскольку в этом случае W, Cr и Ti не экстрагируются, отделение этих элементов от алюминия проводят другим способом.

Ранее после отделения большей части сопутствующих элементов алюминий определяли по реакции с *ализарином S* [74, 130, 755, 1472, 1534, 1592, 1860, 2267, 2410], с которым он образует в слабокислой среде *окрашенный лак* красного цвета. Интенсивность окраски значительно усиливается в присутствии ионов Ca^{2+} [1592], поэтому определение проводили всегда в присутствии этого элемента. Мешающее влияние фтора в присутствии кальция в пробе с малым содержанием фтора почти не проявляется [755]; при высоком содержании фтора для его удаления пробу обрабатывают концентрированной серной кислотой.

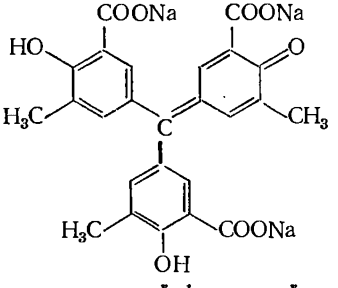
Позднее ализарин *S* как реагент был почти полностью вытеснен трифенилметановыми красителями, при помощи которых определение алюминия может быть проведено более селективно. Из большой группы *окситрифенилметановых красителей* чаще всего используют *алюминон* [467, 580, 755, 847, 1261, 1579, 2378, 2409], *пирокатехиновый фиолетовый* [56], *хромазурол S* [316, 1051, 1581, 1985, 2125, 2178], *хромоксановый фиолетовый* [1475], *эриохромциан R* [44, 534, 585, 755, 884, 899, 944, 1410] и *ксиленоловый оранжевый* [320, 561, 1565, 1765, 1726, 2180].



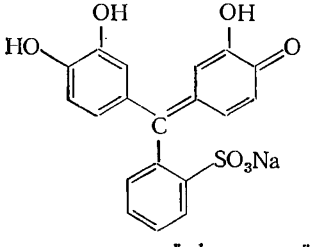
ализарин S



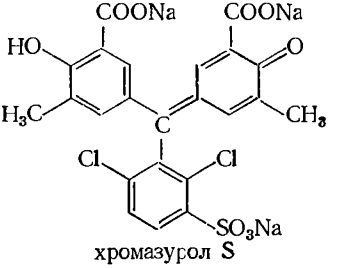
алюминон



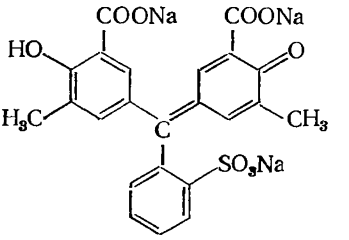
хромоксановый фиолетовый



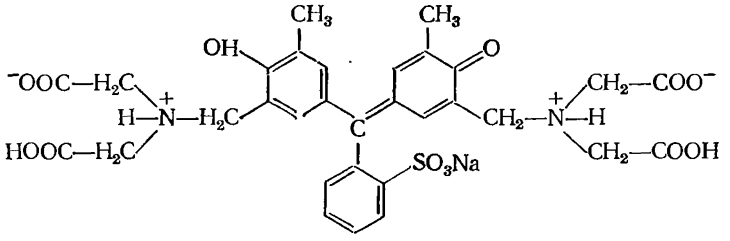
пирокатехиновый фиолетовый



хромазурол S



эриохромциан R



ксиленоловый оранжевый

Из перечисленных самые чувствительные реагенты — хромоксановый фиолетовый и эриохромциан; определение алюминия с ксиленоловым оранжевым и хромазуролом S наиболее селективно при использовании маскирующих реагентов. В настоящее время наиболее распространенным реагентом является *алюминон*. Реакции маскирования не позволяют избежать влияния ионов Cr^{III}, Ti, Zr, Th, которые следует предварительно отделять экстракцией. Предварительной экстракцией растворами *8-оксихинальдина* или *купферона в хлороформе* или *четыреххлористом углероде* отделяют все элементы, которые мешают определению алюминия с алюминоном. Поэтому несколько более высокая селективность реакций с ксиленоловым оранжевым и хромазуролом S в большинстве случаев не имеет значения.

Кроме названных катионов определению алюминия с этими реагентами мешают фторид-, борат-, оксалат- и тартрат-ионы, которые удаляют предварительным упариванием с концентрированной серной кислотой; борат-ион может быть удален при избытке фтора в виде BF_3 или после добавления метанола в виде $B(OCH_3)_3$.

Определение Al с алюминоном [467, 755]

Количество: 2—150 мкг Al на 100 мл раствора.
pH определения: 5,3—5,4.
$\lambda = 525$ нм, $\varepsilon = 11\,000$.

Реактивы. *Алюминон* [755, 1579]. К раствору 250 г ацетата аммония и 40 мл ледяной уксусной кислоты в 500 мл воды приливают растворы 0,5 г алюминона в 25 мл воды и 2,0 г бензойной кислоты в 10 мл метанола; объем смеси доводят водой до 1 л. Затем при 60 °С растворяют 5 г желатины в 400 мл воды и после охлаждения разбавляют водой до 500 мл. Оба раствора смешивают и переносят в полиэтиленовый сосуд. Перед употреблением смесь выдерживают в течение 3 сут в темноте. Реактив пригоден к употреблению в течение трех месяцев.
Тиогликолевая кислота. 1%-ный раствор в воде; раствор готовят ежедневно.

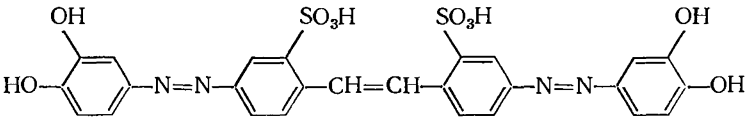
Приблизительно 50 мл нейтрального раствора пробы, из которого удалены мешающие анионы упариванием с концентрированной серной кислотой, помещают в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 2 мл раствора тиогликолевой кислоты и оставляют стоять 2 мин. Затем добавляют 15 мл раствора алюминона и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 мин. После охлаждения раствор доводят до метки (pH=5,3—5,4) и измеряют поглощение при 525 нм относительно воды или раствора сравнения.

Отделение мешающих элементов при помощи купферона [1242, 1983]

Купферон.
Хлороформ, ч. д. а.
Метакрезоловый пурпурный, 0,1%-ный раствор. 0,1 индикатора растворяют в 10 мл воды, содержащей одну гранулу едкого натра, и разбавляют до 100 мл водой.
Аммиак, 1 н. раствор.
Хлорид аммония, ч. д. а.

К кислому раствору пробы добавляют несколько капель азотной кислоты ($d=1{,}42$) и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 50 мл воды, прибавляют 1 г хлорида аммония и доводят аммиаком pH раствора до 0,3—0,4 (pH-метр!). Раствор переносят в делительную воронку, содержащую 0,1 г купферона (свежерастворенного в небольшом количестве воды), оставляют на 5 мин, затем экстрагируют несколько раз хлороформом порциями по 10 мл до тех пор, пока органический экстракт не будет бесцветным. Для удаления хлороформа водную фазу нагревают, доводят объем водой до ~50 мл, вводят одну каплю индикатора и нейтрализуют раствором аммиака до изменения окраски индикатора. Затем проводят определение алюминия по описанной выше методике.

Наряду с окситрифенилметановыми красителями для определения алюминия были предложены *азокрасители,* из которых значение имеет только реагент *стильбазо* [15, 1194, 2351].



Этот реагент часто используют для определения небольшого количества алюминия в сплавах железа. Железо маскируют аскорбиновой кислотой, а калибровочную кривую строят в присутствии соответствующих количеств железа и хрома. Значительное количество титана (>0,1 мг) необходимо предварительно отделить *5,7-дибром-8-оксихинолином* [1194]. Но и в данном случае более эффективно разделение электролизом на ртутном катоде с последующей экстракцией раствором купферона в хлороформе [1002].

Недостатком рассмотренных выше методов является то, что во всех случаях на образование окрашенного лака свежеосажденной гидроокиси алюминия и красителя влияет коллоидное состояние гидроокиси в растворе. Подобные методы дают воспроизводимые результаты только при точном соблюдении условий реакции определения. Поэтому более предпочтительна *фотометрия истинных растворов,* так как этот метод меньше подвержен влиянию осложняющих факторов. Алюминий образует истинный хелат с *8-оксихинолином (оксином),* который при экстракции органическими растворителями дает истинный раствор. Эта реакция мало чувствительна к изменениям условий ее проведения, особенно к изменению pH. Недостаток этого реагента — невысокая селективность, поэтому необходимо предварительное отделение мешающих элементов либо электролизом на ртутном катоде, либо экстракцией растворами купферона или 8-оксихинальдина в хлороформе. *Разделение с помощью 8-оксихинальдина (2-метил-8-оксихинолина)* представляет интерес с теоретической точки зрения. Этот реагент взаимодействует почти со всеми элементами, с которыми реагирует оксин. Однако ион Al^{3+}, имеющий небольшой ионный радиус, не образует хелат вследствие стерического влияния метильной группы.

Оксинат алюминия полностью экстрагируется в области pH=4,9—11,5 [748, 2069, 2219, 2360]. Достаточная селективность может быть достигнута выбором значения pH; например, W, Ca, Cr^{III} в этой области pH не экстрагируется. При pH=9 алюминий отделяют от Zr, Mo, V, а при pH=5 — от Be, Mg, Mn, Ce^{III} и других РЗЭ. При невысоком содержании алюминия в пробе (<0,1 г) Cu, Co, Cd, Fe^{2+}, Ni или Zn

маскируются цианидом [435]; а небольшое содержание Fe^{2+} — 1,10-фенантролином [787, 2059]. Небольшие количества Ti, V, Nb и Ta не экстрагируются оксином в присутствии H_2O_2 при pH=7,5—8,5 [435]; большие количества этих металлов отделяют предварительной экстракцией раствором купферона в хлороформе [2437]. При анализе железа, легированных сталей, железных сплавов и различных сплавов не на железной основе проводят предварительную экстракцию мешающих элементов раствором 8-оксихинальдина в хлороформе при pH=9,2 и затем алюминий экстрагируют оксином при соответствующем значении pH. Лишь цирконий отделяют в виде купфероната. Мешающие элементы, которые не могут быть удалены 8-оксихинальдином, такие, как Ce, Nb, Th и U, в концентрации до 1 мг маскируют перекисью водорода.

Определение Al с оксином [941]

Количество: пробы, содержащие >0,01% Al.
pH определения: 9,2.
λ=385—410 нм, ε_{386}=6640.

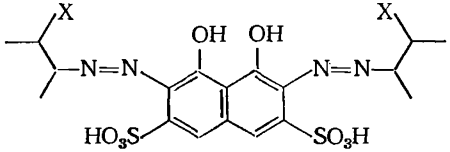
Реактивы. *8-Оксихинальдин, 2,5%-ный раствор.* 12,5 г реагента растворяют в 25 мл уксусной кислоты при слабом нагревании. Раствор разбавляют до 200 мл водой, фильтруют и доводят объем водой до 500 мл.
8-Оксихинолин. 2,5%-ный раствор готовят аналогично раствору 8-оксихинальдина.
Хлорная кислота, 70%-ный раствор.
Винная кислота, 50%-ный водный раствор.
Ацетат аммония, 50%-ный раствор.
Аммиак, концентрированный раствор.
Хлороформ, ч. д. а.
Сульфат натрия, безводный.

К кислому раствору пробы, полученному после соответствующих операций, добавляют 10 мл $HClO_4$ и нагревают до удаления хлорной кислоты. После охлаждения раствор переносят водой в мерную колбу. Аликвотную часть раствора, содержащую ~250 мкг алюминия, помещают в делительную воронку на 250 мл и разбавляют водой до 100 мл. Затем добавляют 2 мл раствора винной кислоты, 1 мл раствора ацетата аммония, 5 мл хлорной кислоты и устанавливают раствором аммиака pH=9,2. После добавления 10 мл раствора 8-оксихинальдина экстрагируют образовавшиеся хелаты хлороформом порциями по 30 мл до получения бесцветного органического экстракта. Затем к водной фазе добавляют 3 мл раствора оксина и экстрагируют хлороформом порциями по 5 мл до тех пор, пока органический экстракт не будет бесцветным. Экстракты объединяют в мерной колбе на 50 мл, содержащей 1 г безводного Na_2SO_4, и доводят объем до метки хлороформом. Поглощение полученного раствора измеряют при ~390 нм относительно хлороформа.

Вместо экстракции оксином после отделения мешающих элементов можно определить алюминий в водной фазе с *7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислотой (ферроном)* [301, 498]. Однако эта методика не имеет преимуществ, так как уже незначительное количество железа мешает определению.

4.2.2. БАРИЙ И СТРОНЦИЙ

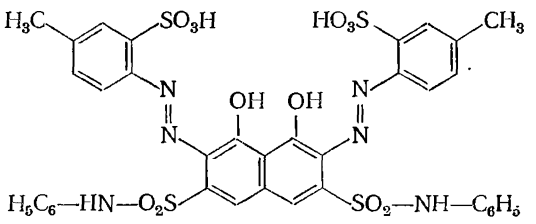
Для фотометрического определения бария и стронция используют в первую очередь интенсивно окрашенные хелаты, которые эти металлы образуют с замещенными *бис-азопроизводными хромотроповой кислоты,* имеющими в *о*-положении к азогруппе сульфо- или арсоногруппу [1867, 1868].



X = —SO_3H или —AsO_3H_2

Реагенты, которые содержат две *о-окси-о′-сульфоазогруппы,* обладают самой высокой селективностью, так как они дают цветную реакцию лишь с Ba, Sr, Cu, Pb, Ni, La и Th. Из указанных элементов в присутствии ЭДТА с этими реагентами взаимодействуют только барий и стронций [330, 507, 1868].

Если в этих реагентах обе сульфогруппы хромотроповой кислоты перевести в сульфоанилидные группировки, то образованные ими хелаты со щелочноземельными элементами экстрагируются высшими алифатическими спиртами. Лучший реагент этого класса — *дианилид 2,7-бис-(о-сульфо-п-метилфенилазо)хромотроповой кислоты (диметилсульфоназо-ДАЛ)* [331]:



Определение Ba и Sr с диметилсульфоназо-ДАЛ

Количество: 5—30 мкг Ba или Sr.
pH определения: 3—6.
Ba: λ=670 нм, ε=8800.
Sr: λ=670 нм, ε=5300.

Реактивы. *Диметилсульфоназо-ДАЛ.* 87 мг реагента растворяют в 250 мл 0,1 н. раствора NaOH, добавляют 1000 мл *н*-бутанола, подкисляют 0,5 н. HCl и полученную смесь энергично перемешивают 2—3 мин. Органическую фазу отделяют и 3—4 раза промывают водой для удаления кислоты порциями по 250 мл, пока pH водной фазы не достигнет значения 5—6.
ЭДТА, 0,01 М раствор.
NaOH, 0,1 н. раствор.
HCl, 0,1 н. раствор.

10 мл раствора пробы, содержащего от 5 до 30 мкг Ba или Sr, помещают в делительную воронку на 50 мл, добавляют 0,2 мл раствора ЭДТА и доводят 0,1 н. раствором NaOH или 0,1 н. HCl до кислой реакции по метиловому красному. Затем экстрагируют барий 10 мл раствора реагента, энергично перемешивая в течение 3—5 мин. После расслаивания органическую фазу отделяют и измеряют поглощение при 670 нм.

Большинство сопутствующих элементов при концентрации до 0,3 М, за исключением меди, сульфат-, цианид, и сульфид-ионов, не мешают определению бария и стронция. При более высоких концентрациях сопутствующих элементов целесообразно провести их отделение предварительной экстракцией ацетилацетоном. Для удаления ацетилацетона из раствора пробы водный раствор сначала упаривают, а затем остаток прокаливают при 500 °C.

Раздельное определение бария и стронция при совместном присутствии с указанными реагентами невозможно.

4.2.3. БЕРИЛЛИЙ

Для фотометрического определения бериллия известно несколько высокоселективных хелатообразующих реагентов. Их селективность объясняется тем, что многие сопутствующие элементы могут быть маскированы. Однако высокое содержание алюминия и железа мешает определению бериллия и их необходимо предварительно отделить. Отделение железа и алюминия проводят либо осаждением из слабокислых растворов *8-оксихинолином,* либо экстракцией их оксинатов хлорофор-

мом при pH=5 [1505]. Вследствие возможной адсорбции или окклюзии бериллия осадком оксината экстракция как метод отделения предпочтительна. Недостаток экстракционного отделения — ограниченная растворимость оксинатов в хлороформе. Для отделения многих элементов, исключая алюминий, используют также электролиз на ртутном катоде [2193]. Экстракции бериллия ацетилацетоном мешает фосфат-ион [2193]. Десятикратный избыток алюминия не мешает определению бериллия; при большем избытке алюминий отделяют экстракцией оксином. Алюминий также отделяют от бериллия ионообменным методом [2105]. Когда суммарное содержание сопутствующих элементов, за исключением алюминия, составляет 100-кратный избыток по отношению к бериллию, его отделяют *экстракцией раствором ацетилацетона в хлороформе* в присутствии ЭДТА при pH=7—8. Затем бериллий определяют, непосредственно фотометрируя органический экстракт. Ацетилацетонатный комплекс бериллия имеет максимум поглощения при 295 нм (ε=31 600) [8, 1563, 2105]. При определении небольшого количества бериллия избыток ацетилацетона удаляют промыванием органической фазы 0,1 н. раствором едкого натра [1387].

Определение Be с ацетилацетоном [8]

Количество: 0,5—10 мкг Be на 50 мл раствора.
pH определения: 7—8.
λ=295 нм, ε=31 600.
Реактивы. *Ацетилацетон,* 5%-ный водный раствор.
ЭДТА, динатриевая соль, 10%-ный раствор.
NaOH, 0,1 н. раствор.
Хлороформ, ч. д. а.

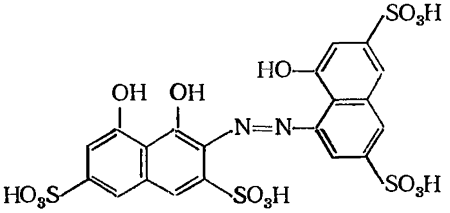
50 мл раствора пробы, содержащего не более 10 мкг Be (pH=0,5—1,5), помещают в делительную воронку на 150 мл, добавляют 2 мл раствора ЭДТА, устанавливают 0,1 н. раствором NaOH pH=7—8. Затем приливают 5 мл раствора ацетилацетона и снова устанавливают pH=7—8. Через 5 мин проводят экстракцию хлороформом тремя порциями по 10 мл. Органические экстракты объединяют, дважды промывают 50 мл 0,1 н. NaOH и измеряют поглощение в кварцевых кюветах при 295 нм относительно чистого растворителя.

После отделения сопутствующих элементов бериллий можно определить при помощи высокочувствительных *производных оксинафтохинона* или *антрахинона.* Эти реагенты образуют со свежеосажденной гидроокисью бериллия *адсорбционные комплексы,* которые находятся в растворе в виде золя. Предложенный Фишером [654] *хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон)* легко разлагается в щелочных растворах, поэтому при определении бериллия необходимо точно соблюдать условия анализа. Некоторую стабилизацию раствора реагента достигают растворением хинализарина в 50%-ном водном растворе пиридина [1050]. Более чувствительным реагентом является *хинализарин-2-сульфокислота (1,4-диоксиантрахинон-2-сульфокислота)* [476]. Комплексообразование бериллия с этим реагентом существенно зависит от температуры. Кроме того, определению мешают все ионы, которые осаждаются едким натром. Наиболее чувствительный реагент этой группы [2194] — *нафтазарин (1,4-диокси-п-нафтахинон)* [2265], который применяют лишь для чистых растворов, содержащих небольшое количество бериллия (1—20 мкг Be на 20 мл). *2-Феноксихинизарин-3,5-дисульфокислота* [1579а] *является* высокоселективным реагентом этого ряда, поскольку большинство сопутствующих элементов можно маскировать при помощи раствора Ca — ЭДТА. В этом случае мешают лишь Cr^{3+}, Mg, Zr, Th, F^- и PO_4^{3-}.

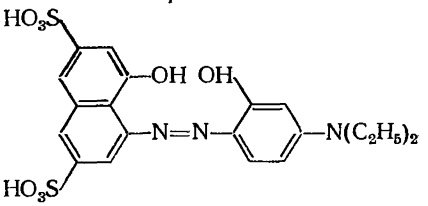
Существенным недостатком этих реагентов является то, что бериллий образует со всеми производными хинона *адсорбционные соединения*

нестехиометрического состава. Поэтому для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать условия получения окрашенного лака (стр. 39 и сл.).

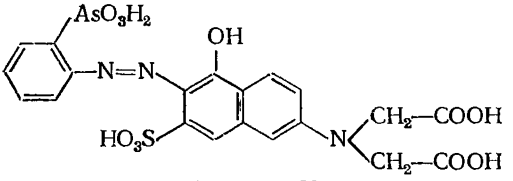
о-Оксиазокрасители и *окситрифенилметановые красители,* содержащие сульфогруппы, что повышает их растворимость, образуют с бериллием интенсивно окрашенные растворимые в воде хелаты. Из многих изученных азокрасителей практическое значение имеют в основном производные *1,8-диокси-* и *8-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты* [1193]. Из них следует отметить: *бериллон II (8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота-(1-азо-2)-1,8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота)* [173, 1046, 1257]; *бериллон III (8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота-(1-азо-1)-2-окси-4-диэтиламинобензол)* [1193, 1585]; *бериллон IV (бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-2)-1-оксинафталин-6-иминодиуксусная кислота-3-сульфокислота* [1193] и *арсеназо I (бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота)* [869].



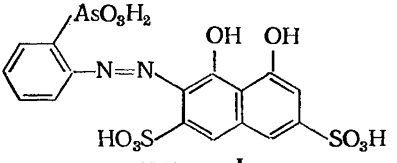
бериллон II



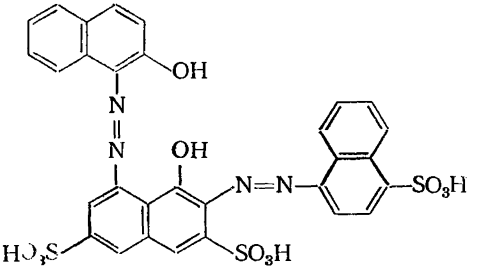
бериллон III



бериллон IV



арсеназо I



сернистый черный F

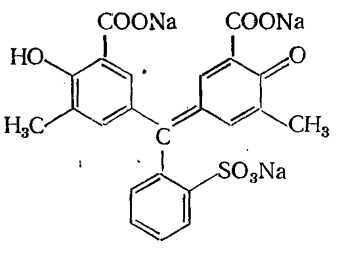
Многие катионы мешают определению бериллия с этими реагентами, но большинство из них могут быть маскированы ЭДТА, однако лишь при не слишком большом избытке мешающих элементов. Так, без предварительного отделения определяют от 1 до 0,01% бериллия в алюминиевых, магниевых и медных сплавах в присутствии маскирующих агентов ЭДТА и KCN [869].

Очень селективное и точное определение бериллия можно провести с диазокрасителем *сернистым черным F* (С. I. 26990) при маскировании ЭДТА и KCN [374, 375]. В этом случае мешают лишь Sn^{II} и Cr^{III}, которые, однако, после окисления не влияют. Нитрат-, тартрат- и фторид-ионы также не мешают определению; фосфат-ионы не влияют в количестве, не превышающем 10-кратный избыток.

Однако наиболее селективные реагенты на бериллий — *окситрифенилметановые красители* в присутствии ЭДТА как маскирующего агента. С алюминоном в аммиачно-ацетатном буферном растворе можно определять от 0,1 до 8 мкг Be в 50 мл раствора ($\varepsilon_{536}=7600$). При маскировании ЭДТА цирконий и хром, а также большой избыток (> 250-кратного) алюминия, меди и железа мешают лишь незначительно. Медь и железо мешают, поскольку их хелаты с ЭДТА поглощают при той же длине волны, что и комплекс бериллия с алюминоном [471, 483, 1248, 1361]. Применение нитрилотриуксусной кислоты как дополнительного маскирующего агента позволяет полностью устранить влияние циркония и значительно снизить влияние хрома [471]. Маскирование мешающих ионов и реакция бериллия с алюминоном при нагревании значительно ускоряются [2201].

При определении бериллия с *хромазуролом S* сильно мешают Cr^{III} и Zr; кроме того, большие количества Al, Fe, Th, Ni и Co (>5 мг на 50 мл раствора) не полностью маскируются ЭДТА. Фторид- и фосфат-ионы значительно снижают поглощение [1474, 1580, 1997].

Практически специфичной является реакция определения бериллия с *эриохромцианом R* в присутствии ЭДТА и KCN как маскирующих агентов. Al, Pb, Cd, Zn, Mn, Cu, Fe, Co, Ni оказывают некоторое влияние только в количестве, превышающем 1000-кратный избыток [898, 2216].



эриохромциан R

Определение Be с эриохромцианом R [898]

Количество: 0,1—10 мкг Be в 25 мл.
pH определения: 9,7—10,0.
$\lambda=512$ нм, $\varepsilon=13\,500$.

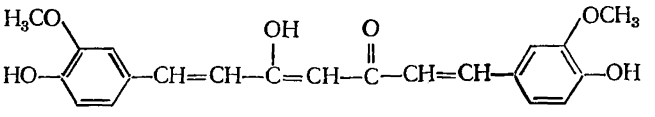
Реактивы. *Эриохромциан R, 0,09%-ный раствор.* 0,9 г реагента растворяют в 250 мл воды, добавляют 25 г хлористого натрия, 25 г нитрата аммония, 2 мл HCl ($d=1{,}42$) и 100 мл этилового спирта. Полученную смесь тщательно перемешивают и доводят водой объем раствора до 1000 мл.
ЭДТА, динатриевая соль, 5%-ный раствор.
NaOH, 10%-ный раствор, ч. д. а.
HCl, 10%-ный раствор, ч. д. а.

В мерную колбу на 50 мл вносят ~25 мл почти нейтрального раствора пробы и добавляют по 5 мл растворов ЭДТА и реагента. К полученному раствору при перемешивании прибавляют из бюретки по каплям раствор едкого натра до перехода окраски от красной или желтой до интенсивно-фиолетовой. Затем добавляют 5 капель соляной кислоты (pH раствора 9,7—9,8), доводят водой до метки и через 30 мин фотометрируют при 512 нм относительно раствора реагента.

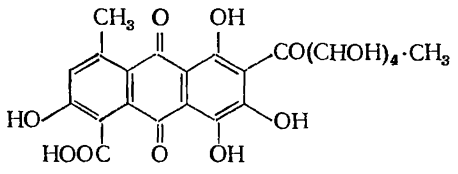
4.2.4. БОР

В настоящее время используют в основном два способа получения окрашенных комплексов бора. Первый способ основан на экстракции *ионных ассоциатов,* образованных анионными комплексами бора, преимущественно $[BF_4]^-$, с катионными красителями. Второй — на возможности образования в сильнокислых растворах *эфирных хелатов* (стр. 21 и сл.) борной кислоты с молекулами красителей. Из ароматических красителей для определения бора применяют *производные антрахинона;* из алифатических полиеновых красителей — *куркумин* (I) (стр. 87 и 147). В обоих случаях образуются хелаты бора с 6-членным циклом, который является частью хромофорной системы.

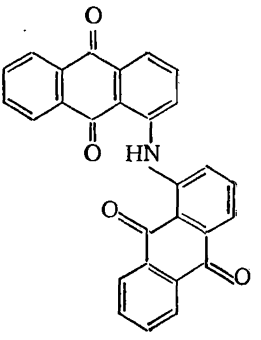
Для фотометрического определения бора существует несколько надежных методов. Для определения бора в микрограммовых количествах подходят *карминовая кислота* (II) и *диантримид* (III).



I



II



III

Хорошая воспроизводимость результатов определения бора с этими реагентами позволяет использовать их для очень точного определения миллиграммовых количеств бора после соответствующего разбавления раствора. Например, на фотометрическом определении бора с карминовой кислотой основан *универсальный метод его определения в борорганических соединениях* после их разложения с Na_2O_2 в бомбе Вюртшмита [2165].

Определение бора с обоими реагентами проводят в растворах концентрированной серной кислоты. При использовании диантримида для достижения максимально интенсивной окраски необходимо предварительное нагревание раствора до 70 °C [129, 598]. Однако даже в этом случае постоянное поглощение раствора достигается только через несколько часов. Реакция с карминовой кислотой лишена этого недостатка. При комнатной температуре для полного развития окраски доста-

точно выдерживать пробу в течение 1 ч. [865]. Вследствие собственной окраски реагентов в обоих методах наблюдается сильное поглощение растворов сравнения. Окраска комплекса бора с этими реагентами разрушается прежде всего под действием окислителей (а также нитрата) и фтора. Хотя другие катионы мешают незначительно, во многих случаях проводят предварительное отделение борной кислоты дистилляцией. В зависимости от концентрации бора в пробе используют различные методы определения для миллиграммовых, микрограммовых [1812, 2336] и субмикрограммовых количеств [2057].

Определение B с карминовой кислотой [865, 2165]

Количество: 2—35 мкг B.
Область кислотности: концентрированный раствор серной кислоты.
λ=610 нм.

Реактивы. *Раствор реагента.* 500 мг сухой (эксикатор!) карминовой кислоты (ч. д. а.) растворяют при интенсивном перемешивании в 500 мл конц. H_2SO_4.

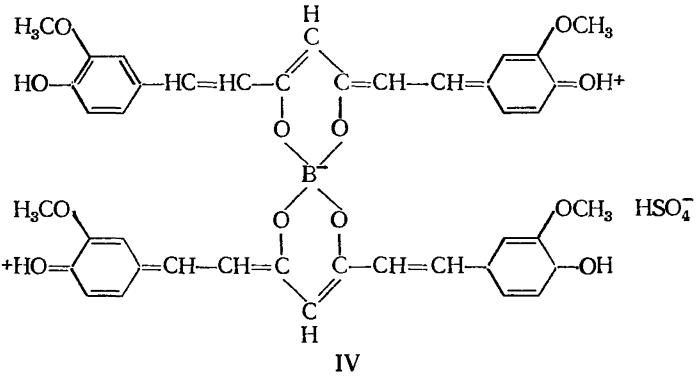
2 мл сернокислого раствора пробы помещают в колбу с притертой пробкой на 50 мл, сделанной из стекла, не содержащего бора (AR-стекло), добавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты и 10 мл концентрированной серной кислоты. Полученную смесь охлаждают до 15—20 °C. Затем прибавляют 10 мл раствора реагента, тщательно перемешивают и оставляют стоять на 60 мин. Поглощение раствора измеряют в 1-сантиметровой кювете при 610 нм относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме борной кислоты.

Примечание. Окислители необходимо предварительно разрушить (H_2O_2 — раствором, содержащим SO_2); 10-кратный избыток Ti и F^- мешает определению B. Небольшие количества NO_2^- и NO_3^- не мешают, если к раствору добавить 2 капли соляной кислоты. Ge, Mo, Ce, SiO_3^{2-}, NH_4^+, щелочноземельные и щелочные металлы не мешают определению. Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, MnO^-, Zn^{2+}, Pb^{2+} не мешают, если концентрация этих элементов приблизительно равна концентрации бора.

Для определения бора были предложены также следующие *производные антрахинона: 1,2,5,8-тетраоксиантрахинон* (*хиналizарин*) [1878], *хромотроповая кислота* [1177] и *диаминохризацин* [577].

В ряде работ рассматривается применение *куркумина* для проведения точного анализа *нанограммовых количеств* [873, 2056, 2167]. Куркумин реагирует с бором лишь в протонированной форме, область поглощения которой ($\lambda_{макс}$=555 нм, стр. 148) совпадает с поглощением боркуркуминового комплекса. Поэтому перед фотометрированием раствора необходимо провести селективное разрушение катиона куркумина или его отделение от боркуркуминового комплекса (*розоцианина*) [2057]. Определение бора с куркумином в нанограммовой области впервые было описано Шпигером и Стрикландом [2057]. Их методика требует очень точного и довольно трудоемкого выполнения многочисленных операций. Более простой метод был предложен Хейесом и Меткалфом [873]. Куркуминовый катион депротонируют разбавлением сильнокислого раствора пробы смесью спирта с эфиром и затем выделяют боркуркуминовый комплекс вместе со свободным куркумином. Осадок отфильтровывают и перед фотометрированием снова растворяют. При определении очень малых содержаний бора этот метод не свободен от ошибок. Концентрирование боркуркуминового комплекса в виде осадка на границе раздела фаз водный раствор—эфир и его растворение после удаления водной и эфирной фаз в метаноле [600] не дают заметных преимуществ. Значительно более простой метод — *экстракция катионного боркуркуминового комплекса (IV) в виде ионной пары с HSO*

[2167]. Этот метод характеризуется небольшими стандартными отклонениями даже для малых концентраций бора.



IV

Определение нанограммовых количеств B с куркумином[2167]

Количество: 8—1000 нг B.
Область кислотности: смесь серной и уксусной кислот.
$\lambda = 555$ нм, $\varepsilon = 146\,100$.

Реактивы. *Раствор куркумина.* 125 мг куркумина, перекристаллизованного из водно-ацетонового раствора, растворяют в 100 мл уксусной кислоты при слабом нагревании. *Смесь серной и уксусной кислот.* К 50 мл концентрированной серной кислоты (ч. д. а.) медленно при перемешивании и охлаждении добавляют 50 мл 96%-ной уксусной кислоты (ч. д. а.).
NaOH, 10%-ный раствор в дважды перегнанной воде.
Экстрагент. 1 г фенола ч. д. а. растворяют в 100 мл циклогексанона.
Борная кислота, 10^{-2} М стандартный раствор. Точную навеску H_8BO_3 (ч. д. а.) растворяют в бидистилляте. Рабочие растворы с концентрацией B 10^{-5}—10^{-6} М готовят непосредственно перед употреблением разбавлением стандартного раствора бидистиллированной водой.
Ацетон, дополнительно перегнанный.
Все реагенты, за исключением экстрагента, должны храниться в полиэтиленовой посуде.

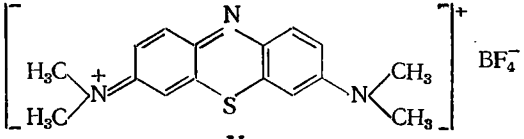
Раствор пробы, объем которого не должен превышать 20 мл, смешивают в маленькой платиновой чашке с 1 мл 10%-ного раствора едкого натра и выпаривают досуха на водяной бане. Затем прибавляют 3 мл раствора куркумина, выдерживают в течение 5 мин при 60 °C и остаток полностью растворяют, перемешивая содержимое чашки. После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляют 3 мл смеси серной и уксусной кислот и хорошо перемешивают. Пробу оставляют стоять на 20 мин при 25 °C, разбавляют 20 мл бидистиллята и 80 мл воды переносят в делительную воронку. Для удаления незначительного остатка боркуркуминового комплекса экстрагент сначала вносят в платиновую чашку, а затем — в делительную воронку. Первую экстракцию проводят 15 мл экстрагента, вторую — 4 мл, перемешивая растворы 1 мин. К объединенным экстрактам объемом 8 мл (за счет частичного смешивания с водной фазой) добавляют 1 мл ацетона и доводят экстрагентом объем раствора до 10 мл. Поглощение измеряют при 555 нм относительно раствора реагента.
Для каждой серии одновременно с обработкой пробы определяют поглощение раствора сравнения, содержащего реагент. Калибровочную кривую получают, используя растворы H_3BO_3 концентрацией 10^{-5} и 10^{-6} М. Стандартное отклонение при 108 нг (11 значений) $s_B = 5{,}4$ нг B.

Примечание. Такие окислители, как нитрат и хромат, мешают проведению реакции. Нитрат можно удалить без потерь бора нагреванием пробы со смесью серной и уксусной кислот с предварительным добавлением анилина [873]. Щелочные и щелочноземельные металлы, а также Zn, Al, Ti, Zr,Fe, Ni и U не мешают определению, но некоторые из этих элементов остаются после выпаривания пробы в виде гидроокисей, которые не растворяются полностью в смеси серной и уксусной кислот и частично захватывают бор.
Хейес и Меткалф [873] несколько видоизменили методики, отказавшись от выпаривания раствора пробы. Они предложили добавлять к небольшому объему (0,25 мл) водного раствора пробы 3 мл реакционной смеси, состоящей из раствора куркумина и смеси серной и уксусной кислот. При этом поглощение, естественно, уменьшается, а воспроиз-

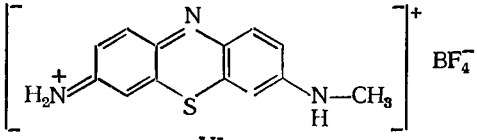
водимость результатов становится хуже, так что необходимо построение специальной калибровочной кривой. Ge образует с куркумином окрашенный комплекс, поглощение которого, однако, в 10 раз меньше поглощения комплекса бора. F^- сильно мешает определению бора.

Пикограммовые количества бора можно количественно определить также при помощи куркумина, применяя хроматографию на бумаге, которая позволяет отделить свободный куркумин и затем провести прямое фотометрирование бора на бумаге [2232, 2256].

Экстракционно-фотометрическое определение бора в виде ионного ассоциата *метиленового голубого с тетрафторборатом* (V) более чувствительно по сравнению с определением бора с карминовой кислотой и диантримидом [545, 1598]. Метод в значительной степени свободен от мешающего влияния сопутствующих элементов, поэтому возможно определение следов бора в сталях без его предварительного выделения [608, 1598]. Недостаток метода — частичная соэкстракция реагента в органическую фазу, что приводит к сильному поглощению раствора сравнения, которое в свою очередь зависит от концентрации кислоты и других факторов. Лучше использовать *монометилтионин (азур С)* (VI), поглощение раствора сравнения которого при одинаковой методике работы ниже, а чувствительность определения соответствующего ионного ассоциата с бором больше [1597].



V

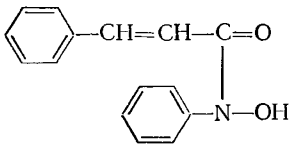


VI

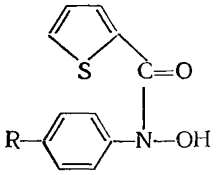
4.2.5. ВАНАДИЙ

Для фотометрического определения ванадия широко используют *бензгидроксамовую кислоту и ее производные*. Из реагентов этого класса прежде всего следует рекомендовать *N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА)*. Этот реагент имеет высокую селективность, а окраска его комплекса с ванадием устойчива во времени. БФГА образует с ванадием (V) в сильнокислых растворах (2—10 н.) нерастворимый в воде комплекс фиолетового цвета, который хорошо экстрагируется хлороформом (на его окраску влияет содержание этилового спирта в хлороформе, стр. 22). Многочисленные ионы металлов, которые образуют с БФГА хелаты в слабокислых растворах, не мешают определению ванадия в сильнокислой среде [1710, 1824, 2383].

Позднее была продемонстрирована возможность определения ванадия с *N-циннамоил-N-фенилгидроксиламином* (I) [1711], *N-2-теноил-N-п-толилгидроксиламином* (II) и *N-2-теноил-N-фенилгидроксиламином* (III) [2147].



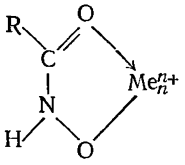
I



II, R = CH_3

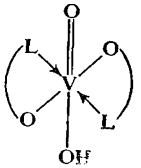
III, R = H

Определению до 100 мкг ванадия с циннамоилфенилгидроксиламином не мешают до 25 мг Ba, Al, Ca, Cd, Ce, Co, Cr^{III}, Th^{IV}, Cu, Fe^{III}, Hg^{II}, Mg, Mn^{II}, Ni, Sr, UO^{2+}, W^{VI}, Zn, Zr^{IV}, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-, BO^{3-}, ацетат- и цитрат-ионы, а также до 2 мг Ti^{IV} и до 15 мг Mo^{VI}. Для определения ванадия была предложена также *2-нафтогидроксамовая кислота* [66, 135]. Фон Басс и Джое провели сравнительное исследование ряда гидроксамовых кислот и показали, что образование окрашенного хелата зависит в основном от pH среды, природы растворителя и концентрации реагента, а не от наличия заместителей у атома азота [136]. В кислой среде гидроксамовые кислоты преимущественно существуют в кетоформе, поэтому, вероятно, большинство хелатов гидроксамовых кислот имеют следующую структуру:



Это предположение подтверждается тем фактом, что комплекс ванадия с бензгидроксамовой кислотой полностью извлекается органическими растворителями из сильнокислых растворов и, скорее всего, является нейтральным. Напротив, соединение ванадия, образующееся в щелочной среде, не экстрагируется [2381].

Почти все хелаты ванадия(V) представляют собой *эфирные комплексы ванадиевой кислоты* с приведенной ниже структурой; в роли донорного атома выступает кислород или азот (реже сера). В кислых растворах экстрагируются недиссоциированные дихелатованадиевые кислоты или их ангидриды.



«Соли» этих кислот, образующиеся в щелочной среде, не экстрагируются. Однако из этого не следует, что ванадий образует связи разного типа с гидроксамовыми кислотами, так как окраска солей может отличаться от окраски свободных кислот. Например, диоксинатованадат щелочного металла желтого цвета, свободная кислота фиолетовая, а диоксинатодиоксованадий(V) гидросульфат, образующийся в результате протонирования группы V=O серной кислотой, зеленый. При этерификации группы OH этиловым спиртом образуется красный комплекс. Однако красная окраска эфира изменяется незначительно при образовании водородных связей между кислородом группы V=O и двумя молекулами спирта. Результаты детального исследования диоксинатованадата [1751, 2248] могут быть с известными ограничениями перенесены и на другие эфирные комплексы ванадиевой кислоты.

Определение V с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином [1710]

Количество: 20—200 мкг V^V.
Область кислотности: 2,8—4,3 н. HCl.
λ=510 нм, ε=4650.

Реактивы. *N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, 0,1%-ный раствор* в несодержащем этанола хлороформе. Раствор реагента при хранении в темной посуде устойчив в течение нескольких дней. *Хлороформ, не содержащий этанола,* получают из продажного препарата 5—6-кратным промыванием водой, сушат над $CaCl_2$ и после перегонки хранят в темной посуде.

Анализируемый раствор пробы, содержащий от 20 до 200 мкг V^V, помещают в делительную воронку и добавляют такое количество 6 н. HCl и воды, чтобы объем раствора был ~25 мл, а кислотность — 2,8—4,3 н. HCl. Затем экстрагируют ванадий 10 мл раствора реагента и водный слой еще два раза промывают 2 порциями хлороформа по 5 мл. Органические фазы помещают в мерную колбу на 25 мл, содержащую небольшое количество безводного Na_2SO_4, и разбавляют хлороформом до метки. Na_2SO_4 не отделяют, так как после встряхивания с хлороформом Na_2SO_4 быстро оседает. Прозрачный фиолетовый раствор фотометрируют при 510 нм относительно раствора реагента или чистого хлороформа (взвесь воды в экстракте можно удалить также центрифугированием, особенно если не требуется высокая точность определения).

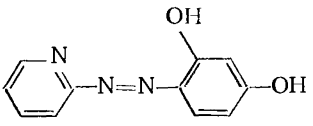
Определению ванадия мешают Mo, Ti, Zr и U, которые связывают реагент. Необходимо также предварительно удалить восстановители, чтобы предотвратить восстановление V^V до V^{IV}.

Определению не мешают (в количестве до 225-кратного избытка) Al, Co, Cr^{III}, Cu, Fe, Mn, Ni, Th, Zn, цитрат-, нитрат-, перхлорат-, фталат-, фосфат-, сульфат- и тартрат-ионы.

Ванадий(V) образует с оксином при pH=3—5 комплекс темно-синего цвета, который экстрагируется хлороформом, бензолом и другими растворителями [1478, 2069, 2143]. Комплекс имеет два максимума поглощения при 550 и 365 нм. Фотометрическое определение ванадия при 550 нм более селективно, хотя коэффициент поглощения комплекса при этой длине волны меньше, чем при 365 нм. *Для экстракции ванадия* из 0,05 М сернокислых и фосфорнокислых растворов *наиболее удобна смесь бутанола с бензолом.* Бутанол играет роль *синергетического реагента* вследствие образования эфирного хелата. В этом случае для определения ванадия достаточно 6-кратного избытка реагента и однократной экстракции. Экстрагируемое соединение имеет состав ванадий : оксин : бутанол = 1 : 2 : 2. Определению мешают лишь Cu, Mo и W. Железо маскируют пирофосфатом [1187].

Для фотометрического определения ванадия применяют также *7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислоту* [1186, 1321]; определению мешают только W и Mo.

Для определения ванадия используют некоторые комплексонометрические индикаторы, а именно *вариаминовый синий* [607], *ПАН* [2072], *ПАР* [333] и *ксиленоловый оранжевый* [334, 997, 1570]. По сравнению



ПАР

с ксиленоловым оранжевым ПАР представляет собой значительно более чувствительный реагент, и определению с ним меньше мешают W и Mo. Однако Ti, Zr и U мешают в большей степени, чем при определении с ксиленоловым оранжевым. Остальные мешающие элементы маскируют добавлением ДЦТА (диаминоциклогексантетрауксусной кислоты).

Определение V^{V} с ПАР [333]

Количество: 1—5 мкг V^{V}.
pH определения: 5—7.
λ=550 нм, ε=36 000.

Реактивы. *ПАР, 0,001 М водный раствор.* Раствор реагента устойчив в течение длительного времени.
ДЦТА, 0,05 М раствор. 17,73 г 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислоты растворяют в 130—150 мл горячего раствора 1 М NaOH и после охлаждения разбавляют водой до 1 л.
Буферный раствор. К 2 М раствору ацетата аммония добавляют уксусной кислоты до достижения pH=5,5.

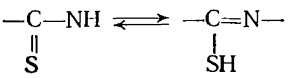
К 5—15 мл слабокислого раствора пробы, содержащему от 1 до 5 мкг ванадия, добавляют 5 мл раствора ДЦТА, 1 мл буферного раствора и 2 мл раствора ПАР. Полученную смесь разбавляют водой до 25 мл. Через 30 мин после этого измеряют поглощение при 550 нм относительно аналогично полученного раствора сравнения. Окраска устойчива в течение 2 ч.

Определению ванадия сильно мешают Nb, U и Ti; W, Mo, Sn, Tl и In в небольших количествах не мешают (допустимо весовое соотношение $V:M \approx 1:50$). Среди ~20 исследованных ионов Fe, Co, Ni и Al не мешают даже в большом избытке.

ПАР был использован для определения ванадия в нефти [2080]. В этом случае образование хелата зависит от температуры и освещения. После добавления реагента пробы выдерживали 30 мин в термостате при 20 °С в темноте.

4.2.6. ВИСМУТ

Висмут, для которого характерно большое сродство к сере, взаимодействует преимущественно с комплексообразующими реагентами, содержащими в качестве донорного атома серу. *Тиоамидная группировка* является высокоселективной [2205]. В присутствии цианида и ЭДТА большинство комплексообразующих реагентов с этой группировкой реагирует только с висмутом и таллием.



Важнейший реагент этой группы — *дифенилтиокарбазон (дитизон)*, который образует с висмутом в области pH=3—11 хелат красно-оранжевого цвета, экстрагируемый четыреххлористым углеродом или хлороформом. Кроме висмута из щелочных растворов в присутствии цианида экстрагируются только Sn, Tl, Pb [936, 1110, 1204]; Sn и Pb одновременно маскируются ЭДТА [121, 2429]. Таллий необходимо предварительно удалить; лучший метод отделения — экстракция галогенида таллия изопропиловым эфиром. Поскольку тартрат- и цитрат-ионы препятствуют экстракции дитизоната висмута, висмут экстрагируется количественно четыреххлористым углеродом при pH>8,5 и хлороформом при pH>10,5.

Определение Bi с дитизоном [121, 2429]

Количество: 1—10 мкг Bi.
pH определения: 10—10,5.
λ=495 нм, ε=80 000 [536].

Реактивы. *Дитизон,* 0,01%-ный раствор в CCl_4.
Цианид калия, 20%-ный раствор.
Mg-ЭДТА, 0,5%-ный раствор.

К 10—20 мл кислого раствора пробы, не содержащего таллия, прибавляют 2 мл раствора Mg-ЭДТА и нейтрализуют раствором аммиака. Затем добавляют 3 мл раствора цианида калия, устанавливают аммиаком pH=10,4 и экстрагируют раствором дитизона порциями по 2 мл до изменения окраски органической фазы. Экстракты собирают в мерную колбу и разбавляют четыреххлористым углеродом до метки. Поглощение измеряют при 495 нм относительно раствора сравнения.

Вместо дитизона для определения висмута применяют *ди-β-нафтилтиокарбазон,* который имеет такую же селективность, но большую чувствительность. Этот реагент образует с висмутом хелат состава 1:3, максимум поглощения которого находится при $\lambda=520$ нм ($\varepsilon=114\,000$) [536]; по данным Гржегоржевского [808], при 530 нм ($\varepsilon=170\,000$).

С меньшей чувствительностью, но со значительно более высокой селективностью висмут можно определить при помощи *диэтилдитиокарбамината натрия (ДЭДК).* Из раствора, содержащего тартрат, ЭДТА и цианид, при pH=11—12 вместе с висмутом экстрагируется только таллий(III), который легко восстанавливается до Tl(I). $Bi(ДЭДК)_3$ экстрагируют $CHCl_3$ или CCl_4 и органическую фазу фотометрируют при 366 нм ($\varepsilon=8620$) [264, 265, 419, 1419, 1666]. Эти растворы чувствительны к свету, поэтому измерение проводят при затемнении в посуде из темного стекла [1666]. При экстракции комплекса висмута *н-пентанолом* или *н-бутанолом* свет не влияет на фотометрическое определение [1087].

Определение Bi с ДЭДК [1666]

Количество: 1—500 мкг Bi на 25 мл раствора.
pH определения: 11—14.
$\lambda=366$ нм, $\varepsilon=8620$.

Реактивы. *Na-ДЭДК,* 0,2%-ный раствор в воде.
Винная кислота, 40%-ный раствор.
ЭДТА, 10%-ный раствор.
KCN, 10%-ный раствор.
Хлороформ, ч. д. а.
NaOH, 2%-ный раствор.

К соляно- или азотнокислому раствору пробы прибавляют 10 мл винной кислоты (30 мл в присутствии 1 г Sn или Sb), 30 мл раствора ЭДТА и нейтрализуют концентрированным раствором аммиака. После охлаждения к раствору добавляют раствор KCN. В присутствии Cu сначала проводят восстановление меди(II) 2 мл 20%-ного водного раствора хлорида гидроксиламина и увеличивают количество KCN от 20 до 60 мл при содержании меди от 0,1 до 1 г. Полученную смесь переносят в делительную воронку из темного стекла. Объем раствора должен быть равен 80—150 мл, а pH≈12, для поддержания или установления pH прибавляют концентрированный раствор аммиака. После добавления 3 мл раствора Na-ДЭДК экстрагируют висмут 3 раза хлороформом порциями по 10 мл в течение 10 мин. Экстракты соединяют и переносят в другую делительную воронку из темного стекла и интенсивно перемешивают 5 мин с 20 мл 2%-ного раствора NaOH. Затем не разделяя фазы, прибавляют 5 мл раствора ЭДТА, 5 мл раствора KCN и снова перемешивают. После этого разбавляют 50 мл воды, вносят еще 3 мл раствора Na-ДЭДК и 10 мин интенсивно перемешивают. Экстракт переносят в мерную колбу на 25 мл, а отделенную водную фазу перемешивают с 2 мл хлороформа. Экстракты соединяют, разбавляют хлороформом до метки и измеряют поглощение при 366 нм относительно раствора сравнения.

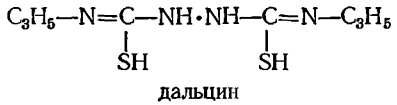
Если количество сопутствующих элементов не превышает 2 мг Tl^I и Pb, 5 мг Hg и не более 100 мг других элементов, для определения висмута достаточно однократной экстракции из ~100 мл раствора с pH=12, содержащего по 5 мл растворов ЭДТА и KCN [419]. При высоком содержании свинца в пробе (в этом случае Pb трудно маскировать) измерение проводят при 400 нм, так как при этой длине волны $Pb(ДЭДК)_2$ не поглощает света [419].

Недостаток $Bi(ДЭДК)_3$ — чувствительность к свету — можно избежать при использовании *пироллидиндитиокарбамината (ПДТК).* Хелат

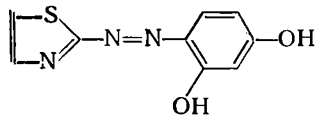
висмута с этим реагентом экстрагируется хлороформом и четыреххлористым углеродом в присутствии ЭДТА при pH=9—9,5 из аммиачных растворов, а при pH=10—11,5 — из растворов едкого натра и имеет максимум поглощения органической фазы при $\lambda_{макс}$=360 нм (ε=9860) [1152, 1153]. Tl^{III} и Sn^{II} экстрагируются вместе с Bi, однако их влияние можно снизить, изменив степень окисления. Большое количество свинца не удается полностью маскировать, но измерение можно проводить при 420 нм; при этой длине волны хелат свинца не поглощает [1152].

В растворах минеральных кислот висмут образует с *тиомочевиной (тиокарбамидом)* желтый довольно устойчивый комплекс, который используют для его фотометрического определения [62, 1229, 1513], однако определение с тиомочевиной менее селективно, чем определение с ДЭДК и ПДТК. Интенсивность окраски зависит от концентрации реагента, температуры и используемой минеральной кислоты, поэтому для получения удовлетворительных результатов необходимо точное соблюдение условий работы. Комплекс имеет два максимума поглощения — при λ_1=322 нм (ε_1=36 000) и λ_2=470 нм (ε_2=9300); максимум в коротковолновой области можно использовать при определении висмута только в перхлоратных растворах в отсутствие галогенид- и металл-ионов. Но даже если проводить измерение при 470 нм в солянокислых растворах, небольшие количества Pd^{II}, Sb^{III}, Te^{IV}, Fe^{III}, Os^{VIII}, Ru^{III} и большие количества Cu, Hg, Pb, Se, Tl мешают [2344, 2413], поэтому тиомочевина имеет лишь небольшое значение в аналитической химии висмута.

Из других производных тиоамида используют: *ди(аллилтиокарбамидо)гидразин (дальцин)* [812] для экстракции висмута хлороформом при pH=2,4—2,7, однако мешают Pb, Cu, Hg и Co, так как образуют с этим реагентом труднорастворимые хелаты; *тиазолилазорезорцин* (ТАР) [905], который образует в кислых растворах с Bi, Pb, Zn, Cd и Cu растворимые в воде красные или красно-фиолетовые хелаты.



дальцин

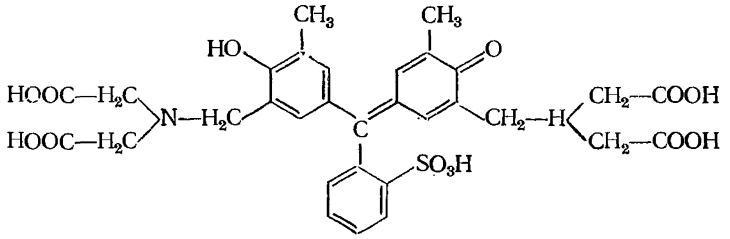


ТАР

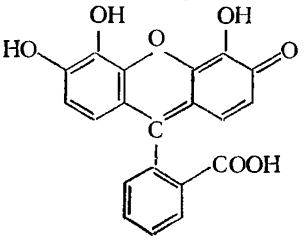
Кроме серусодержащих хелатообразующих реагентов висмут образует интенсивно окрашенные и, как правило, растворимые в воде хелаты с *ароматическими полиоксисоединениями*. Эти реакции малоселективны, и в большинстве случаев перед определением предварительно отделяют висмут экстракцией с ДДТК. *Пирокатехиновый фиолетовый* образует с висмутом в слабокислой среде (pH=2,1—2,6) красно-фиолетовый комплекс ($\lambda_{макс}$=580 нм) [1313, 2122]; закон Ламберта—Бера соблюдается в интервале концентраций 0—300 мкг Bi на 50 мл раствора.

Незначительные количества Sn^{IV}, Zr, Ti, Th, Fe^{III}, Ga, In, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} и Hg мешают определению Bi, мешают также цитрат-, тартрат- и оксалат-ионы. *Бромпирогаллоловый красный* образует с висмутом в кислой среде (pH>1,7) голубой хелат ($\lambda_{макс}$=635 нм) [2114]. Поглощение комплекса линейно возрастает в области от 5 до 250 мкг Bi (на 50 мл раствора). Определению мешают Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, MoO_4^{2-}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, WO_4^{2} галогениды, фосфаты, арсенат и хромат. Сильные комплексообразующие анионы (тартрат, цитрат, оксалат) и ЭДТА разрушают комплекс. *Ксиленоловый оранжевый* образует

в 0,1 н. сернокислом растворе хелат висмута красного цвета ($\lambda_{макс}$ = =545 нм, ε=24 000) [413]. Мешают Fe^{III}, Hf, Mo, Nb, Sb, Sn^{II}, Th и Zr; Zr, Th и Fe маскируют аскорбиновой кислотой и фторидом, Nb, Sb и Sn — лимонной кислотой, а Mo — перекисью водорода. *Галлеин (пирогаллофталеин)* образует с висмутом в слабокислом растворе (pH≈2,3)



ксиленоловый оранжевый



галлеин

комплекс состава 1 : 1, максимум поглощения которого находится при ~530 нм. С этим реагентом определяют от 20 до 150 мкг Bi на 50 мл раствора [1066].

В азотнокислых растворах (1—3 н.) висмут взаимодействует с *кверцетином* с образованием хелата ярко-желтого цвета ($\lambda_{макс}$=436 нм), который недостаточно хорошо растворим в воде. Поэтому определение висмута проводят в смеси вода—метанол (1 : 5). Многочисленные катионы образуют в этих же условиях интенсивно окрашенные хелаты и мешают определению [1030].

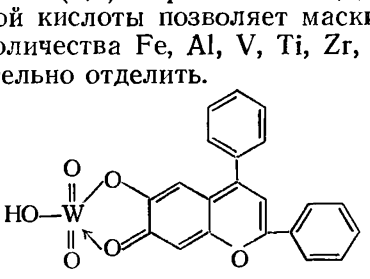
При определении висмута с *торином (тороном)* [1455, 1456] необходимо предварительное отделение сопутствующих элементов. Для этого рекомендуется многократное упаривание пробы с HCl, HNO_3 и $HClO_4$ для удаления Os, Ru и Ge и последующее упаривание с HCl и HBr для отделения Re, Se, Hg, As, Sb и Sn. От остальных элементов висмут можно отделить экстракцией дитизоната висмута четыреххлористым углеродом с последующей реэкстракцией из органической фазы 2 н. соляной кислотой [1456]. Затем определяют висмут с торином в разбавленном растворе хлорной кислоты (0,02 М), измеряя поглощение раствора при 535 нм.

4.2.7. ВОЛЬФРАМ

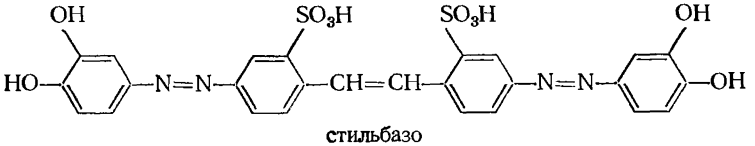
Для фотометрического определения вольфрама в основном используют соединения типа *о-дифенолов* или *о-тиофенолов*. Так, *тайрон (натриевая соль 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты)* в водных растворах при pH=5 образует с W^{VI} комплекс состава 1 : 1. Коэффициент поглощения этого соединения равен 7600 при длине волны 313 нм; закон Ламберта—Бера выполняется, если концентрация вольфрама не превышает 20 мкг/мл. Максимальная окраска комплекса достигается через 30 мин и сохраняется в течение 24 ч. Тайрон — малоселективный реагент, поэтому большое число элементов мешает определению. Однако многие из них отделяют при помощи анионообменных смол [1976].

При взаимодействии вольфрама с *гидрохиноном* в концентрированной серной кислоте раствор окрашивается в яркий оранжевый цвет; максимум поглощения образующегося соединения находится при 478 нм [300]. При помощи этой реакции можно определять от 50 до 150 мкг вольфрама. Определению мешают Mo, Fe, Cr, V, Ti, Th, Nb и Re; влияние Mo и Fe устраняют восстановлением $SnCl_2$; Al, Cu, Mn и Ta не мешают. Чтобы исключить влияние других элементов, рекомендуют *предварительное отделение вольфрама с α-бензоиноксимом* [277, 1634].

Вольфрам(VI) образует с *пирокатехиновым фиолетовым* при pH = =2—6 комплекс, максимум поглощения которого находится при 540 нм. Этот реагент используют для определения W в концентрации от 1 до 6 мкг/мл [1297]. Наиболее чувствительный реагент на вольфрам — *6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранол,* который образует с W^{VI} при pH = =0—0,5 хелат состава 1 : 1. Коэффициент поглощения хелата в хлороформе равен 93 000 (λ=535 нм), однако это значение изменяется [2259]. В 20%-ном этаноле в присутствии цитрата и *0,02%-ного раствора желатины в качестве защитного коллоида* вольфрам определяют с этим реагентом в водной фазе при pH=2. Коэффициент поглощения в этом случае равен 39 000 (λ=500 нм); закон Ламберта—Бера выполняется при концентрации вольфрама до 2 мкг/мл. Определению не мешают (ошибка $\leqslant$2%) следующие элементы (мг): Ni (0,2), Co (1,0), Ca (0,4), Zn (1,0), Cu (0,1) и Mn (0,5). Применение ЭДТА и 0,5 мл 10%-ного раствора тиогликолевой кислоты позволяет маскировать до 10 мкг Mo, а также небольшие количества Fe, Al, V, Ti, Zr, Hf, Sn и Ge; Nb и Ta необходимо предварительно отделить.



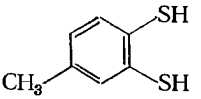
хелат вольфрама с диоксидифенилбензопиранолом



стильбазо

Стильбазо (стильбен-4,4′-бис-[(азо-1)-3,4-диоксибензол]-2,2′-дисульфокислота) образует при pH=2—6 в водных растворах малоустойчивый комплекс состава 1 : 1 красно-коричневого цвета [1102]. При pH$\leqslant$1 образуется комплекс состава 2 : 1 (реагент : W) голубого цвета с коэффициентом поглощения 64 000 при 574 нм ($\lambda_{макс}$=609 нм). Реакция протекает при комнатной температуре довольно медленно; поглощение раствора становится постоянным только через 2 ч. Ускорение реакции повышением температуры невозможно, так как при нагревании комплекс разлагается. Для полного образования комплекса при pH$\approx$1 необходим $\sim$3-кратный избыток реагента, причем сначала реагент прибавляют к нейтральному раствору вольфрамата и затем устанавливают pH=1.

Дитиол (4-метил-1,2-димеркаптобензол) — очень чувствительный и часто использующийся для определения вольфрама реагент. В сернокислом растворе и в присутствии H_3PO_4 образуется хелат сине-зеленого цвета. Количественное образование происходит при pH=0,5—2,0 и по-



сле нагревания при 90—95 °С в течение 30 мин [42]. Показано, что окрашенное соединение с дитиолом образует только W^V [801]. Вольфрам может восстанавливаться самим реагентом, однако для этого необходимо длительное нагревание и проведение реакции в сильнокислой среде [42, 97, 1984]. Вместо этого для восстановления применяют $TiCl_3$ [801], $SnCl_2$ [2091] и иногда гидроксиламин [97]. Определению вольфрама мешает молибден, который также образует окрашенный и использующийся для определения молибдена хелат. Молибден восстанавливается гораздо легче вольфрама, поэтому в определенных условиях сначала можно получить хелат молибдена с дитиолом, который селективно отделяют экстракцией амилацетатом или петролейным эфиром, а затем при помощи более сильных восстановителей получают соответствующее соединение вольфрама. На этом основано определение Mo и W при совместном присутствии.

Для отделения W и Mo от сопутствующих элементов применяют экстракцию хелатов W и Mo с α-бензоиноксимом [909, 1007, 1634], а затем, после превращения в комплексы с дитиолом, проводят фотометрическое определение этих элементов.

Определение W с дитиолом в присутствии Mo [801]

Количество: 10—200 мкг W.
Область кислотности: 9—10 н. HCl.
λ=640 нм.

Реактивы. *Дитиол,* 0,5%-ный раствор в амилацетате. Раствор хранят в холодильнике и готовят ежедневно.
$SnCl_2$, 20%-ный раствор. 20 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 50 мл конц. HCl и разбавляют водой до 100 мл.
HCl_3, раствор в HCl (1:1).

Обработанный соответствующим образом раствор пробы, содержащий до 200 мкг W, помещают в колбу Эрленмейера объемом 100 мл и добавляют 15 мл HCl (1 : 3). После охлаждения прибавляют 3 мл $SnCl_2$ и 10 мл дитиола, встряхивают в течение 10 мин, переносят раствор в делительную воронку, а колбу Эрленмейера ополаскивают дважды амилацетатом порциями 3 и 5 мл. После разделения фаз водную фазу снова помещают в колбу Эрленмейера. Эфирный слой дважды промывают HCl (1 : 1) порциями по 2 и 3 мл. Промывные растворы прибавляют к основному водному раствору (раствор амилацетата содержит теперь только хелат дитиола с молибденом). После разбавления органической фазы амилацетатом до объема 25 мл определяют молибден, измеряя поглощение по отношению к раствору сравнения при 686 нм. Этим методом можно определять от 10 до 200 мкг Mo (стр. 342). Если в пробе Mo отсутствует, достаточно однократной экстракции.
К водному раствору, полученному после отделения молибдена, прибавляют раствор 200 мг $TiCl_3$ в HCl (1 : 1) и смесь нагревают. Затем добавляют такое количество конц. HCl, чтобы раствор пробы был 9—10 н. по соляной кислоте, вносят 10 мл раствора дитиола и нагревают при частом перемешивании 20 мин на водяной бане при 80—90 °С. После охлаждения раствор переносят в делительную воронку и промывают небольшим количеством амилацетата. Водную фазу отделяют, а органическую дважды промывают HCl (4 : 1) порциями по 3—5 мл. Экстракт переносят в сухую мерную колбу на 25 мл и доводят амилацетатом до метки. Если экстракт не прозрачный, то его фильтруют через сухой бумажный фильтр в мерную колбу. Затем измеряют поглощение раствора при 640 нм относительно амилацетата как раствора сравнения.
Метод применяют для определения вольфрама в высокочистых титане, цирконии и тантале.

4.2.8. ГАЛЛИЙ

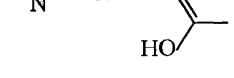
В настоящее время нет высокоселективных реагентов для фотометрического определения галлия. При определении галлия особенно сильно мешают алюминий и индий. Для отделения галлия используют *экстрак-*

цию галлия из концентрированных растворов соляной кислоты диэтиловым эфиром [647, 792, 1254, 2131], *диизопропиловым эфиром* [1477, 1553], *этиловым эфиром уксусной кислоты* [1047] и *раствором ацетилацетона в хлороформе* [2079, 2385]. Полное и быстрое отделение от индия происходит только при экстракции галлия диизопропиловым эфиром из 7 н. HCl; при экстракции диэтиловым эфиром из 5,5—6,5 HCl почти всегда экстрагируется индий.

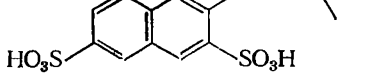
Во всех случаях вместе с галлием экстрагируются количественно Au, Fe и частично As, Sb^{V}, Tl^{III}, Sn, Ge, Se, Te и Mo. Из этих элементов Au, As, Sb, Ge, Sn, Se и Te отделяют *цементацией с кадмиевой стружкой* [1095]. Соэкстракцию железа уменьшают восстановлением Fe^{3+} раствором $TiCl_3$ [478, 993, 1554, 2131]. Таллий(III) восстанавливают до таллия(I) тиосульфатом и при этом одновременно маскируют [20]. Этим способом устраняют также влияние экстрагирующегося вместе с галлием железа в небольшом количестве. Германий отделяют отгонкой из смеси $HCl—HClO_4$ [1250, 1252].

После отделения сопутствующих элементов галлий определяют при помощи *8-оксихинолина (оксина)*, с которым галлий образует в области pH=2,6—3,0 ($\varepsilon_{393}=6470$) [746, 1422] экстрагируемый хлороформом желтый комплекс [746, 1253, 1442, 1452, 1840, 1842]. Вместо оксина можно применять *5,7-дибром-8-оксихинолин* [1424].

С гораздо большей чувствительностью, правда, без повышения селективности, можно определять галлий с *о,о′-диоксиазокрасителями* [903, 1140, 1258]. Из большого числа изученных производных наибольшее значение имеют *о-оксипроизводные «Н-кислоты» и пиридина.* Наиболее чувствительные реагенты — *галлион* ($\varepsilon_{600}=32250$) [1047, 1140, 1258,

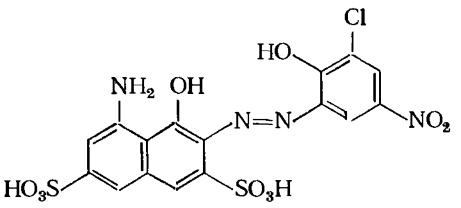


азопроизводные пиридина

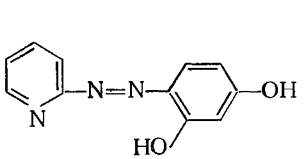


производные Н-кислоты

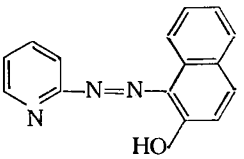
1874] и *4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР)* ($\varepsilon_{530}=63900$) [117, 903]. При применении этих реагентов необходимо очень точно устанавливать pH раствора, так что во многих случаях целесообразно использовать менее чувствительный *1-(2-пиридилазо)нафтол-2 (ПАН)* ($\varepsilon_{560}=21500$) [422, 1968]. Хелат галлия с ПАН экстрагируют хлороформом и измеряют поглощение органической фазы [1968].



галлион

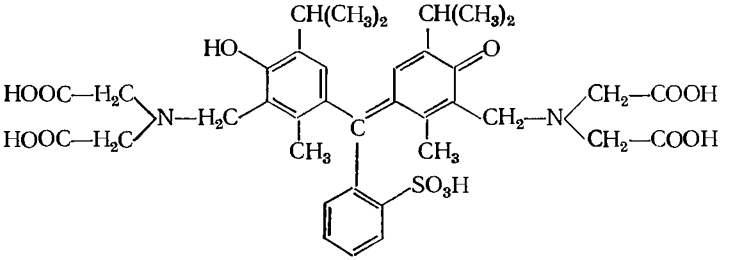


ПАР

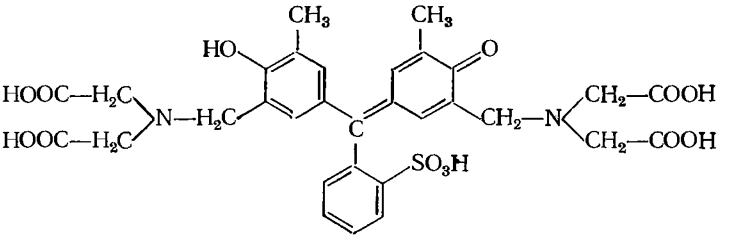


ПАН

Значительно менее подвержены влиянию различных условий реакции *окситрифенилметановые красители** [20]. Если отделены сопутствующие элементы, можно успешно применять *алюминон* ($\varepsilon_{530}=18\,000$) [1432, 1793], *метилтимоловый голубой* ($\varepsilon_{565}=17\,700$) [2191], *пирокатехиновый фиолетовый* ($\varepsilon_{620}=32\,250$) [19] и *ксиленоловый оранжевый* ($\varepsilon_{545}=32\,900$) [1095, 2946].



метилтимоловый голубой



ксиленоловый оранжевый

Определение Ga с ксиленоловым оранжевым [1095]

Количество: 5—140 мкг Ga на 25 мл раствора.
pH определения: 1,5—2,5.
$\lambda=545$ нм, $\varepsilon=32\,900$.

Реактивы. *Ксиленоловый оранжевый,* 0,1%-ный водный раствор.
Ацетатный буферный раствор, pH=1,8.
Кадмиевая стружка.
$TiCl_3$, 20%-ный раствор в 7 н. HCl.
Диизопропиловый эфир, свободный от перекиси.
NaCl, 10%-ный водный раствор.
HCl, 7 и 0,2 н. растворы.

5%-ный (по HCl) раствор пробы объемом ~50 мл отфильтровывают от труднорастворимых хлоридов. К фильтрату прибавляют 1—1,5 г кадмиевой стружки и оставляют на 10 мин. Затем снова фильтруют, осадок промывают 5%-ной HCl, полученный раствор упаривают досуха и остаток растворяют в 7 н. HCl. Этот раствор переносят в делительную воронку на 150 мл, добавляют 3 мл $TiCl_3$ (при содержании Fe от 100 мг и более) и экстрагируют диизопропиловым эфиром двумя порциями по 30 мл. Экстракты объединяют, дважды промывают смесью 5 мл 7 н. HCl и 0,5 мл $TiCl_3$ и затем еще один раз — 5 мл 7 н. HCl. После этого экстракт вносят в стакан на 250 мл, добавляют 0,5 мл NaCl и упаривают досуха. Остаток растворяют в 2 мл 0,2 н. HCl и разбавляют водой до определенного объема так, чтобы 5 мл раствора содержали 50—100 мкг Ga. 5 мл раствора переносят в мерную колбу на 25 мл, прибавляют 2 мл ксиленолового оранжевого и доводят буферным раствором (pH=1,8) до метки. Затем измеряют поглощение раствора при 545 нм относительно аналогично полученного раствора сравнения.

---

* Ахмедли и Глущенко [20] провели сравнительное изучение следующих 16 реагентов: ализарина S, хинализарина, гематоксилина, морина, кверцетина, фенилфлуорона, пирокатехинового фиолетового, галлиона, магнизона, арсеназо I, стильбазо, эриохрома черного Т, дифенилкарбазона, эриохромциана R, ксиленолового оранжевого, метилтимолового синего.

4.2.9. ГАФНИЙ

Для фотометрического определения как гафния, так и циркония пригодны лишь хелатообразующие реагенты, у которых донорными атомами являются кислород или кислород и азот. При этом поведение циркония и гафния одинаково. В настоящее время отсутствуют селективные реагенты для определения гафния в присутствии циркония, и наоборот. В связи с этим хелатообразующий реагент, взаимодействующий с гафнием, можно применять и для определения циркония.

В аналитической практике *гафний отделяют от циркония* при помощи *анионо-* [830] *или катионообменных смол* в сернокислых [1230] или цитратных [176] растворах [1116]. Для этой же цели применяют и хроматографию с обращенными фазами, разделение проводят из роданидных растворов на колонке, заполненной тефлоном и метилизобутилкетоном. О специфических ионообменниках см. стр. 30.

Гафний определяют фотометрически с *арсеназо III* [126], *ксиленоловым оранжевым* [126] и *пирокатехиновым фиолетовым* (после экстракции с *три-н-октилфосфинокисью*) [2388, 2424].

Арсеназо I реагирует и с цирконием, и с гафнием, однако кажущиеся константы диссоциации хелатов несколько различаются: для хелата циркония $K'=1{,}2\cdot10^{-11}$, а для хелата гафния $K'=8{,}6\cdot10^{-11}$. С увеличением концентрации соляной кислоты в слабокислом водном растворе интенсивность окраски хелата гафния по сравнению с хелатом циркония уменьшается в большей степени. Так, в 1 н. солянокислом растворе поглощение хелата гафния составляет $^1/_{19}$ поглощения хелата циркония, а в 0,25 н. — $^1/_2$. Это позволяет определять гафний в присутствии циркония [170, 1137].

Определение Hf в присутствии Zr [170]

Область кислотности: 0,25 и 1 н. HCl.
$\lambda=570$ нм.

Реактивы. *Арсеназо I,* 0,1%-ный водный раствор.
Желатина, 1%-ный водный раствор.

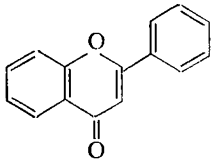
15 мг смеси окисей гафния и циркония растворяют в 2—3 мл HF, прибавляют 2 мл конц. $HClO_4$, 10 мл 4%-ной H_3BO_3 и упаривают досуха. Остаток растворяют в 250 мл 1 н. HCl. Отбирают две аликвотные части пробы по 5 мл и разбавляют 30 мл воды. К одной части добавляют 1,88 мл 4 н. HCl, а к другой — 11,25 мл 4 н. HCl. К обоим растворам прибавляют 2,5 мл раствора желатины, 5 мл раствора арсеназо I и доводят водой объем до 50 мл. Поглощение измеряют при 570 нм относительно раствора сравнения. Из отношения поглощений для 0,25 и 1 н. растворов HCl по калибровочной кривой определяют содержание гафния.

Неоторин образует с цирконием и гафнием в растворах хлорной кислоты хелаты сине-фиолетового цвета. Под действием перекиси водорода эти хелаты претерпевают разные превращения. Окраска хелата циркония переходит в оранжевую, а хелатов гафния — в розовую или розово-фиолетовую [1019], что до сих пор использовалось при капельном обнаружении. Кононенко и соавторы разработали на этой основе метод определения гафния в присутствии циркония.

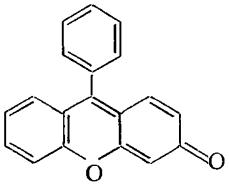
4.2.10. ГЕРМАНИЙ

Германий, для которого характерно высокое сродство к кислороду, в первую очередь взаимодействует с *ароматическими оксисоединениями.* В нейтральных растворах (pH=6—7) германий реагирует преимущественно с соединениями, содержащими в *о*-положениях две гидроксильные группы, а в кислых — с соединениями, содержащими в *о*-положениях гидроксильную и карбонильную группы [213, 1044, 1045, 1081]. Увели-

чение молекулярного веса реагента приводит к сдвигу в более кислую область оптимального значения pH образующегося соединения. Гетероциклические соединения более удобны для аналитических исследований, чем изоциклические [1081]. Для фотометрического определения германия наиболее пригодны *полиоксипроизводные флавона и фенилфлуорона.*



флавон



фенилфлуорон

Реакции германия с этими ароматическими полиоксисоединениями малоселективны, поэтому необходимо предварительное отделение германия от сопутствующих элементов, которое проводят двумя способами.

Первый способ — *отгонка* $GeCl_4$ из концентрированного раствора соляной кислоты [449, 1382, 1543]; отгоняющиеся в незначительном количестве мышьяк и селен не мешают определению германия. Сильно мешает свободный хлор, который образуется из соляной кислоты под действием окислителей, например манганата, присутствующего в растворе при щелочном разложении пробы. Поэтому перед отгонкой германия проводят восстановление пробы $\sim$0,05 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ [1182].

Второй способ, который требует значительно меньше времени, — *экстракция* $GeCl_4$ *четыреххлористым углеродом из растворов 8—9 н. HCl* [85, 644, 900, 1252, 1493, 1506, 1833, 1896, 2100]. Вместе с германием экстрагируется только $AsCl_3$. Экстракцию мышьяка снижают предварительным окислением при помощи $KClO_3$ до As^V [1833]. Затем четыреххлористый германий можно реэкстрагировать водой из органической фазы и определять германий в водной фазе. При экстракции германия *метилизобутилкетоном* или *метилизопропилкетоном* из растворов 7,5 н. HCl возможно прямое определение в органической фазе с *фенилфлуороном* [1949, 1950].

Определение германия лучше всего проводить с *9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуороном (фенилфлуороном).* При взаимодействии германия с фенилфлуороном образуется комплекс красного цвета, недостатком которого является низкая растворимость в воде. Поэтому необходимо, чтобы это соединение находилось в воде в коллоидном состоянии. В качестве *защитных коллоидов* используют *гуммиарабик* или более удобный для этой цели *поливиниловый* спирт [1542]. При определении германия в 1 н. HCl [85, 449, 1182, 1252, 1493, 1559, 1896] или 3%-ной H_2SO_4 [345] для полного развития окраски необходимо выдерживать раствор 30—60 мин. После этого окраска сохраняется в течение нескольких часов. При pH=3,1 полное развитие окраски наблюдается уже через 1—2 мин, однако через 10—15 мин начинается разложение соединения. Чувствительность определения можно повысить, проводя *экстракцию окрашенного комплекса бензиловым спиртом* с последующим измерением поглощения органической фазы [900].

Определение Ge с фенилфлуороном в водной фазе [449]

Количество: 5—50 мкг Ge.
Область кислотности: 1 н. HCl.
λ=510 нм.

Реактивы. *Фенилфлуорон.* 0,03 г реагента растворяют при нагревании в 85 мл этанола при добавлении 5 мл разб. H_2SO_4 (1 : 6). После охлаждения объем раствора доводят этанолом до 100 мл.
Гуммиарабик, 0,5%-ный раствор.
Поливиниловый спирт, 0,25%-ный раствор (степень полимеризации ~1600).
Соляная кислота, ч. д. а. (d=1,19).
Четыреххлористый углерод, ч. д. а.

К 20—25 мл солянокислого (8—9 н. HCl) раствора пробы прибавляют несколько крупинок $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ для восстановления всех присутствующих в растворе окислителей. Затем раствор переносят в делительную воронку объемом 100 мл и встряхивают в течение 2 мин сначала с 10 мл CCl_4 (при содержании в пробе более 20 мкг Ge используют 15 мл CCl_4), а потом два раза с порциями CCl_4 по 5 мл. Органические фазы собирают, промывают 5 мл 9 н. HCl и тщательно отделяют от водной фазы. После этого германий реэкстрагируют из органической фазы, встряхивая один раз с 10 мл воды и затем два раза с порциями воды по 5 мл в течение 2 мин. Водные фазы собирают в мерную колбу объемом 50 мл. К полученному раствору, содержащему весь германий, прибавляют 5 мл раствора поливинилового спирта или гуммиарабика и 5 мл конц. HCl (d=1,19). Смесь хорошо перемешивают, охлаждают до 20 °С, добавляют 15 мл раствора фенилфлуорона и разбавляют до метки водой. Поглощение раствора пробы измеряют через 30 мин при 510 нм относительно также приготовленного раствора реагента.

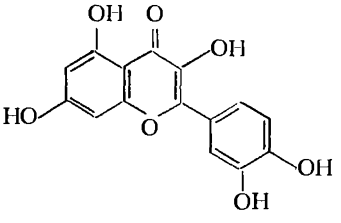
Определение Ge с фенилфлуороном в органической фазе после экстракции [900]

Количество: 0,6—12,5 мкг Ge.
Область кислотности: 0,5 н. HCl.
λ=505 нм, ε=144 700.

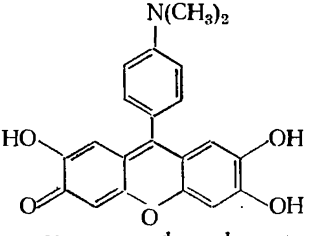
Реактивы. *Фенилфлуорон* (см. выше).
Этанол.
Бензиловый спирт.

В делительную воронку объемом 100 мл помещают 25 мл раствора пробы, который должен быть ~0,5 н. по HCl, прибавляют 5 мл раствора фенилфлуорона и оставляют стоять на 5 мин. Затем образовавшееся соединение германия с фенилфлуороном экстрагируют бензиловым спиртом сначала порцией в 10 мл, а затем дважды порциями по 5 мл, встряхивая смесь в течение 5 мин. Экстракты объединяют в мерной колбе объемом 25 мл и разбавляют этанолом до метки. Поглощение раствора пробы измеряют при 505 нм относительно раствора реагента.

Для определения германия в растворе 0,5 н. HCl вместо фенилфлуорона можно использовать *п-диметиламинофенилфлуорон,* преимущество которого состоит в том, что исключается необходимость добавления защитного коллоида [381, 1064, 2079].



кверцетин

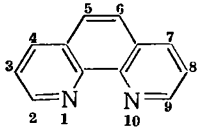


п-диметиламинофенилфлуорон

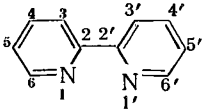
Комплекс германия с *кверцетином,* окрашенный в желто-зеленый цвет, растворяется в 40%-ном водном растворе метанола, поэтому в этом случае также можно провести определение без введения защитного коллоида. Максимум поглощения комплекса находится при 410 нм и при pH=6,4—7,1 его окраска сохраняется в течение 5 ч [1543]. Мышьяк в этом случае не мешает определению. Большое количество соляной кислоты мешает, так как перед определением ее необходимо нейтрализовать, что приводит к высокой концентрации посторонних солей. Поэтому лучше проводить предварительное отделение германия экстракцией в виде $GeCl_4$, а не отгонку.

4.2.11. ЖЕЛЕЗО

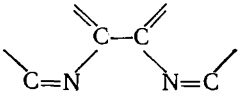
Железо относится к переходным элементам (стр. 59) и образует очень прочные координационные связи с любыми донорными атомами лигандов. Благодаря этому имеется несколько атомных конфигураций в молекулах хелатообразующих реагентов, которые обуславливают высокую селективность определения железа. В первую очередь следует отметить производные *1,10-фенантролина* (I и *2,2'-дипиридила* (II), которые имеют так называемую *ферроиновую структуру* (III). Ферроиновой структурой с небольшими изменениями распределения электронов обладает также *пиридин-2-альдоксим* (IV). Чувствительность определения можно повысить, используя хелатообразующие реагенты с тремя донорными атомами азота, такие, как *терроин* (V). Все перечисленные системы образуют интенсивно окрашенные соединения только с ионами железа(II), рутения(II), осмия(II) и меди(I) и бесцветные устойчивые хелаты с некоторыми катионами тяжелых металлов.



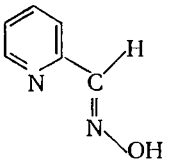
I



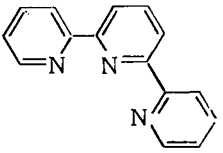
II



III

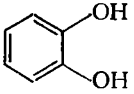


IV

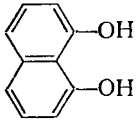


V

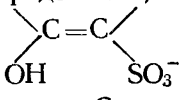
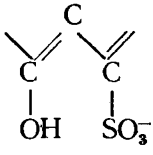
Напротив, селективными на железо(III) являются реагенты, содержащие фенольные ОН-группы. Даже реагент с одной изолированной фенольной ОН-группой взаимодействует с Fe^{3+}; кроме железа с этим реагентом в водно-этанольном растворе взаимодействуют только Ti^{4+} и UO_2^{2+}. Однако реакция малочувствительна. Чувствительность повышается при введении еще одной *фенольной ОН-группы в орто- (VI) или пери-положение (VII)*, но это приводит к значительному ухудшению селективности определения. При замене ОН-группы на SH-группу селек-



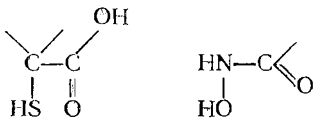
VI



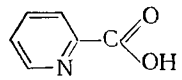
VII

тивность еще более снижается и одновременно повышается чувствительность хелатообразующего реагента к окислению. В аналитических целях лучше использовать соединения с группами NH_2 или SO_3^- в *орто-* или *пери-*положении к ОН-группе. Введение сульфогруппы повышает селективность определения, поэтому в слабокислом растворе соединения с группировкой  реагируют с Fe_3^+ и UO_2^{2+}, а соединения с группировкой  — только с Fe^{3+}. В обоих случаях суль-

фогруппа участвует в образовании хелатного цикла [2033]. Для определения железа(III) имеют значение также следующие хелатообразующие реагенты: *производные α-тиокарбоновой кислоты* (VIII), *гидроксамовые кислоты* (IX) и *производные пиридин-2-карбоновой кислоты* (X).


VIII

IX


X

Для фотометрического определения железа важнейшими являются *ферроиновые* хелатообразующие реагенты. Это объясняется прежде всего их высокой селективностью, а также более или менее хорошей чувствительностью. В основном используют три соединения: *1,10-фенантролин(о,о'-фенантролин)*, *2,2'-дипиридил(α,α'-дипиридил,2,2'-бипиридин)* и *2,2',2''-трипиридил(2,2',2''-терпиридин, 2,6-бис-(2-пиридил)пиридин)*, а также их производные. Эти реагенты образуют с железом(II) хелаты, имеющие интенсивную оранжево-красную окраску, а с железом(III) — почти бесцветные комплексы. *Фенантролин, дипиридил* и их производные образуют хелаты состава 1 : 3, а *трипиридил* — состава 1 : 2, так как этот реагент занимает три координационных места. На чувствительность и селективность этих реагентов влияет расположение заместителей. Так, электрофильные заместители, например Br или NO_2, в положениях 4 и 7 уменьшают основность донорных атомов фенантролина и, следовательно, устойчивость хелата железа, в то время как метильная группа в этих же положениях повышает устойчивость хелата (разд. 1.8, стр. 159). Детальное исследование влияния заместителей на устойчивость хелатов железа показало [295], что *CH_3-группы в положениях 4 и 7* больше повышают устойчивость комплексов, чем *CH_3-группы в положениях 5 и 6*. Метильные группы в *положениях 3* и *8* несколько снижают устойчивость комплексов, а если они находятся в *положениях 2 и 9*, то практически полностью препятствуют образованию комплекса из-за стерических затруднений (см. также стр. 66). Так, *2,9-замещенный фенантролин* не образует с железом(II) хелат состава 1 : 3, хотя дает очень устойчивый комплекс состава 1 : 2 с Cu^+, поскольку при тетраэдрическом расположении лигандов стерические эффекты не влияют на образование комплексов (см. также разд. 1.4.5). Аналогично в случае *дипиридила введение метильных групп в положения* 4 и 4' повышает устойчивость хелатов с железом(II); при замещении в положении 5 и 5' влияние этих групп значительно меньше. Стерическими эффектами обусловлен тот факт, что *6,6'-диметилдипиридил* взаимодействует с медью(I) и не реагирует с железом(II), а *3,3'-замещенные дипиридилы* образуют малоустойчивые хелаты в случае небольших заместителей, как группа CH_3, и вообще не взаимодействуют в случае более объемистых заместителей, потому что компланарность молекулы в результате введения заместителей изменяется.

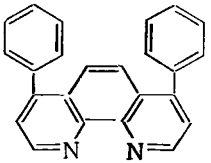
В то время как введение алкильных заместителей в *п*-положение к атому азота может повысить устойчивость хелатов, на *чувствительность* реагентов оно оказывает очень незначительное влияние. Это хорошо видно из данных табл. 25, в которой приведены коэффициенты поглощения хелатов железа(II) с ферроиновой структурой (стр. 144). *Значительное повышение чувствительности* достигается *при введении фенильных групп в п-положение к атому азота ароматического кольца*. Таким образом, среди большого числа реагентов с ферроиновой структурой наиболее чувствительными являются *4,7-дифенилфенантролин (батофе-*

Таблица 25

Коэффициенты поглощения некоторых хелатов железа(II) типа ферроина

Реагент	Область pH	$\lambda_{макс}$, нм	ε, л/(моль·см)	Литература
о,о'-Фенантролин	2—9	512	11 100	1628
2,2'-Дипиридил	3,5—8,5	522	8 600	1628
		522	8 710	109
2,2',2''-Трипиридил	3—10	552	12 500	2365
		552	11 000	1628
2,2'-Бипиримидин	2—6	490	5 350	252
Пиридин-2-альдоксим	10—13	525	11 500	855
4,7-Диметил-1,10-фенантролин		510	14 000	1628
4,7-Дифенил-1,10-фенантролин	4,0—7,0	533	22 400	1628
4,7-Диокси-1,10-фенантролин	>8,0	520	14 800	1887
1,10-Фенантролин-5-сульфокислота	2,5—11	512	12 240	236
1,10-Фенантролин-3-сульфокислота	3—10	517	10 840	236
4,7-Дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота	2,5—11	535	22 000	237
4,7-Диэтил-1,10-фенантролин	3—9	515	15 000	2364
4,7-Диметокси-1,10-фенантролин	3—9	500	12 300	2364
4,7-Дифенокси-1,10-фенантролин	3,9	500	14 700	2364
4,7-Дихлор-1,10-фенантролин		522	15 200	871
4,4'-Диметил-2,2'-дипиридил	3,1—8,3	354	7 860	109, 2118
		528	9 340	
4,4'-Дифенил-2,2'-дипиридил	3,1—8,8	552	21 280	1886, 2018
		386	21 360	
4,4'-Диэтил-2,2'-дипиридил	3,1—12	529	9 880	109, 2018
4,4'-Диамино-2,2'-дипиридил	4—14	379	13 640	1886
4,4'-Дибром-2,2'-дипиридил	1,9—3,1	534	5 550	109, 2018
4,4'-Дихлор-2,2'-дипиридил	1,0—3,1	532	8 300	109, 2018
4,4'-Диметокси-2,2'-дипиридил	3,1—8,3	525	6 680	109, 2018
4,4'-Диэтокси-2,2'-дипиридил	4,0—8,3	525	7 660	109, 2018
4,4'-Дифенокси-2,2'-дипиридил	3,1—8,3	540	8 060	109, 2018
4,4'-Дикарбамид-2,2'-дипиридил	4—12	540	14 940	109, 2018
4,4'-Дикарбокси-2,2'-дипиридил	3,1—12	540	14 760	109, 2018
4,4'-Дикарбоксиэтил-2,2'-дипиридил	3,1—4,0	541	14 150	109, 2018
Трипиридил-*s*-триазин	3,5—7	594	22 600	456, 518, 1482
трис-(4'-Этилпиридил)триазин		605	23 500	518
трис-(4'-Фенилпиридил)триазин		605	25 200	518
3-(4-Фенил-2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин	3—8	561	28 700	1884
2,6-*бис*-(2-Пиридил)-4-фенилпиридин (*терозин*)		569	22 000	2365
2,6-*бис*-(4-Метил-2-пиридил)-4-фенилпиридин (*терозол*)	2,0—10	575	26 300	2365
2,6-*бис*-(4-Этил-2-пиридил)-4-фенилпиридин (*этилтерозол*)	1,0—12	570	27 100	2017
2,6-*бис*-(4-Фенил-2-пиридил)-4-фенилпиридин (*терозит*)	3,1—8,8	583	30 200	2017
2,6-*бис*-(2-Пиридил)-*п*-метоксифенилпиридин		569	26 900	508

нантролин), 4,4'-дифенилпиридил и 2,6-бис-(4-фенил-2-пиридил)4-фенилпиридин (терозит). Введение объемистых гидрофобных групп в молекулу



4,7-дифенилфенантролин

реагента приводит к понижению растворимости хелатов в воде, хотя в данном случае речь идет о катионных хелатах. Отсюда следует, что они могут экстрагироваться из водной фазы в виде ионных ассоциатов с различными анионами; при этом селективность определения значительно повышается.

Несмотря на это преимущество замещенных ферроинов, исходные соединения имеют значение для определения железа. Наибольшее распространение получил *1,10-фенантролин,* который образует с железом(II) в широкой области pH (2—9) растворимый в воде хелат красно-оранжевого цвета ($\lambda_{макс}=512$ нм, $\varepsilon=11\,100$). Это соединение устойчиво в водном растворе в течение нескольких месяцев. Чтобы ограничить гидролиз железа(III), устанавливают pH<3, восстанавливают железо, добавляют фенантролин и затем буферный раствор до достижения определенного pH [502]. В этих условиях комплекс железа количественно образуется при pH=1,5—5,5. Когда гидролиз железа(III) подавляют ЭДТА или другими комплексообразующими реагентами, хелат железа(II) и фенантролина количественно образуется в области до pH=8. При pH>8 комплекс железа(III) с ЭДТА настолько устойчив, что железо не восстанавливается даже в присутствии фенантролина [2300].

В качестве восстановителя пригоден *хлорид гидроксиламмония* [311, 691, 1529]. Часто применяют также *гидрохинон* [105, 465, 939]; реагент следует добавлять после подкисления раствора, иначе гидрохинон и фенантролин образуют окрашенные щелочные или нейтральные растворы, что мешает определению железа. Для восстановления железа можно применять *гипофосфит;* раствор нагревают до ~80 °C [795] или проводят восстановление при комнатной температуре в присутствии Pd^{2+} в качестве катализатора [2028]. Часто рекомендуемый дитионит натрия не следует применять в качестве восстановителя [472, 725], так как выделяется сера, которая мешает определению. Для получения воспроизводимых результатов во всех случаях необходимо сначала провести восстановление железа при оптимальном значении pH, затем добавить фенантролин и лишь после этого установить буферным раствором или раствором NaOH окончательное pH анализируемого раствора [502]. При использовании ацетатного буферного раствора развитие окраски наблюдается через 10 мин [1375, 1395], а при применении цитрата натрия — лишь через 30 мин [105, 465]. Цитрат рекомендуют в том случае, когда раствор пробы содержит большие количества фосфатионов или трех- и вышезаряженных катионов, так как использование ацетатного раствора может привести к образованию осадка, который захватывает железо.

Определение Fe с фенантролином [980, 1375, 1395]

Количество: 5—125 мкг Fe на 25 мл раствора.
pH определения: 1,5—5,5.
$\lambda=512$ нм, $\varepsilon=11\,100$.

Реактивы. *1,10-Фенантролин,* 0,25%-ный водный раствор.
Реагент растворяют при нагревании и хранят в холодильнике.
Хлорид гидроксиламмония, 10%-ный водный раствор.
Ацетат натрия, 25%-ный водный раствор.

Слабокислый раствор пробы помещают в мерную колбу объемом 25 мл и прибавляют 1 мл раствора хлорида гидроксиламмония. Затем к смеси добавляют 2 мл раствора ацетата натрия и устанавливают 2 н. HCl или раствором аммиака pH=3,5. После этого добавляют 2 мл фенантролина и раствор доводят до метки водой. Через 10 мин измеряют поглощение раствора пробы в 1-сантиметровой кювете относительно раствора реагента.

При применении в качестве буферного раствора цитрата натрия, который всегда рекомендуется в присутствии больших количеств сопутствующих элементов, его следует прибавлять только после введения в раствор пробы фенантролина; даже в этом случае максимальная окраска развивается лишь через 30 мин.

Определению железа с фенантролином мешают только немногие из обычно сопутствующих ионов, например фенантролин образует с Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} и Zn^{2+} приблизительно одинаковые по устойчивости, но неокрашенные хелаты, так что небольшое количество железа можно определить в присутствии указанных элементов, если к раствору добавить большой избыток фенантролина. Сильно мешают Cr, Mo, W и Cd, которые образуют с реагентом плохо растворимые соединения, а также Ti, Sn, Pb и Bi, которые при pH определения железа частично выпадают в осадок в виде гидроокисей. Однако почти для всех перечисленных металлов имеются подходящие маскирующие реагенты: Cd, Cr, Bi и Zn можно маскировать ЭДТА, если проводить определение железа при pH=7—8 [2301, 2302]. Так, в присутствии ЭДТА можно *определить железо в висмуте* [918], *кадмии, цинке* [2301] и *в не содержащих железо сплавах* [866]. Элементы, обладающие высоким сродством к кислороду, — титан, цирконий, молибден, вольфрам, таллий, олово, сурьма и теллур — можно маскировать цитратом при pH=3 [894]; ниобий и тантал [2420], а также молибден и вольфрам [1738] лучше маскировать тартратом.

Возможность легко устранить влияние сопутствующих элементов позволяет использовать 1,10-фенантролин для определения железа в различных технических и природных объектах [1116], например в биологических материалах [105, 465, 939, 1725, 1880, 2188], алюминиевых сплавах [978, 1829], сплавах олова и свинца [1562], хроме, марганце, никеле, ванадии, цинке [1341] и силикатах [1090, 1964].

В то время как при определении железа с фенантролином практически все сопутствующие элементы можно маскировать, *определение следов железа* с этим реагентом при высокой концентрации посторонних солей не всегда приводит к удовлетворительным результатам. В таких случаях рекомендуют предварительно концентрировать железо. Простейший метод концентрирования состоит в *экстракции хлороформом или нитробензолом фенантролинатного комплекса железа(II) в виде ионного ассоциата с иодид-* [2302] или перхлорат- [1341] ионами. Использование нитробензола более целесообразно, так как в этом случае коэффициент распределения ассоциата больше.

С одинаковой селективностью, но с большей чувствительностью железо можно определить с *4,7-дифенил-1,10-фенантролином (батофенантролином)*; при этом возможно одновременное концентрирование, так как комплекс хорошо экстрагируется в виде ионного ассоциата *н*-амиловым [966, 1615], изоамиловым [282, 1628, 1959, 2021] и гексиловым спиртами [282, 1934], а также хлороформом [517, 728, 1114] или нитробензолом [455]. Поглощение хелата железа с батофенантролином можно измерять непосредственно в водно-этанольном растворе [1481]. Из-за высокой чувствительности метода, а также потому, что часто реагенты загрязнены небольшими количествами железа, необходимо все растворы реагентов тщательно очищать от примесей железа. Лучший способ — прямая экстракция комплекса железа(II) с батофенантролином. В присутствии ацетата или тартрата железо(III) следует восстанавливать хлоридом гидроксиламмония; в присутствии цитрата, лактата, оксалата или дифосфата лучше проводить восстановление железа аскорбиновой кислотой [450].

Определение Fe с батофенантролином [1114]

Количество: 0,2—130 мкг Fe.
pH определения: 4,0—7,0.
$\lambda = 533$ нм, $\varepsilon = 22\,400$.

Реактивы. *Батофенантролин,* 0,002 М раствор в этаноле.
Хлорид гидроксиламмония. 20 г $NH_2OH \cdot HCl$ растворяют в 70 мл воды, добавляют 5 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, 50 мг батофенантролина и экстрагируют хлороформом порциями по 10 мл до тех пор, пока органическая фаза будет оставаться бесцветной. Очищенный таким образом раствор разбавляют до 100 мл дважды перегнанной водой и хранят в полиэтиленовой посуде.
Цитрат натрия, раствор. 150 г цитрата натрия растворяют в 300 мл 0,3%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Для очистки от железа к полученному раствору добавляют ~100 мг батофенантролина, 5 мл 1 М раствора перхлората натрия и нагревают на водяной бане до 80—90 °С. После охлаждения экстрагируют комплекс железа хлороформом до тех пор, пока органическая фаза не станет бесцветной. Затем полученный водный раствор дважды перегнанной водой доводят до объема 500 мл и хранят в полиэтиленовой посуде.
Хлороформ, дважды перегнанный.
Соляная кислота, ~5 н. раствор, получают насыщением дважды перегнанной воды газообразным хлористым водородом.
Аммиак, ~1 н. раствор, получают насыщением дважды перегнанной воды газообразным аммиаком.

Раствор железа в разбавленной соляной кислоте вносят в делительную воронку объемом 50 мл, прибавляют 2 мл хлорида гидроксиламмония и 2 мл батофенантролина. К полученной смеси добавляют 10 мл цитрата натрия и разбавляют дважды перегнанной водой до объема ~25 мл. Через 15 мин устанавливают аммиаком pH=4,0—5,5 и затем дважды экстрагируют хлороформом порциями по 3 мл. Экстракты объединяют и в зависимости от содержания железа разбавляют до 10 или 25 мл. Взвесь воды из органической фазы удаляют центрифугированием или фильтрованием через сухой фильтр. Поглощение полученного раствора измеряют при 533 нм относительно хлороформа в 1-сантиметровой (5—25 мкг Fe в 10 мл $CHCl_3$) или 5-сантиметровой кювете (до 5 мкг Fe в 10 мл $CHCl_3$).

Вместо фенантролина для определения железа можно применять *2,2′-дипиридил,* который обладает одинаковой селективностью и почти такой же чувствительностью [109, 628, 701, 718, 732, 794, 1905]. Максимум поглощения соответствующего хелата железа, окрашенного в красный цвет, лежит при 522 нм ($\varepsilon = 8700$); наиболее интенсивная окраска достигается при pH=3—8 и устойчива несколько дней. В качестве восстановителей в этом случае могут также применяться хлорид гидроксиламмония [718], гидросульфит [628, 794, 1905], гипофосфит [795] или гидрохинон [732]. Однако наиболее подходящий восстановитель — *аскорбиновая кислота* [701]. Во всех случаях восстановление следует проводить при pH<3 для того, чтобы избежать образования гидроокиси железа(III), которая выпадает в осадок или находится в растворе в коллоидном состоянии. В отношении методики определения и устранения мешающего влияния сопутствующих элементов остается справедливым все сказанное выше для фенантролина.

Чувствительность (но не селективность определения) можно повысить, если использовать хелатообразующий реагент, содержащий не две, а три пиридильные группировки, как в *2,2′,2″-терпиридине* (*α, α′,α″-трипиридиле*) ($\varepsilon_{552} = 12\,500$) [1441, 1450, 2365]. При введении фенольных OH-групп во все пиридиновые кольца этого реагента в *n*-положения к атомам азота получают самый чувствительный реагент из ферроиновой группы — *2,6-бис-(4-фенил-2-пиридил)-4-фенилпиридин (терозит)* ($\varepsilon_{583} = 30\,200$) [1885, 2017]. Однако селективность определения не изменяется.

В то время как для ионов Fe^{2+} высокой селективностью обладают реагенты с ферроиновой группировкой, для *ионов Fe^{3+} сравнительно селективны реагенты с фенольной OH-группой.* Конечно, селективность и чувствительность сильно зависят от других заместителей в молекуле

реагента. Так, комплексы Fe^{3+} с простейшими фенолами имеют коэффициенты поглощения от 20 до 50. Более высокими коэффициентами поглощения обладают комплексы железа(III) с производными фенола, которые содержат в *о*-положении к ОН-группе другие донорные группы, например —OH, —O—CH_3, NH_2, пиридил, —SO_3H или —C(=O)R, что приводит к образованию 5- или 6-членных хелатных циклов. В *о-карбонилфенолах* радикалом R в карбонильной группе может быть H, CH_3, OH, O—CH_3 или NH_2 [783, 2340]. Большинство полифенолов или их производных более или менее чувствительны к окислению в щелочных или сильнокислых растворах, в результате чего реакция комплексообразования часто является довольно сложной [2033].

С аналитической точки зрения *полифенолы с орто- и пери*-диоксигруппами менее селективны, так как кроме Fe^{III} эти реагенты взаимодействуют с Ti^{IV}, V^{IV}, U^{VI}, Mo^{VI}, Nb^{V}, Sb^{III} и Ge^{IV}. Однако селективность определения железа можно повысить, используя маскирующие реагенты. Если протон гидроксильной группы заместить на алкил, то чувствительность определения падает, а при замещении протонов обеих гидроксильных групп на алкилы комплекс не образуется. *При замене ОН-группы на SH-группу* селективность определения снижается, так как с SH-реагентами взаимодействуют элементы, обладающие сродством к сере, такие, как Re^{VII}, Se^{IV} и Te^{IV}. Напротив, Nb^{V} с реагентами этого типа почти не взаимодействует. Ti^{IV}, UO_2^{2+} и Mo^{VI} образуют еще менее устойчивые хелаты с *о-аминофенолами* и *пери-аминонафтолами*, так что селективность реагентов этой группы отличается от селективности полифенолов. Кроме того, эти реагенты более чувствительны к окислению [2033]. Устойчивость полифенолов к окислению можно существенно повысить введением одной или нескольких сульфогрупп, поэтому *сульфопроизводные полифенолов* имеют большее значение как аналитические реагенты [2033].

Полифенолы в кислых, нейтральных и слабощелочных растворах при избытке хелатообразующего реагента образуют с отщеплением протона одноядерные хелаты с отношением M : R, равным 1 : 1 и 1 : 2 в случае двухзарядных и 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 в случае трех- и четырехзарядных катионов металлов. Некоторые из этих комплексов могут быть малоустойчивыми из-за стерических или энергетических факторов. Во всех случаях спектрофотометрическое определение ионов металлов при помощи полифенолов требует хорошего знания равновесий реакций комплексообразования и зависимости реакций комплексообразования от pH раствора, чтобы правильно выбрать условия образования необходимого для определения металла устойчивого хелата [2033].

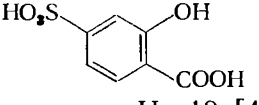
Реакционное поведение хелатообразующего реагента по отношению к Fe^{III} или другим катионам при замещении обеих ОН-групп в *орто-* или *пери-дифенолах* на другие донорные группы изменяется мало. Например, *антраниловая кислота* ведет себя аналогично полифенолам; она также является малоселективным хелатообразующим реагентом и в аналитической химии железа практически не имеет значения.

Хотя фотометрические методы определения железа(III) разработаны с использованием различных производных полифенолов (табл. 26), практическое значение из этого большого ряда реагентов имеют лишь *сульфосалициловая кислота* и прежде всего *7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота (феррон)*. *5-Сульфосалициловая кислота* образует с трехвалентным железом в кислом растворе хелат красного цвета, окраска которого с изменением концентрации $[H^+]$ меняется на желтую и при pH = 7,9 становится чисто желтой. Однако интенсивность окраски также сильно

Таблица 26

Фотометрические характеристики некоторых хелатов железа(III) и производных фенола

Реагент	Область pH	$\lambda_{макс}$, нм	ε, л/(моль·см)	Литература
Фенол		555	19	783
β-Нафтол		645	58	783
Пирокатехин		414 680	835 738	783
Пирокатехин-3,5-дисульфокислота (*тайрон, тиферрон*)	9—10 3,5—4,4	490 Голубой хелат		800, 2411
2,3-Диоксибензойная кислота	1,8—3,0	~600		637
1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (*хромотроповая кислота*)	6,4—8,0 3,5—4,0	640—645 725		2031
Пирогаллол	6,8—7,8	500		2405
о-Метоксифенол (*гваякол*)		524	2160	783
о-Аминофенол		435	8400	783
Салицилальдегид	~2,9	550	1200	14, 310
Салициловая кислота	~1,2	528	3780	310, 783, 1932
Салициловой кислоты метиловый эфир		550	1200	14
Салициловой кислоты амид		550 528	1200 1490	14 783
о-Оксиацетофенон		550	1300	14
Салицилальдоксим	6—7	490		932
Салициламидоксим	8,3—10,0	400		107
Салицилгидроксамовая кислота	8—10	440—460		217
п-Аминосалициловая кислота	1,4—3,0 3,4—4,7	480—500 450—470		1459
5-Сульфосалициловая кислота	1,6—2,6 ~12	510 420	1440 5600	43, 751 688
2-Окси-3-нафтойная кислота	2,9—3,1	586 590	2160 2212	783 1298
2-Нафтол-3,6-дисульфокислота	1,6—2,8	580		2002
8-Оксихинолин	1,5—2,6	637 645	1280 1090	783 1846
	4,5—12,2	465—470 370—375 580	5500 4730 3750	1452 2219
7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота (*феррон*)	4,9—5,3 4,9—5,3 2,9—3,2	365 600 520	7940 5710	301 301 2128
6-Окси-1,7-фенантролин	5—9	570	6500	553
8-Оксихинальдин	4,5—12,2	470 580		1452



зависит от pH и максимальна при pH=12 [43, 751]. Сильное влияние pH на положение максимума поглощения раствора хелата железа и интенсивность окраски приводят к тому, что для определения железа с сульфосалициловой кислотой часто рекомендуют различные области pH и разные длины волн измерения (табл. 27).

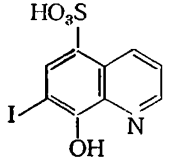
Таблица 27

Условия определения железа с салициловой кислотой

Красный комплекс		Желтый комплекс		Объект анализа	Литература
pH	$\lambda_{изм}$, нм	pH	$\lambda_{изм}$, нм		
2	530	12	430	Чистые растворы	43
1,7	505	6,8	424	Питьевая вода	2164
3,5—4,0	530	—	—	Легкие металлы	138
1,6—2,2	505	6,6	430	Чистые растворы	751
3—5	Зеленый светофильтр	>9,0	Голубой светофильтр	Цинк, алюминий	575

Для определения железа наиболее удобна область pH=1,6—2,2 при использовании цитратного буферного раствора или область pH=11,0—12,0 при использовании боратного буферного раствора. Кроме железа с сульфосалициловой кислотой взаимодействуют некоторые другие элементы, однако небольшие количества мешающих элементов можно маскировать тиосульфатом натрия, так что определение железа в технической воде, сплавах легких металлов и силикатах не требует его предварительного отделения.

Самой высокой селективностью из всех производных и аналогов фенола при определении железа(III) обладает *феррон,* который, правда, образует хелаты со многими двух- и трехвалентными элементами.



Однако почти все без исключения эти соединения окрашены в желтый цвет, в то время как железо(III) образует в слабокислой среде комплекс зеленого цвета состава 1 : 1 [2128, 2408] (см. разд. 1.4.6.3). Определению мешают Cu, Ni, Cr, Co и Al. Влияние этих элементов можно легко устранить, поскольку хелат железа количественно экстрагируется в области pH=2,0—7,7 амиловым спиртом *в виде ионного ассоциата с трибутиламином* [2449]. Экстрагируемый комплекс имеет другой состав, чем комплекс в водном растворе; вероятно, отношение Fe : R : A=1 : 2 : 1. Спектр раствора комплекса железа с ферроном в амиловом спирте имеет три максимума поглощения (при 370, 456 и 610 нм), из которых для количественного определения железа удобен лишь максимум при 610 нм, так как при уменьшении длины волны относительно возрастает поглощение экстрагирующегося соединения трибутиламина с ферроном. Определению не мешают сопутствующие элементы, если для маскирования Cu, Co и Ni использовать цианид, а Bi, W и Mo — цитрат натрия; цианид добавляют только после добавления феррона и затем устанавливают требуемое значение pH при помощи уксусной кислоты.

Определение Fe(III) с ферроном [2449]

Количество: 5—150 мкг Fe^{3+}.
pH определения: 2,5—5,0.
λ=610 нм, ε=5700.

Реактивы. *Феррон,* 0,1%-ный водный раствор.
Буферный раствор. 50 г ацетата натрия и 500 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в воде и разбавляют до 1000 мл.

Ацетат три-н-бутиламмония. Продажный трибутиламин очищают перегонкой в вакууме и нейтрализуют ледяной уксусной кислотой. После интенсивного перемешивания прибавляют избыток амина, который образует верхний слой над остающимся жидким ацетатом аммония. При использовании отбирают пипеткой более тяжелый, чем амин, ацетат аммония.

Изоамиловый спирт.

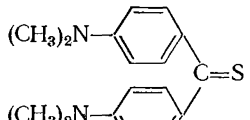
25—50 мл слабокислого раствора пробы (большие количества свободной минеральной кислоты необходимо предварительно нейтрализовать) помещают в делительную воронку объемом 100 мл, добавляют 2—5 мл буферного раствора (в зависимости от содержания кислоты в пробе), 4 мл феррона и 1—2 мл ацетата трибутиламмония. Образовавшийся хелат железа экстрагируют 5 мл изоамилового спирта, после расслаивания (продолжительность ~20 мин) органическую фазу помещают в мерную колбу на 10 мл и добавляют изоамилового спирта до метки. Поглощение полученного раствора измеряют в 1-сантиметровых кюветах при 610 нм относительно контрольного раствора реагентов.

Этот метод можно использовать для определения железа в сплавах легких металлов, цинке, латуни, марганце, горных породах, глинах, стеклах и технических окислах [2450], а также при микроанализе (0,25—5 мкг Fe в 10 мл пробы) [2451].

Наряду с реагентами группы ферроина и производных фенола для фотометрического определения железа были рекомендованы многочисленные другие реагенты, которые, однако, имеют лишь ограниченное применение. Здесь следует упомянуть: *8-хинолинкарбоновую кислоту* [2435], *α-пиколиновую кислоту* [1303] и *β-аминопиколиновую кислоту* [1283], *1-нитрозонафтол-2* [241, 1057] и *нитрозо-R-соль* [512, 1415, 1986], *диметилглиоксим* [943, 1376], *ацетилацетон* [1226, 1349, 1612, 1972] и *теноилтрифторацетон* [278, 1076, 1082, 2157], *меркаптоуксусную кислоту* (*тиогликолевую кислоту*) [1218, 2129], а также малоселективные *полиокситрифенилметановые красители* (формулы см. разд. 4.2.1), *алюминон* [1432, 1850], *пирокатехиновый фиолетовый* [230], *метилтимоловый голубой* [2190], *ксиленоловый оранжевый* [319, 412, 1571] и из группы *о-оксиазокрасителей — 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 (ПАН)* [1739, 1968, 1969].

4.2.12. ЗОЛОТО

Из окрашенных комплексов, использующихся для определения золота, лишь немногие представляют собой *истинные хелаты.* К ним относятся соединения с *диметил-* и *диэтиламинобензилиденроданином* [1116, 1384], *пиридинальдоксимом* [723], *фенил-α-пиридилкетоксимом* [1944], *теноилтрифторацетоном* (*ТТА*) [1762], *дитизоном* [606, 974], *оксином* [2083] и *тиооксином* [1191]. *Тиокетон Михлера* [423], вероятно, реагирует с золотом как монодентатный комплексообразующий реагент (см. ниже). Для хелатообразующих реагентов, взаимодействующих с золотом, характерны функциональные группы, содержащие в качестве активных атомов S, N и O.



тиокетон Михлера

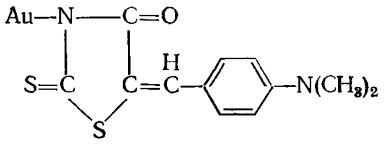
Большое значение для определения золота имеет *экстракция ионных ассоциатов. Ион тетрагалогеноаурата* (III) ($AuCl_4^-$, $AuBr_4^-$) экстрагируют преимущественно неполярными органическими растворителями в виде ионных ассоциатов с многочисленными интенсивно окрашенными катионами; в экстракте определяют интенсивность окраски катиона ассоциата или аурат-иона. Экстракция ионных ассоциатов используется при

определении золота с *родамином В* [705, 1116, 1384], *метил-* и *этилфиолетовым* [547] (в этом случае фотометрически определяют интенсивность окраски катиона ассоциата), а также с *тетрафениларсонийхлоридом* [1467], *полиэтиленгликолем* [2439, 2452] и синергетическим реагентом — *амидом фосфорной кислоты* [2453] (в этих случаях фотометрически измеряют интенсивность окраски аниона ассоциата). Галогеноаураты экстрагируют также *трибутилфосфатом* и *трибутилфосфинокисью* [2185].

Кроме этого, применяют методы, основанные на изменении окраски продуктов многочисленных неспецифических *окислительно-восстановительных реакций* ($Au^{III} \longrightarrow Au^{I}$). В этих случаях используют *3,3′-диметилбензидин (о-толидин)* [705, 1116], *дианизидин* [1116], *вариаминовый синий* [1473] и *лейкооснование малахитового зеленого* [1116].

В общем фотометрические методы определения золота с использованием хелатообразующих реагентов менее разработаны, чем для других элементов.

Золото образует с *п-диметиламинобензилиденроданином* в слабокислых растворах интенсивно окрашенный в красный цвет очень устойчивый коллоид, природа которого до сих пор не выяснена. По мнению Сендела [1844], предпочтительно образуется соединение Au^{I}, которое аналогично соединению серебра (I) с этим же реагентом:



Коттон [464], напротив, считает более вероятным, что золото находится в соединении в форме комплексного аниона Au(III) (хлороаурата).

Определение золота с этим реагентом проводят в водном растворе [1843] или после *экстракции изоамилацетатом в органической фазе*. Экстракционно-фотометрический метод должен давать более воспроизводимые результаты по сравнению с определением в водном растворе [464], однако данных по влиянию других элементов на определение золота этим методом нет.

Для концентрирования следов элемента и отделения золота можно использовать соосаждение с теллуром. При этом золото можно отделить от 0,5 г Fe, Cu, Pb, As и других элементов. Вместе с золотом соосаждаются Pd, Pt, Hg и Ag [1116]. Существенный недостаток реагента — недостаточная устойчивость окраски как в водном, так и органическом растворах. Измерение интенсивности окраски необходимо проводить через определенное время после образования или экстракции комплекса (через 10 мин).

При определении золота в водном растворе мешают Ag, Pd^{II}, Pt^{II}, Hg и Cu, которые образуют с этим реагентом интенсивно окрашенные соединения. Влияние Ag можно устранить осаждением AgCl, а Pd (до 3 мг) — добавлением диметилглиоксима. В 0,1 М солянокислом растворе определению не мешает до 50 мкг Hg; Fe^{III} окисляет реагент с образованием соединения, окрашенного в коричневый цвет; до 100 мкг Fe можно маскировать добавлением NaF. Помимо этих элементов определению мешают окислители, а также большие количества нейтральных солей, которые могут привести к разрушению коллоида и образованию осадка.

С пиридин-2-альдоксимом Au^{III} образует окрашенный в желтый цвет хелат состава 1 : 2 [723]. Соединение имеет максимум поглощения при 380 и 420 нм; при помощи этого реагента можно определять от 30 до 140 мкг Au на 10 мл раствора. Для развития максимальной окраски

требуется 1,5—2 ч. Кроме Co, также образующего с этим реагентом соединение желтого цвета, которое можно использовать для фотометрического определения кобальта, определению золота значительно мешают металлы (мкг): Cu (210), Fe^{II} (18,7), Cr^{VI} (330), Ni (330), V^{V} (330). Не мешают или мешают незначительно следующие металлы (мкг): Mn^{II} (330), Hg^{II} (330), Pb (330), Zr (330), Ag (330), Mo^{VI} (100), Ce^{IV} (130), Ca (200), Se^{IV} (100), Ba (100), Mg (100), Zn (100), Cd (100).

Определение Au с пиридин-2-альдоксимом [723]

Количество: 3—13 мкг Au на 1 мл раствора.
pH определения: 2—4.
λ=420 нм.

Реактивы. *Пиридин-2-альдоксим.* 2,44 г реагента растворяют в 200 мл 35%-ного раствора этанола.
Уксусная кислота, 80%-ный раствор.

Нейтральный раствор пробы, содержащий 30—130 мкг Au, помещают в мерную колбу объемом 10 мл, прибавляют 2—3 капли 80%-ной уксусной кислоты и разбавляют водой. К полученному раствору прибавляют 10 капель реагента и доводят водой до метки. Затем в течение нескольких минут нагревают на водяной бане до температуры 40—45 °С. Через 1,5—2 ч. измеряют поглощение полученного раствора пробы при 420 нм относительно раствора сравнения. Окраска соединения устойчива в течение ~5 ч.

Тиокетон Михлера (4,4'-бис-диметиламинотиобензофенон) [423] образует с Au^{III} при pH=3 окрашенное в красно-фиолетовый цвет соединение, которое экстрагируется изоамиловым спиртом; при этом органическая фаза приобретает интенсивную красную окраску. Экстрагируемое соединение состоит, вероятно, из Au^{I} и продукта окисления реагента состава 1 : 2. Коэффициент поглощения в изоамиловом спирте равен 125 000 при 545 нм, что соответствует предельной концентрации обнаружения 0,0013 мкг Au на 1 мл раствора. Необходимые сведения об этом методе определения до настоящего времени отсутствуют.

Очень чувствительна также реакция золота с *п-аминогиппуровой кислотой* [1679]. При pH=3—5 Au^{III} образует соединение красно-фиолетового цвета, поглощение которого можно измерять при 540 нм; возможно определение 0,065—0,65 мкг Au на 50 мл раствора.

Фенил-α-пиридилкетоксим [1944] образует с Au^{III} растворимый в воде хелат, который экстрагируется хлороформом с желтым окрашиванием органической фазы. При помощи этого реагента определение золота возможно при pH=2,5—9,1; оптимальное pH=3—6. Комплекс имеет максимумы поглощения при 325 и 450 нм. При длине волны 450 нм закон Бера выполняется при концентрации Au от 4 до 16 мкг на 1 мл; коэффициент поглощения при этой длине волны составляет $\sim 10^4$. В водной среде соединение представляет собой хелат состава 2 : 1, а в органической — состава 3 : 1. Окраска развивается очень быстро и остается постоянной по меньшей мере в течение двух недель. Определению до 200 мкг Au не мешают (в количестве до 10 мг) следующие элементы: щелочноземельные металлы, Ag, Al, Bi, Cd, Fe^{III}, Ir^{IV}, Mn^{II}, Os^{IV}, Pb, Pt^{IV}, Rh^{III}, Ru^{IV}, V^{V}, Co, Cu и Ni, которые маскируют ЭДТА. Однако при этом поглощение комплекса золота снижается приблизительно на 5%. Определению мешают Fe^{II}, Hg^{II}, Pd^{II}, CN^{-}, Br^{-}, I^{-}, оксалат-, цитрат- и тартрат-ионы.

С *дитизоном* [606, 974] образуется экстрагируемое золотисто-желтое комплексное соединение $Au(HDz)_3$, что позволяет определять «одноцветным методом» (см. определение свинца) от 0,5 до 10 мкг Au на 1 мл. Мешающие определению золота ионы можно маскировать или

осадить Fe^{III} при помощи H_3PO_4, Pd — SCN^-, Hg — I^-, Ag — Br^-. Медь сильно мешает определению и не маскируется. Дитизон применялся также для концентрирования золота из воды с использованием противоточной экстракции [308].

4.2.13. ИНДИЙ

Свойства индия очень близки свойствам галлия, поэтому для фотометрического определения индия и галлия используют одни и те же реагенты или по крайней мере реагенты, принадлежащие к одинаковым группам соединений. Очень важно предварительное количественное *отделение индия от галлия,* для чего лучше всего использовать *экстракцию.* В то время как галлий можно отделить от сопутствующих элементов экстракцией органическими растворителями из солянокислого раствора, индий из солянокислого раствора не экстрагируется. Из растворов бромистоводородной кислоты удается экстрагировать оба элемента [260, 958], а из раствора иодистоводородной кислоты — только индий [860, 928, 958]. Из *0,5—2,5 н. раствора HI индий экстрагируется количественно* [958]. Индий количественно экстрагируется также из смеси 2,0—2,4 н. KI и 2,0—2,4 н. H_2SO_4 [928, 1094, 1560]. Из органических растворителей в большинстве случаев применяют *этиловый эфир,* однако отделение индия от галлия лучше удается при использовании *циклогексанона* [861]. Индию сопутствуют в более или менее значительных количествах Bi, Cd, Cu, Hg, Sb, Sn, Tl и Zn, так что эти элементы необходимо предварительно отделить, используя другие методы. Обычно индий перед экстракцией отделяют от сопутствующих элементов *осаждением аммиаком гидроокиси,* добавляя, если необходимо, Fe^{III} в качестве носителя; иногда применяют и осаждение сульфидов. Осаждением гидроокиси индия достигается одновременное отделение индия от хлоридов и бромидов, что необходимо для полного отделения галлия от индия [861].

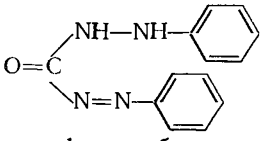
Отделение In [1094, 1560]

Реактивы. *Аммиак,* концентрированный раствор.
Серная кислота, 3 н. раствор.
Тиосульфат натрия.
Этиловый эфир.
Иодистоводородная кислота, 1,5 н. раствор.

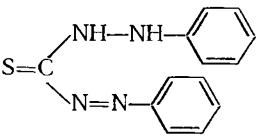
К кислому раствору пробы добавляют 1 мл конц. HNO_3, нагревают до кипения и в еще теплом растворе осаждают аммиаком гидроокиси. Осадок отфильтровывают, промывают раствором хлорида аммония, содержащим аммиак (1%-ный NH_3 и NH_4Cl), растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и снова осаждают аммиаком гидроокиси. Осадок отфильтровывают, промывают раствором аммиака и хлорида аммония, растворяют в горячей 3 н. H_2SO_4 и после охлаждения разбавляют 3 н. H_2SO_4 до определенного объема.
Аликвотную часть полученного раствора, содержащую 5—100 мкг In, помещают в делительную воронку объемом 100 мл и разбавляют водой до 20 мл. После этого к раствору прибавляют 0,1 г тиосульфата натрия, 5 г иодида калия и экстрагируют дважды этиловым эфиром порциями по 20 мл. Объединенные экстракты промывают 1,5 н. иодистоводородной кислотой. Затем экстракты помещают в химический стакан, добавляют 5 мл дистиллированной воды и упаривают для удаления эфира.

В полученном таким образом растворе можно определить индий с *8-оксихинолином (оксином)* [1198, 1253, 1420, 1452] или *5,7-дибром-8-оксихинолином* [1022, 1750]. Индий образует с этими хелатообразующими реагентами при pH=3,5—4,5 хелаты желтого цвета, которые можно извлечь хлороформом. При этом индий можно также отделить от Zn, Cd и других металлов [1412].

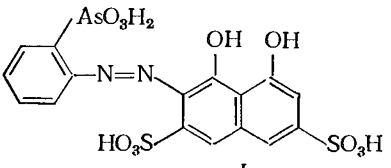
Значительно более чувствительны методы определения индия с *азокрасителями,* такими, как *дифенилкарбазон* [1489], *дитизон* [73, 1352], *арсеназо I* [1351] и *торин* [1457], а также с *азопроизводными пиридина — ПАН* [359, 422, 817, 1968] и *ПАР* [359, 904, 1094] (формулы см.



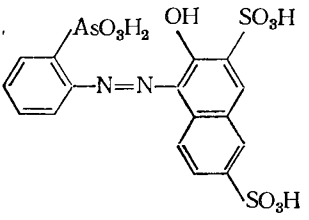
дифенилкарбазон



дитизон



арсенозо I



торин

в разд. 4.2.8). Из этой группы ПАР является не только самым чувствительным, но и наиболее удобным реагентом, так как отклонение pH раствора мало влияет на образование соединения индия с ПАР. Чувствительность реакции с этим реагентом максимальна при pH=6—8 ($\varepsilon_{500}=32\,800$), но при pH=3—4 ($\varepsilon_{500}=17\,100$) меньше сказывается влияние сопутствующих элементов, так как в этих условиях алюминий и прежде всего кадмий не мешают определению; медь можно маскировать тиосульфатом, а небольшое количество железа — цитратом [1094]. При определении индия в технических продуктах необходимо предварительное отделение его экстракцией эфиром в виде соединения InI_3 (см. выше).

Определение In с ПАР [1094]

Количество: 5—120 мкг In на 25 мл раствора.
pH определения: ~3.
$\lambda=500$ нм, $\varepsilon=17\,100$.

Реактивы. *4-(2-Пиридилазо)резорцин* $2\cdot10^{-3}$ М водный раствор.
Ацетатный буферный раствор, pH=3.

Не содержащий эфира раствор пробы объемом ~5 мл вносят в мерную колбу на 25 мл и прибавляют 2 мл раствора реагента. Затем полученную смесь доводят ацетатным буферным раствором до метки и измеряют поглощение при 500 нм относительно контрольного раствора реагента.

Еще большее значение по сравнению с азопроизводными, так же как и для определения галлия (разд. 4.2.8), имеют *окситрифенилметановые красители* [87] (формулы см. разд. 4.2.1 и 4.2.8): *пирокатехиновый фиолетовый* ($\varepsilon_{630}=34\,900$) [1316] [2068], *хромазурол S* ($\varepsilon_{580}=11\,540$) [2067] и *ксиленоловый оранжевый* ($\varepsilon_{560}=25\,900$) [970, 1560]. Но селективность этих реагентов не очень высокая, так что всегда следует предварительно отделять индий от сопутствующих элементов.

Определение In с ксиленоловым оранжевым [1560]

Количество 5—70 мкг In на 25 мл раствора.
pH определения: 3—4.
$\lambda=560$ нм, $\varepsilon=25\,900$.

Реактивы. *Ксиленоловый оранжевый,* 0,05%-ный водный раствор.
Ацетатный буферный раствор, pH=3—4.

Не содержащий эфира раствор пробы (см. выше) помещают в мерную колбу на 25 мл и прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, затем добавляют 2 мл раствора

ксиленолового оранжевого и доводят буферным раствором до метки. Поглощение полученного раствора измеряют при 560 нм относительно полученного в таких же условиях раствора сравнения.

4.2.14. ИТТРИЙ

Свойства иттрия близки свойствам скандия, и для его фотометрического определения можно использовать те же хелатообразующие реагенты (стр. 386). Лантаноиды дают такие же реакции и мешают определению иттрия.

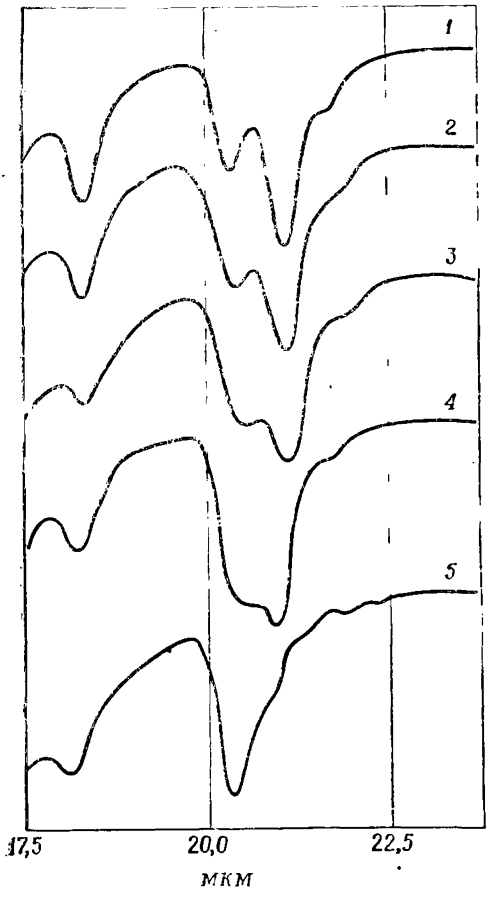


Рис. 17. ИК-спектры оксинатов иттрия и лантана. [*Neeb R.*, Talanta, **13**, 134 (1966)]. *1* — оксинат La; *2* — 23,0% оксината Y; *3* — 43,9% оксината Y; *4* — 82,4% оксината Y; *5* — оксинат Y.

Ниже приведены оптимальные значения pH образования хелатов иттрия и их важнейшие для фотометрического определения свойства.

Ализаринсульфокислота (ализарин S) [1790]; pH=4,7; λ=550 нм.

Пирокатехиновый фиолетовый [2425]; pH=8,4—8,6; λ=665 нм; ε=25 900; определяют 0,2—1,8 мкг/мл иттрия; мешают Al, Be, Cr, Fe, Mo, Ni, Sn, Th, Ti, U, V, PO_4^{3-}.

Бромпирогаллоловый красный [891]; pH=6,0—7,5; λ=665 нм.

Алюминон (ауринтрикарбоновая кислота) [2005]; pH=6; λ=540 нм; определяют 4,5—8,5 мкг/мл иттрия.

Хромазурол S [965]; pH=7,6; Y : R=1 : 2; λ=562 нм; ε=22 600; определяют 0,6—3,5 мкг/мл иттрия; константа устойчивости комплекса $K=1{,}5\cdot10^{10}$.

Арсеназо [708]; pH=8; Y : R=1 : 1; λ=570 нм; ε=25 500. В концентратах Dy и Tb иттрий определяют после разделения при помощи распределительной хроматографии с ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой; 5 мкг Y определяют в присутствии 1 мг Dy [805]. *Арсеназо III* [317, 1862]; в сплавах на основе Cu, Ni и Cr определение иттрия проводят после его экстракции теноилтрифторацетоном [867]; pH=2,5; λ=660 нм; определяют $\leqslant$1 мкг/мл иттрия.

Дикарбоксиарсеназо III [326]; pH=3,5; Y : R=1 : 2; λ=645 нм; ε=79 600.

дикарбоксиарсеназо III

Хелат иттрия с *ПАН (пиридилазонафтолом)* можно экстрагировать этиловым эфиром при pH=9—10. Из смеси, содержащей по 20 мкг Y, La и Ce, Y экстрагируется на 100, La — на 0,1 и Ce — на 33%. Максимумы поглощения комплекса иттрия с ПАН в эфирном экстракте находятся при 530 и 560 нм [1969].

Антранилдиуксусная кислота образует с иттрием при pH≈4 хелат состава 1 : 1; кажущаяся константа нестойкости равна $3{,}4 \cdot 10^{-6}$; закон Ламберта—Бера выполняется вплоть до концентрации иттрия 30 мкг/мл [535].

Анализ оксинатов иттрия и лантана при помощи метода инфракрасной спектроскопии в области CsBr дает возможность определить их в смеси без предварительного разделения [1494, 1495, 1497]. Для этого осаждают оксинаты обоих металлов, взвешивают осадок, прессуют смесь оксинатов с KBr и измеряют поглощение при 21,1 мкм (полоса оксината лантана) и 20,3 мкм (полоса оксината иттрия) (рис. 17). Поглощения оксинатов корректируют, учитывая поглощение основы при 23,5 мкм. Из отношения измеренных значений при помощи калибровочной кривой получают процентный состав смеси оксинатов и, принимая во внимание общий вес оксинатов, находят содержание иттрия и лантана в пробе.

ИК-определение Y в присутствии La [1494, 1495, 1497]

Количество: 10—15 мкг смеси YCl_3 и $LaCl_3$.
λ_1=20,3 мкм для Y.
λ_2=21,1 мкм для La.
λ_3=23,5 мкм (основа).

Реактивы. *Оксихинолин,* 4%-ный раствор в 2 н. уксусной кислоте.
Мочевина.

Раствор, содержащий 10—15 мг хлоридов иттрия и лантана, упаривают на водяной бане, к остатку прибавляют 0,5 мл конц. HNO_3, 20 мл воды, 2—3 мл раствора оксихинолина и 0,7 г мочевины. Полученную смесь оставляют стоять на водяной бане (4—5 ч); при этом преимущественно осаждается оксинат иттрия. Затем к смеси прибавляют еще 1—2 мл раствора оксихинолина и для полного осаждения оксината лантана добавляют 2 н. раствор аммиака. Осадок оксинатов иттрия и лантана отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат при 130 °С до постоянного веса и взвешивают.
Приблизительно 3—5 мг осадка перемешивают точно в течение 5 мин с 700 мг KBr, используя вибратор, и прессуют в течение 5 мин при 30 атм в вакууме (масляный насос). Условия смешивания должны быть постоянными. Поглощение определяют при 20,3, 21,1 и 23,5 мкм и отношение поглощений рассчитывают по формуле

$$E' = \frac{E_{20,3} - E_{23,5}}{E_{21,1} - E_{23,5}}.$$

Для построения калибровочной кривой используют значения E' или $\lg E'$ в зависимости от процентного содержания оксината иттрия в осадке.

Определение Y с ализарином S [1790]

Определение проводят по методике, данной для лантаноидов (стр. 328). Этот метод позволяет определять 0,8—8 мкг/мл иттрия.

4.2.15. КАДМИЙ

Единственный хелатообразующий реагент, удобный для фотометрического определения кадмия, — *дитизон* [974].

При pH>7 кадмий образует с дитизоном первичный дитизонат состава $Cd(HDz)_2$. Это соединение экстрагируется хлороформом или четыреххлористым углеродом с красно-розовым окрашиванием органической фазы и имеет в этих растворителях максимум поглощения при

~505—520 нм. Хелат образуется быстро и количественно, а его раствор в CCl_4 наиболее устойчив из растворов первичных дитизонатов по отношению к раствору щелочи. В слабокислых растворах (pH<3) первичный хелат кадмия разлагается. Такое поведение дитизоната кадмия позволяет определять кадмий в присутствии дитизонатов других металлов, которые разлагаются сильной щелочью (Bi, In, Pb, Tl) или устойчивы к действию кислот (Ag, Hg, Pd, Au, Cu, Co, Ni).

Для определения кадмия в присутствии большого количества цинка особенно важно то, что $Zn(HDz)_2$ значительно хуже экстрагируется четыреххлористым углеродом, чем $Cd(HDz)_2$ [650, 1839]. Хотя растворимость $Cd(HDz)_2$ в $CHCl_3$ выше и интенсивность окраски экстракта сохраняется более длительное время, чем в случае CCl_4, для определения кадмия в основном используют четыреххлористый углерод. Поскольку экстракцию кадмия проводят из сильнощелочного раствора, растворитель должен быть очень чистым.

При экстракции кадмия раствором дитизона в четыреххлористом углероде из сильнощелочных растворов (pH>14) Bi, In, Zn, Pb и Tl, находящиеся в 1000-кратном избытке по отношению к кадмию, не извлекаются в органическую фазу. Разделение можно улучшить, промывая экстракт 0,5 н. NaOH. Серебро и палладий уже при pH>7 не экстрагируются, так как в этих условиях образуют нерастворимые в четыреххлористом углероде *вторичные дитизонаты* (Ag_2Dz и PdDz соответственно) (стр. 86) [974].

Hg^{II}, Au^{III} и Cu^{II} при pH>7 экстрагируются вместе с кадмием и мешают определению, однако эти металлы в количестве от 10- до 100-кратного избытка перед определением можно удалить экстракцией дитизоном при pH<3.

Во всех случаях Co и Ni мешают определению кадмия; лучшие методы устранения этих металлов — маскирование диметилглиоксимом или экстракционное отделение [1629, 1980]. Mn^{II}, а также Fe^{III} в присутствии гидроксиламина не мешают определению.

Тартрат- и цитрат-ионы мешают лишь в нейтральных растворах, но не в сильнощелочном растворе и могут использоваться для предотвращения образования осадка гидроокисей. Цианид-ионы мешают только при высоких концентрациях и в небольшом количестве могут применяться в качестве маскирующего реагента; сульфид-ион мешает определению.

Если экстрагировать $Cd(HDz)_2$ из сильнощелочного раствора, то избыток реагента остается в водной фазе в виде иона HDz^-, и, таким образом, получают возможность измерения по «собственной окраске хелата» (раствор хелата без избытка реагента; измерение проводят относительно растворителя). Измеряют поглощение непосредственно красного хелата $Cd(HDz)_2$ при 520 нм; этот метод особенно пригоден для определения очень небольшого количества кадмия. Однако раствор $Cd(HDz)_2$ в четыреххлористом углероде не очень устойчив; более того, из-за относительно низкой растворимости хелата кадмия в четыреххлористом углероде иногда образуются хлопья или осадок. При высоком содержании кадмия иногда целесообразнее разрушить экстрагированный хелат кадмия встряхиванием экстракта с 1 н. HCl и измерять поглощение свободного дитизона при 620 нм относительно четыреххлористого углерода.

Определение Cd с дитизоном [705, 974]

Количество: 0,1—1 мкг/мл Cd.
pH определения: $\geqslant 14$.
$\lambda = 520$ нм, $\varepsilon = 65\,000$.
$\lambda = 620$ нм, $\varepsilon = 32\,800$.

Реактивы. *Дитизон, исходный стандартный раствор* готовят следующим образом. 100 мл 0,02%-ного раствора дитизона в CCl_4 четыре раза встряхивают с аммиачной водой (1 мл 10%-ного раствора NH_3 на 200 мл воды) порциями по 50 мл. Объединенные водные растворы дитизона фильтруют через бумажный фильтр, прибавляют 100 мл CCl_4, 1 мл 25%-ной HCl и тотчас же экстрагируют. Органическую фазу зеленого цвета трижды промывают водой порциями по 50 мл и снова фильтруют.
Дитизон, 0,001%-ный рабочий раствор готовят непосредственно перед употреблением разбавлением 10 мл стандартного раствора до 200 мл.
Тартрат калия и натрия, 20%-ный раствор.
Промывной раствор, 0,5 н. NaOH.
NaOH, 2,5 н.
Серная кислота, 1 н.

К 10 мл раствора пробы добавляют такое количество раствора тартрата, чтобы предотвратить образование осадка гидроокисей при последующем подщелачивании раствора. Затем раствор нейтрализуют и еще добавляют равный объем 2,5 н. раствора NaOH. После этого кадмий полностью экстрагируют несколькими точно измеренными порциями раствора реагента до тех пор, пока последняя порция при 30-секундном встряхивании с водным раствором не будет оставаться зеленой. В случае серийного анализа можно упростить методику, проводя экстракцию лишь один раз большим избытком раствора реагента как при анализе, так и при экстракции стандартных растворов для калибровочной кривой.
Экстракты объединяют в другой делительной воронке, разбавляют точно отмеренным количеством CCl_4 для того, чтобы избежать образования перенасыщенного раствора $Cd(HDz)_2$ в CCl_4. После этого экстракт встряхивают в течение 1 мин с 20 мл промывного раствора и сразу же после разделения фаз измеряют поглощение при 520 нм относительно четыреххлористого углерода. Вместо этого красный экстракт можно встряхивать в течение ~20 с с 10 мл серной кислоты. Затем измеряют поглощение раствора дитизона зеленого цвета при 620 нм относительно четыреххлористого углерода.

Для фотометрического определения кадмия предложены некоторые известные комплексонометрические *металлиндикаторы.*

Кадмий образует с *ксиленоловым оранжевым* комплекс состава 1 : 1, при помощи которого при 575 нм можно определить до 120 мкг кадмия [1569].

В некоторых случаях удобным и простым является определение кадмия с *ПАН (пиридилазонафтолом)* (стр. 289) [203]. ПАН образует с кадмием устойчивый хелат красного цвета, который можно экстрагировать хлороформом. Влияние Ni, Cu, Co и Fe (но не Mn) удается устранить *маскированием цианидом калия и непосредственно после этого демаскированием кадмия формальдегидом.* При этом ПАН следует добавить перед прибавлением формальдегида. Мешающее влияние большого количества железа(III) можно снизить его восстановлением. Цинк реагирует с ПАН при pH=4,5—10 также с образованием хелата красного цвета, который, однако, в отличие от хелата кадмия не разлагается *диэтилдитиокарбаминатом натрия (ДЭДК).* Поэтому кадмий можно определять в присутствии цинка, используя разницу в поглощении экстракта до и после обработки ДЭДК.

Определение Cd с ПАН [203]

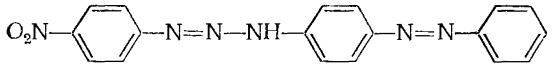
Количество: 5—60 мкг Cd на 25 мл раствора.
pH определения: 6—10.
λ=550 нм.

Реактивы. *Буферный раствор,* 70 мл 25%-ного раствора NH_3 и 10 г NH_4Cl в 1 л воды.
KCN, 0,2 н. раствор.
ПАН, 0,1%-ный раствор в этаноле.
Формальдегид, 20%-ный раствор.
Диэтилдитиокарбаминат натрия, 0,225%-ный раствор.

К слабокислому раствору пробы прибавляют 2 мл буферного раствора и разбавляют водой до ~15 мл. К полученному раствору добавляют, соблюдая последовательность, 5 мл 0,2 н. KCN, 1 мл ПАН и 0,2 мл формальдегида и встряхивают смесь в течение 30 с. Затем раствор перемешивают 1 мин с точным объемом хлороформа (10 мл),

фильтруют экстракт через вату и измеряют поглощение при 550 нм относительно раствора сравнения, содержащего реагент.
В присутствии цинка экстракт встряхивают 1 мин с 10 мл раствора карбамината, снова измеряют поглощение и определяют кадмий, используя разницу в поглощении.

Кадион (п-нитробензолдиазоаминобензол-п-азобензол) образует с ионами Cd^{2+} в щелочном растворе *адсорбционное соединение* красно-розового цвета, которое в растворе стабилизуют *поливинилпирролидоном.* Максимум поглощения этого соединения находится при 475 нм. Mg^{2+}, Hg^{2+} и Ag^{+} дают такую же реакцию [402]. Этот реагент используют для определения кадмия в пищевых продуктах [1166].



4.2.16. КАЛЬЦИЙ

Имеющиеся для фотометрического определения кальция реагенты не обладают достаточной селективностью, поэтому в большинстве случаев необходимо предварительное отделение сопутствующих элементов. Осаждение не рекомендуется из-за адсорбции кальция осадком. Исключение представляет осаждение мешающих ионов металлов в виде сульфидов из кислого раствора. *Отделение кальция от других щелочноземельных металлов осаждением в виде карбоната или оксалата* требует многократного переосаждения [102], а при небольшом количестве кальция приводит к значительной его потере. Лучшим методом отделения кальция от сопутствующих элементов является *экстракция.* Кальций экстрагируется количественно в узкой области pH (11,2—11,9) *раствором оксина и н-бутиламина в хлороформе* в виде соединения $(C_4H_9)NH_3[CaOx_3]$. Для экстракции применяют 2%-ный раствор *оксина в хлороформе,* содержащий 2% *н*-бутиламина. При этом кальций можно определить непосредственно, измеряя поглощение органической фазы, если предварительно стабилизовать комплекс добавлением метанола [2234]. Мешающие элементы можно маскировать прибавлением цианида калия и тартрата или отделить предварительной экстракцией.

Определение Ca с оксином и бутиламином [2234]

Количество: 50—200 мкг Ca.
pH определения: 11,6±0,2 в присутствии тартрата, 11,3±0,2 в отсутствие тартрата.
λ=370 нм, ε=6370.

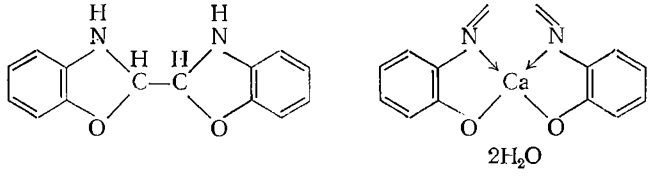
Реактивы. *Оксин,* 0,1%-ный раствор в хлороформе, содержащий 2% *н*-бутиламина; 2,0%-ный раствор в хлороформе; 2,0%-ный раствор в хлороформе, содержащий 2% *н*-бутиламина.
н-Бутиламин, х. ч.
Метанол, х. ч.
Тартрат калия и натрия, 1 н. раствор.
NaOH, 1 н. раствор.
NH_3, 1 н. раствор.
HCl, 0,2 н. раствор.
Na_2SO_4, безводный.
KCN, ч. д. а.
H_2O_2, 30%-ный раствор.

К слабокислому раствору, содержащему 50—200 мкг Ca, прибавляют 5 мл 1 н. раствора тартрата и в зависимости от природы мешающих определению металлов используют следующие методики:
I. *Определение Ca в присутствии больших количеств Al, Bi и Co.* К раствору пробы в хлорной кислоте с pH=2,0—3,0 прибавляют, если раствор содержит V, U, Ti, 1—3 мл раствора перекиси водорода, переносят в делительную воронку и разбавляют водой до ~50 мл. Затем часть мешающих определению металлов экстрагируют 2%-ным раствором оксина в хлороформе порциями по 20 мл до тех пор, пока органическая фаза

не будет оставаться бесцветной. Раствором аммиака устанавливают pH водной фазы 9—10 и снова экстрагируют 2%-ным раствором оксина в хлороформе. Для полного отделения РЗЭ, Sc, Zr, а также Mg 1 н. аммиаком устанавливают pH=11,0 (±0,3) и экстрагируют еще раз 0,1%-ным раствором оксина, содержащим 2% *н*-бутиламина, до тех пор пока органическая фаза не будет оставаться бесцветной. Затем к водной фазе прибавляют 1 н. NaOH до достижения pH=11,6 (±0,2) и экстрагируют кальций дважды 2%-ным раствором оксина в хлороформе, содержащем 2% *н*-бутиламина, порциями по 25 мл. Экстракты собирают в мерную колбу на 50 мл, сушат небольшим количеством Na_2SO_4 и доводят хлороформом до метки. Аликвотную часть этого раствора помещают в мерную колбу на 25 мл, прибавляют 1 мл (4% общего объема) метанола и разбавляют хлороформом до метки. Поглощение раствора измеряют при 380 нм относительно аналогично полученного раствора сравнения.

II. *Определение Ca в присутствии больших количеств Fe, Zn, Cd, Sr и Ba.* К слабокислому раствору, содержащему винную кислоту, добавляют 1—2 г $NaHSO_3$ для восстановления Fe^{III}, непродолжительное время нагревают, нейтрализуют небольшим количеством аммиака и после прибавления 1—2 г KCN нагревают ~5 мин при температуре 80—100 °С. Охлажденную смесь переносят в делительную воронку, разбавляют до ~50 мл и, если необходимо, прибавляют несколько капель 1 н NaOH или 1 н. HCl для установления pH=11,6 (±0,2). Затем экстрагируют кальций дважды 2%-ным раствором оксина в хлороформе, содержащим 2% *н*-бутиламина, порциями по 25 мл; при этом вместе с кальцием частично извлекаются Fe, Zn, Cd, Ba, Sr и другие элементы. Кальций и другие элементы при помощи 50 мл 0,2 н. HCl реэкстрагируют. (Равновесное pH водной фазы должно быть равно ~8.) Таким образом, полученный водный раствор содержит весь кальций, следы Fe, Zn, Cd, а также часть Sr, Ba и других элементов (например, Mg и Co). После прибавления к водной фазе нескольких миллилитров 1 н. раствора NaOH до получения pH=11,0 (±0,3) все эти элементы (кроме Sr и Ba) экстрагируют 0,1%-ным раствором оксина в хлороформе, содержащим 2% *н*-бутиламина. Затем количественно экстрагируют кальций при pH=11,3 (±0,1) (в отсутствие тартрата) по вышеописанной методике. Для полного отделения кальция от Sr и Ba реэкстракцию при pH≈8 и экстракцию pH≈11,3 повторяют еще два раза. Определение кальция проводят, как описано в методике I. Если анализируемая проба содержит большие количества Fe и Al, а также Bi и Co, основное количество железа отделяют экстракцией эфиром из 6 н. HCl и затем поступают, как описано в методике I.

Более селективным реагентом по сравнению с оксином является *глиоксаль-бис-(2-оксианил) (ГБОА),* который в свободном состоянии представляет собой оксазол, переходящий при образовании комплекса в *глиоксаль-бис-(2-оксианил)*. Реагент образует устойчивые окрашенные хелаты только с двухзарядными катионами металлов, большую часть



которых можно маскировать тартратом и цианидом [2236, 2369]. Некоторые элементы, особенно *свинец и висмут,* разрушают реагент с образованием очень устойчивых бесцветных комплексов. Поэтому эти элементы необходимо предварительно отделить осаждением в виде сульфидов из кислого раствора или, если они присутствуют в не очень больших количествах, *маскировать о-аминофенолом.* От *стронция* и *бария,* которые также образуют с ГБОА окрашенные комплексы, кальций удается отделить экстракцией в присутствии небольшого количества карбоната [2236].

Определение Ca с ГБОА [2236]

Количество: 5—30 мкг Ca.
Область определения: 0,04—0,16 н. NaOH.
λ=520 нм, ε=16 305.

Реактивы. *ГБОА,* $2 \cdot 10^{-3}$ М (0,048%-ный) раствор в метаноле или 0,6%-ный раствор в этаноле (раствор готовят ежедневно!).
Тартрат калия и натрия, 0,1 н. раствор.
KCN, 0,5 н. раствор.
Na_2CO_3, 0,1 н. раствор.
HCl, 0,01 и 1 н. растворы.
NaOH, 0,1 и 2,0 н. растворы.
Смесь хлороформ — н-гексанол (1 : 1).

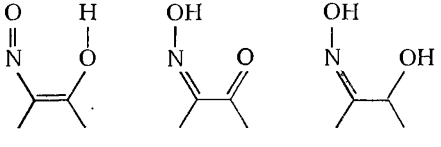
Раствор пробы, содержащий 150—300 мкг Ca, помещают в мерную колбу на 250 мл и, если он нейтрален, прибавляют 25 мл 1 н. HCl. Если присутствуют мешающие элементы, которые должны быть отделены сероводородом, раствор разбавляют дважды перегнанной водой до 200 мл и нагревают до температуры ~80 °С. При периодическом встряхивании через раствор пропускают газообразный сероводород в течение 20 мин. Реакционную смесь охлаждают и разбавляют дважды перегнанной водой до 250 мл. Часть этого раствора, ~75 мл, центрифугируют в течение 10 мин, отбирают пипеткой 25 мл (что соответствует 15—30 мкг Ca), смешивают с 5 мл 0,1 н. раствора тартрата, упаривают до ~10 мл и нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH.
Если после этого раствор содержит посторонние элементы, которые можно маскировать тартратом и цианидом, то к нему прибавляют 1 мл раствора цианида, разбавляют до 20 мл, добавляют 25 мл 0,048%-ного раствора ГБОА, 2 мл 2 н. NaOH и разбавляют дважды перегнанной водой до 50 мл. Спустя 10 мин измеряют поглощение раствора при 520 нм относительно соответствующего раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме кальция.
Если анализируемый раствор содержит большие количества двухзарядных катионов, особенно Be, Mg, Sr, Ba и UO_2^{2+}, то к нейтральному раствору пробы, упаренному до 10 мл, добавляют 10 мл 2 н. NaOH, 5 мл 0,1 н. Na_2CO_3 и 5 мл 0,5 н. KCN, переносят в делительную воронку на 150 мл, смешивают с 2 мл 0,6%-ного раствора ГБОА и экстрагируют дважды смесью хлороформ — гексанол (1 : 1) порциями по 25 мл. Органические фазы сливают во вторую делительную воронку, содержащую 20 мл 0,01 н. HCl, и реэкстрагируют кальций. Органическую фазу отбрасывают, а водную — нейтрализуют 0,1 н. NaOH, прибавляют 5 мл тартрата и далее поступают, как описано выше.

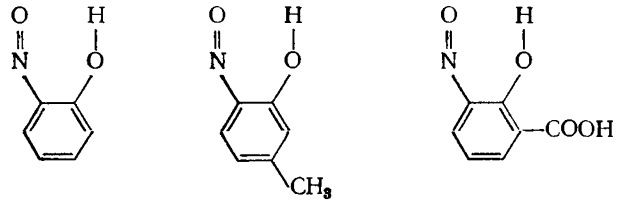
Из других рекомендуемых реагентов в первую очередь следует упомянуть *кальцион ИРЕА* [890, 1255, 1584]. Этот реагент довольно селективен и образует очень устойчивый комплекс с кальцием и лишь малоустойчивые комплексы со стронцием и барием, так что эти металлы практически не влияют на определение кальция (стр. 93 и сл.).

Применяющиеся при комплексонометрическом титровании кальция металлиндикаторы *эриохром черный Т* [1383, 2421], *аммонийная соль пурпурной кислоты (мурексид)* [552, 1670, 1776, 2370] и *о-крезолфталеинкомплексон* [1670] также можно использовать для его определения. Однако хелаты кальция с этими реагентами не очень устойчивы, поэтому так же, как и при определении кальция с оксином, необходимо точно соблюдать условия. Кроме этого, определению мешает ряд металлов, влияние которых не удается устранить простыми методами. *Кислый хромовый голубой К* образует интенсивно окрашенные хелаты с кальцием и другими катионами. Большинство металлов можно отделить экстракцией хлороформом в виде дитизонатов, и, таким образом, определение кальция с этим реагентом достаточно селективно [784].

4.2.17. КОБАЛЬТ

Для фотометрического определения кобальта довольно селективными являются реагенты с *о-нитрозофенольной группировкой* или реагенты аналогичного строения с *оксимной группировкой.* Правда, в отдельных случаях еще не ясно, выступают ли в качестве донорного атом азота или кислорода нитрозо- или оксимной группы, а также образуется ли пяти- или шестичленное хелатное кольцо.





I II III

Простейшие соединения этой группы, которые не имеют большого значения для определения кобальта: *о-нитрозофенол* (I) [473], *о-нитрозокрезол* (II) [597] и *3-нитрозосалициловая кислота* (III) [1620]. Значительно чаще применяют *о-нитрозонафтолы и их кислоты,* поэтому реакции этих соединений с кобальтом и сопутствующими элементами исследованы лучше. К реагентам этой группы относятся *1-нитрозонафтол-2* [70, 1329] и *2-нитрозонафтол-1* [172], которые представляют собой очень чувствительные и довольно селективные реагенты на кобальт. В оптимальных условиях эти реагенты взаимодействуют лишь с Cu, Fe, Mn и некоторыми платиновыми металлами, но не реагируют с никелем. Небольшие количества этих элементов, за исключением платиновых металлов, можно маскировать соответствующими вспомогательными реагентами. Не следует использовать платиновые тигли для разложения или обработки пробы перед определением кобальта с нитрозонафтолами, так как занесенная в раствор платина требует сложного отделения ионообменным методом [1904].

Оба реагента образуют в воде труднорастворимые хелаты кобальта(III), которые необходимо стабилизовать в виде золя, что не всегда удается сделать, или экстрагировать органическими растворителями [128, 291, 384, 1604]. Для получения растворимого в воде комплекса в молекулу реагента вводят *сульфогруппу.* Из реагентов этого типа известны *2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота* [2382] и очень подробно исследованная и нашедшая широкое применение для определения кобальта *1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-R-соль, динатриевая соль)* [875, 1078, 1108, 1327, 1344, 1366, 2427].

1-Нитрозонафтол-2 образует с кобальтом в цитратном буферном растворе при pH=4,0—5,5 комплекс красно-оранжевого цвета, который можно экстрагировать хлороформом [1262, 1402, 1604], четыреххлористым углеродом [1508] или толуолом [1162]. Спектр поглощения комплекса в органической фазе имеет максимумы в области 415—420 нм и при 317 нм; коэффициент поглощения в коротковолновом максимуме несколько больше [1262]. Взаимодействие кобальта с этим реагентом происходит довольно медленно, так как в условиях фотометрического определения реагент одновременно играет роль окислителя. Поэтому после добавления реагента необходимо выдерживать раствор в течение 2 ч или недолго нагревать при температуре кипения. Определение кобальта довольно селективно, так как, кроме Cu и Fe^{III}, мешают лишь большие количества (мг/л) Mn^{2+} (>150), Ni^{2+} (>50), Pb^{2+} (>50), Sn^{2+} (>10), Ti^{4+} (>5) и VO_3^- (>20) [1262]. Большое количество железа следует предварительно отделить, например, экстракцией этиловым эфиром из 6 н. соляной кислоты; небольшое количество можно осадить фосфатом или маскировать [1508]. Рекомендуют также отделять экстрагирующиеся вместе с кобальтом металлы хроматографированием органической фазы на Al_2O_3; железо удерживается на колонке только в виде железа(II) и поэтому должно быть предварительно восстановлено гидроксиламином [1402, 1604]. Чистота продажных реагентов редко

бывает удовлетворительной для фотометрического определения кобальта, поэтому всегда перед употреблением нитрозонафтолы необходимо очищать, используя свойства натриевых солей этих реагентов [1402].

Определение Co с 1-нитрозонафтолом-2 [1402]

Количество: до 10 мкг Co.
pH определения: 4,0—5,5.
λ=317, λ=415 нм.

Реактивы. *1-Нитрозонафтол-2,* 1%-ная суспензия в разбавленной уксусной кислоте.

Методика очистки 1-нитрозонафтола-2. 10 г продажного 1-нитрозонафтола-2 растворяют в 300 мл 96%-ного этанола, к раствору добавляют 25 мл 20%-ного раствора NaOH и на несколько часов оставляют стоять на холоду. Выделившуюся натриевую соль зеленого цвета отфильтровывают, промывают этанолом, суспендируют в 250 мл спирта, прибавляют 7 мл ледяной уксусной кислоты и растворяют при нагревании. Полученный раствор кипятят с 4 г активированного угля, фильтруют и снова осаждают натриевую соль, как описано выше. Чистую натриевую соль отфильтровывают, промывают спиртом и сушат при 50 °C. 0,5 г натриевой соли реагента растворяют при нагревании в 5 мл ледяной уксусной кислоты и после охлаждения разбавляют водой до 50 мл. При этом снова осаждается 1-нитрозонафтол-2 в виде мелкодисперсных частиц. Полученную таким образом суспензию реагента хранят в темной посуде и перед использованием энергично перемешивают.

Хроматографическая колонка с Al_2O_3. Колонку длиной 50 мм, шириной 8—10 мм и сужающуюся в нижней части так, чтобы она входила в горло мерной колбы на 10 мл, наполняют 1 г Al_2O_3 (нейтральная, для хроматографического анализа), затем помещают ватный тампон, на который насыпают слой безводного сульфата натрия толщиной 5 мм. Для контроля качества Al_2O_3 через колонку пропускают разбавленный раствор хелата кобальта с нитрозонафтолом в хлороформе и промывают небольшим количеством хлороформа. При этом хелат кобальта не должен сорбироваться на колонке. Активность Al_2O_3 можно снизить, оставив колонку на ночь в атмосфере влажного воздуха (степень активности можно установить по методу Брокмана [306]).

Хлорид гидроксиламина, 0,5%-ный раствор в 5%-ном KOH.

Цитрат натрия, ч. д. а.

Хлороформ, ч. д. а.

Ледяная уксусная кислота, ч. д. а.

К 20—50 мл кислого раствора пробы прибавляют 0,5 г цитрата натрия и нейтрализуют раствором NaOH по фенолфталеину. Затем к полученному раствору добавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл реагента и кипятят 1 мин. Смесь охлаждают и экстрагируют последовательно хлороформом порциями по 4, 3 и 2 мл. Экстракты промывают по отдельности щелочным раствором гидроксиламина; при этом избыток реагента переходит в водную фазу и одновременно Fe(III) восстанавливается до Fe(II). Если в пробе мешающие элементы отсутствуют, то экстракты соединяют, разбавляют до 10 мл хлороформом и измеряют поглощение при 415 или 317 нм относительно раствора сравнения. Если проба содержит мешающие элементы, отдельные экстракты после промывания и восстановления последовательно хроматографируют; при этом через колонку проходит только кобальт. Элюаты соединяют, разбавляют хлороформом до 10 мл и измеряют поглощение.

С 2-нитрозонафтолом-1 кобальт(III) образует комплекс красного цвета, который можно экстрагировать из цитратных растворов при pH=2—9 бензолом [384], толуолом [128, 291, 1904], хлороформом [436, 490, 1515] или четыреххлористым углеродом [291]. На холоду хелат также образуется довольно медленно [128, 436, 1515, 1904]; реакцию ускоряют интенсивным перемешиванием [1515] или нагреванием раствора [128, 1474]. Спектр поглощения хелата в органическом растворе имеет три максимума: при 530 (ε=14 700) [490, 1498, 1515, 1904, 1996], 365 (ε=37 500) и 309 нм (ε=56 000) [490, 1498, 1904]. Хотя интенсивность поглощения хелата при 365 и 309 нм выше, поглощение раствора сравнения, содержащего реагент, в коротковолновой области, особенно при 309 нм, также довольно заметно, так что при определении малого количества кобальта (3—50 мкг Co в 25 мл) лучше всего проводить измерение при 365 нм, а при определении большого количества

(10—100 мкг в 25 мл) — при 530 нм [1498, 1515]. Хелат кобальта(III) с этим реагентом в органической фазе устойчив к действию минеральных кислот и щелочей и благодаря этому его можно отделить промыванием соляной кислотой от других экстрагированных металлов и промыванием раствором NaOH — от избытка реагента [490, 1498, 1515, 1801]. Этот прием позволяет снизить мешающее влияние Cr^{III}, Cu, Fe^{III} и Ni^{II}. Однако присутствие больших количеств этих элементов приводит к значительным затратам реагента, в результате чего экстракция кобальта может быть неполной. Поэтому большие количества этих элементов следует предварительно отделить. Большие количества Fe^{III} можно также маскировать фторидом [1498]. Если присутствуют соединения Pt и Pd, которые не вымываются соляной кислотой, то наиболее удобно отделить Pt при помощи ионообменных смол [1904] и Pd — экстракцией диметилглиоксимата; затем избыток реагента необходимо разрушить конц. HNO_3. Небольшие количества Pd^{II} (Mn^{II}) можно маскировать $Na_2S_2O_3$ [439]. Мешающее влияние Sn^{II}, Fe^{II} и Mn^{II} устраняют добавлением перекиси водорода [1515, 1904] или бромной водой перед экстракцией кобальта [439].

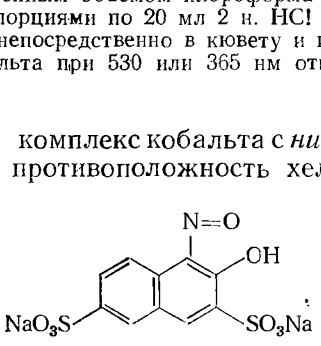
Определение Co с 2-нитрозонафтолом-1 [1515]

Количество: 3—50 мкг Co (при 365 нм), 10—100 мкг Co (при 530 нм).
pH определения: 2,0—9,0.
$\lambda_{макс}$ = 530 нм, ε_{530} = 14 700.
$\lambda_{макс}$ = 365 нм, ε_{365} = 37 500.

Реактивы. *2-Нитрозонафтол-1,* 1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте. Этот раствор встряхивают с 1 г активированного угля и фильтруют.
Цитрат натрия, 40%-ный водный раствор.
Перекись водорода, 30%-ный водный раствор.
Хлороформ, ч. д. а.

Раствор пробы объемом ~10 мл помещают в делительную воронку на 100 мл, прибавляют 20 мл цитрата натрия и 2 н. соляной кислотой устанавливают pH=3—4. К полученной смеси добавляют 1 мл перекиси водорода и 4 мл раствора реагента (при высоком содержании сопутствующих элементов, связывающих реагент, соответственно больше!), интенсивно перемешивают 30 мин на механическом вибраторе и экстрагируют в течение ~30 с точно отмеренным объемом хлороформа (25 мл). Органическую фазу последовательно промывают порциями по 20 мл 2 н. HCl и 2 н. NaOH, фильтруют через сухой бумажный фильтр непосредственно в кювету и измеряют поглощение в зависимости от содержания кобальта при 530 или 365 нм относительно соответствующего раствора сравнения.

Растворимый в воде комплекс кобальта с *нитрозо-R-солью* образуется при pH=2,5—8,0. В противоположность хелатам нитрозо-R-соли с



другими элементами этот хелат устойчив в растворах разбавленных минеральных кислот, так что реакция высокоселективна. Недостаток метода состоит в том, что как свободный реагент, так и хелат кобальта имеют максимумы поглощения в области 370—390 нм. Поглощение раствора реагента с увеличением длины волны уменьшается в большей степени, чем поглощение хелата кобальта, поэтому при измерении поглощения хелата относительно раствора реагента максимум поглощения появляется в области при ~420 нм [1577, 2368]. Поскольку поддерживать избыток реагента строго постоянным довольно трудно, результаты

измерения при этой длине волны часто оказываются очень неточными. Поэтому необходимо или удалять из раствора избыток реагента, или проводить измерение при большей длине волны [59, 828, 1599, 1660, 1978], так как в области 520—530 нм свободный реагент практически не поглощает. Естественно, в этом случае чувствительность определения кобальта снижается.

Для удаления или разложения избытка реагента существует несколько способов. Можно применить колоночную хроматографию, используя «кислотную» форму Al_2O_3, полученной предварительной обработкой хлорной кислотой. В этом случае кислотная форма Al_2O_3 играет роль анионообменника и количественно сорбирует реагент и хелат кобальта, в то время как все несвязанные ионы металлов, мешающие определению кобальта вследствие собственной окраски, проходят через колонку. После этого элюируют свободный реагент 1 М HNO_3, а хелат кобальта — 1 М H_2SO_4 [206, 505, 1009].

Однако проще перевести избыток реагента в менее окрашенные нитросоединения кипячением с 2 н. HNO_3 [59, 828, 1599, 1660, 1978], бромной водой или броматом [342, 1344, 1367, 1979]. Коричневые хелаты меди и никеля с нитрозо-R-солью, менее устойчивые по сравнению с хелатом кобальта, также полностью разрушаются, если количество меди и никеля не слишком велико.

Определению кобальта с нитрозо-R-солью в водном растворе мешает большее число элементов, чем при экстракции аналогичных хелатов кобальта с реагентами, не содержащими сульфогрупп, потому что экстракция в этом случае является дополнительной операцией разделения. Определению кобальта с нитрозо-R-солью мешают следующие ионы металлов: Ce^{IV}, Cr^{III}, Cr^{VI}, Cu, Fe^{II}, Fe^{III}, Ni, Sn^{II} и V^{IV}. Для устранения их влияния имеется несколько способов: Fe^{III} можно экстрагировать из концентрированного солянокислого раствора метилизобутилкетоном [901], диэтиловым [1116] или диизопропиловым эфиром [769]. При точном определении кобальта не следует использовать часто рекомендуемый метод отделения железа соосаждением с ZnO [796], так как в этом случае кобальт теряется за счет окклюзии и сорбции осадком. Большие количества хрома и никеля лучше всего отделять при помощи ионообменных смол [505, 901, 2290]. Медь можно экстрагировать при pH=2,5 дитизоном, Fe (и Cu) — при pH=2,5 раствором 8-оксихинолина в хлороформе. Наконец, можно отделить кобальт от остальных сопутствующих элементов экстракцией диэтилдитиокарбамината кобальта [1660]. Не очень большие количества Cu, Cr, Ni и Fe отделяют от хелата кобальта на колонке с Al_2O_3, обработанной хлорной кислотой [206, 505, 1009]. Все эти методы относительно сложны. Гораздо проще маскировать мешающие элементы большим избытком фторида. Это удается сделать, если предварительно окислить Sn^{II} и V^{IV} бромной водой и избыток брома удалить перед добавлением реагента кипячением [1599, 1978, 1979, 2387]. *При определении кобальта в биологических объектах* необходимо, однако, предварительно концентрировать кобальт из озоленной пробы при помощи экстракционных методов. При этом можно отделить кобальт от большинства сопутствующих веществ. Например, можно экстрагировать кобальт в присутствии цитрата при pH=8—9 *раствором дитизона в четыреххлористом углероде* [59, 727, 1344, 1434] или раствором *2-нитрозонафтола-1 в хлороформе* [1533, 1546] и после озоления экстрактов определять кобальт с нитрозо-R-солью. Разработаны методы определения кобальта с нитрозо-R-солью в различных технических продуктах, например медной руде [2427], алюминиевых сплавах [2101], никеле [72, 1247], цирконии [2290, 2387], цементе [827].

Определение Co с нитрозо-R-солью [1978, 2387]

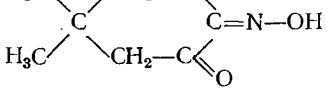
Количество: 1—20 мкг Co на 50 мл (при 420 нм), 10—150 мкг Co на 50 мл (при 525 нм).
pH определения: 2,5—8,0; оптимальное pH ≈ 5,5
λ = 420 нм при измерении относительно раствора реагента.

Реактивы. *Нитрозо-R-соль,* 0,2%-ный водный раствор.
NH_4F, 10%-ный раствор.
Ацетатный буферный раствор, pH = 5,5.
Бромная вода, насыщенный раствор.
Соляная кислота, концентрированная (d = 1,42).

Слабокислый раствор пробы объемом 10—15 мл помещают в стакан на 150 мл, добавляют 10 мл раствора NH_4F и нагревают до кипения. Полученную смесь несколько охлаждают, прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, 0,5 мл нитрозо-R-соли и оставляют стоять на 5 мин. Затем добавляют 6 мл соляной кислоты и спустя 5 мин — 0,5 мл бромной воды. Полученную таким образом смесь снова оставляют на 5 мин и затем кипятят в течение 5 мин для удаления избытка брома. После охлаждения смесь фильтруют в мерную колбу на 50 мл, разбавляют водой до метки и в зависимости от содержания кобальта в пробе измеряют поглощение при 420 или 525 нм относительно соответствующего раствора сравнения.

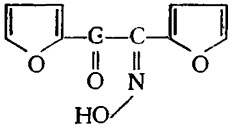
При высоком содержании никеля и ванадия на каждые 0,25 мг Ni и 0,5 мг V необходимо добавлять 0,5 мл раствора нитрозо-R-соли и соответственно больший объем бромной воды; 1,5 мл на 1,0—5,0 мл раствора реагента, 2,5 мл на 5—10 мл раствора реагента и 3,5 мл на 10—12,5 мл раствора реагента [2387].

Для определения кобальта наряду с нитрозонафтолами предложены некоторые *изонитрозосоединения,* относящиеся к оксимам: *изонитрозодиметилдиоксирезорцин (изонитрозодимедон)* [288, 1981] образует с ко-



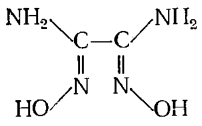
бальтом при pH = 4—7 труднорастворимый в воде хелат, который можно экстрагировать изоамиловым спиртом ($\lambda_{макс}$ = 374 нм; ε_{374} = 19 680) [288]. Этот метод более чувствителен, чем определение кобальта с *нитрозо-R-солью,* но определению с изонитрозодимедоном мешают Fe^{III}, Cu, Cr^{III} и Ni [288]. При pH = 8,5—9,5 кобальт можно определять в водном растворе с *карбокси-2-изонитрозоацетанилидом* [346]; при этом особенно сильно мешают Cu и Fe, которые также образуют с этим реагентом окрашенные хелаты.

Некоторые *оксимы* в такой же степени селективны по отношению к кобальту, как и нитрозонафтолы. Co^{III}, Cu, Ni, Fe, Cr^{III} и Mn^{II} образуют с *α-фурилмонооксимом* при pH = 8—9 интенсивно окрашенные хелаты, однако при подкислении до pH = 1—2 хелаты всех металлов, кроме Co, разрушаются. В условиях реакции определению мешают только легкогидролизующиеся элементы Sn^{2+}, Bi^{3+} и Sb^{3+}, которые осаждаются

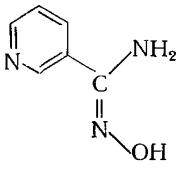


в виде гидроокисей. Поэтому целесообразно предварительно отделить эти элементы при помощи сероводорода. Кроме этого, мешает Pd^{II}, который можно предварительно отделить осаждением цинком [1348]. *Пиридин-2-альдоксим* образует с Co^{2+}, Cr^{VI}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} и V^{V} интенсивно окрашенные хелаты, из которых при pH = 3,8—12,5 устойчив толь-

ко хелат кобальта. Соединение кобальта с этим реагентом в водном растворе имеет максимум поглощения при 380 нм [723]. Менее селективны для определения кобальта *оксамидоксим* (I) [1609] и *амидоксим никотиновой кислоты* (II) [2196].

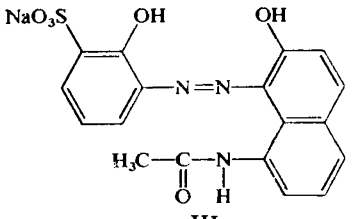


I

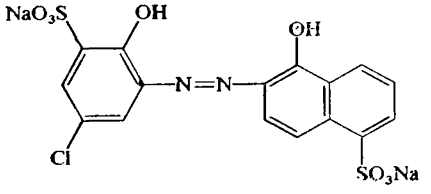


II

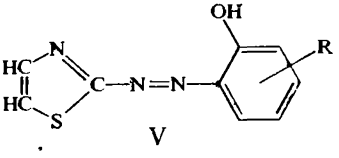
Очень высокой чувствительностью при определении кобальта в водных растворах обладают *о-оксиазокрасители.* Естественно, эти реагенты относительно малоселективны. В чистых растворах и в присутствии не очень большого избытка Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Ni, Sr и Zn можно определять от 0,2 до 5 мкг Co в 25 мл с *омегахромсиним черным G* (III) [2] и в присутствии Ca, Mg, Mn, Ni, Pb и Zn с *быстрым новым 2R* (IV) [3]. Кобальт(II) образует с *о-(2-тиозолилазо)производными фенола* (V) хелаты состава 1 : 2, имеющие максимумы поглощения в области 550—



III



IV



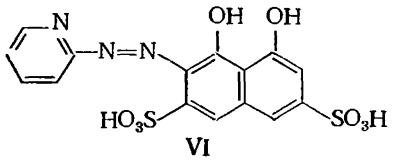
V

600 нм ($\varepsilon = 2{,}5 \cdot 10^4$) [1061]. В присутствии KIO_4 образуются хелаты Co^{III}, окрашенные в зеленый цвет [$\lambda_{макс} = 600$—700 нм; $\varepsilon = (1{,}5$—$2{,}5) \cdot 10^4$], которые можно экстрагировать хлороформом [1062].

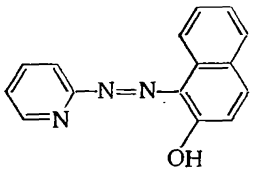
Большое значение имеют *пиридилазокрасители,* например *пиридилазохромотроповая кислота* (VI) ($\varepsilon_{640} = 33\,600$) [1284] при pH = 7,0—9,0 в присутствии цитрата, оксалата, тиосульфата, фторида и роданида образует хелаты состава 1 : 3 только с кобальтом и никелем.

Пиридилазонафтол (ПАН) (VII) ($\varepsilon_{628} = 21\,000$) [418, 771, 1739] при pH = 3—6 образует очень устойчивые хелаты с многими двух- и трехзарядными катионами, из которых при pH = 5 экстрагируются хлороформом хелаты VO_2^+, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} и Pd^{2+}. Однако при промывании экстракта 0,1 *М* раствором ЭДТА и pH = 5 все хелаты, кроме хелатов Co^{3+}, Fe^{3+} и Pd^{2+}, разрушаются и металлы реэкстрагируются. Поскольку хелат кобальта имеет максимум поглощения при 628 нм, кобальт можно определять в присутствии оставшихся в органической фазе элементов. Но при большом избытке железа по-

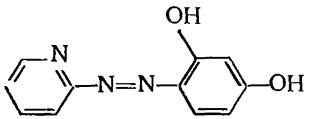
глощением его хелата в этой области спектра нельзя пренебрегать [1739].



VI



VII



VIII

Очень чувствительный реагент на кобальт — *1-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР)* (VIII) ($\varepsilon_{510}=56\,700$) [357, 737, 1974]. Этот реагент образует при pH=7—9 с многими двух- и трехзарядными катионами интенсивно окрашенные хелаты, но в присутствии ЭДТА определению кобальта мешают только Fe^{3+}, Ni^{2+} и Bi^{3+}.

Определение Co с ПАР [357, 2974]

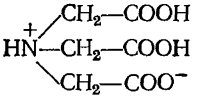
Количество: 2—30 мкг Co на 50 мл раствора.
pH определения: 7—9.
$\lambda=510$ нм, $\varepsilon=56\,700$.

Реактивы. *ПАР,* 0,025%-ный водный раствор.
Цитрат аммония, 20%-ный водный раствор, pH=8.
Ацетат натрия, 10%-ный водный раствор.
ЭДТА. насыщенный водный раствор динатриевой соли реагента.

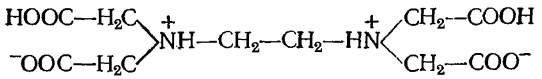
К слабокислому или нейтральному раствору пробы объемом до 10 мл, помещенному в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 5 мл цитрата аммония и ацетатом натрия устанавливают pH=7—8. К полученной смеси прибавляют 5 мл раствора ПАР, перемешивают, добавляют 1 мл раствора ЭДТА и выдерживают смесь при температуре 70—80 °C в течение 30 мин. После этого доводят объем раствором ацетата натрия до метки и измеряют поглощение при 510 нм относительно раствора сравнения.

В то время как для определения очень небольшого количества кобальта наиболее подходящими реагентами являются пиридилазокрасители, *большое количество* можно довольно хорошо определить с *комплексонами,* которые образуют как с Co^{II}, так и с Co^{III} интенсивно окрашенные в цвета от красного до красно-фиолетового хелаты состава 1 : 1. Хелаты Co^{II} с постоянной интенсивностью поглощения света образуются лишь в узкой области pH, тогда как хелаты Co^{III}, полученные в присутствии окислителей, например перекиси водорода, в широком интервале pH от 4 до 9 обладают практически постоянной интенсивностью поглощения. Несмотря на это, рекомендуется проводить определение в буферном растворе при постоянном pH. Определению кобальта с этими реагентами мешают Cu, Cr, Fe и Ni, которые также образуют интенсивно окрашенные хелаты с комплексонами. В присутствии этих элементов можно определить 0,1—5,0 мг Co в 100 мл при помощи *нитрилотриуксусной кислоты (НТА, идранал I, комплексон I, титриплекс I, трилон А)* [1513] в области pH=4,9—5,7 ($\lambda_{макс}=510$ нм), *этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, титриплекс III, комплексон III, идранал III, трилон В, версен)* [1001, 1708, 2087] в области pH=7—8 или при pH=4

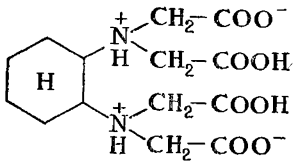
($\lambda_{макс}$=545 нм; ε_{545}=285) и *1,2-диаминоциклогексантетрауксусной кислоты* (*ДЦТА, комплексон IV, титриплекс IV*) при pH = 4,65 ($\lambda_{макс}$ = =545 нм) [987].



НТА



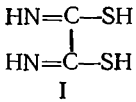
ЭДТА



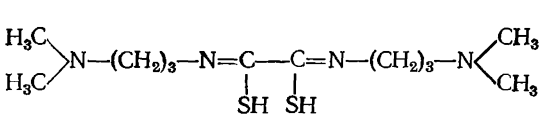
ДЦТА

Несколько большей чувствительностью и селективностью по сравнению с комплексонами обладает *пиридин-2,6-дикарбоновая кислота* [857, 1678], которая позволяет определить 0,2—10 мг кобальта(III) в растворах разбавленной серной или азотной кислот (~0,5 н.) ($\lambda_{макс}$= =514 нм, ε_{514}=672). Определению кобальта мешают большие количества Cu, Fe, Ni, Mn, Mo, V и Zr.

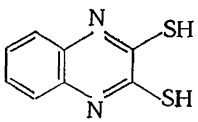
Кроме отмеченных выше хелатообразующих реагентов, содержащих в качестве донорных атомов азот и кислород, для фотометрического определения кобальта можно также применять многочисленные серусодержащие хелатообразующие реагенты, однако эти реагенты малоселективны. Следующие *дитиолы — рубеановодородная кислота (дитиооксамид)* (I) [279, 985, 2402], *N,N-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамид* (II) [986] и *2,3-хиноксалиндитиол* (III) [340] — образуют интенсивно окрашенные хелаты с Co, Cu, Ni и менее интенсивно окрашенные с Fe, Mn и некоторыми платиновыми металлами. Эти элементы иногда можно определять без разделения, так как максимумы поглощения хелатов расположены при различных длинах волн (стр. 266 и сл.).



I



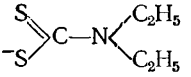
II



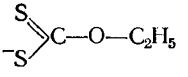
III

Производные дитиоугольной кислоты имеют приблизительно такую же селективность, как и дитиолы при образовании хелатов, но благодаря выбору соответствующих условий реакции с этими реагентами возможно более селективное определение кобальта. Например, при помощи *диэтилдитиокарбамината натрия* (IV) *(купраль, ДЭДК)* (см. также стр. 69) из щелочных растворов при pH=9—11 кроме Co^{3+} экстрагируется большое число других элементов [269, 424, 1200]. Если же сначала провести экстракцию при pH=10 в присутствии ЭДТА, то удается выделить Ag, Bi, Cu, Hg, Pd и Tl. После снижения pH с 10 до 4 в органическую фазу переходят Co, Fe и частично Ni и Mn. При встряхивании экстракта с водным раствором соли Hg^{II} все металлы, за исключением

Co, вытесняются из окрашенных хелатов в результате образования бесцветного комплекса ртути с ДЭДК. Большие количества Fe^{III}, Cr^{III} и Ti^{IV} можно также маскировать пирокатехин-3,6-дисульфокислотой (тайроном) [1703, 2086].



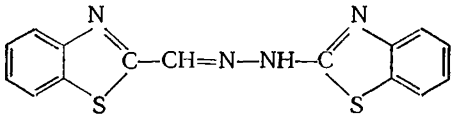
IV



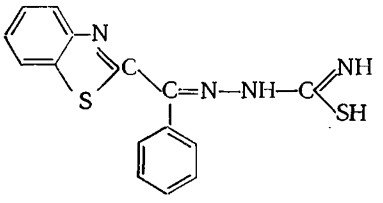
V

Этилксантогенатный комплекс (V) кобальта можно экстрагировать при pH=9 $CHCl_3$, CCl_4 и C_6H_6; вместе с кобальтом частично экстрагируются только Ni и Fe, которые можно реэкстрагировать аммиачным раствором тартрата аммония [1650].

Для определения кобальта были рекомендованы также следующие реагенты: *меркаптокарбоновые кислоты,* например *β-меркаптопропионовая* [853, 1268] и *тиогликолевая кислоты* [50]; *производные тиокарбазона,* например *дифенилтиокарбазон (дитизон)* [59, 727, 1344, 1434] (после отделения кобальта от сопутствующих элементов, стр. 318) и *фенилтиосемикарбазид* [1149]; *производные бензотиазола*, например *2-бензотиазолилальдегид-2-бензотиазолилгидразон* (VI) ($\varepsilon_{462}=57\,990$) [2268] и *2-бензотиазолилфенилкетонтиосемикарбазон* (VII) ($\varepsilon_{466}=11\,930$) [2269].



VI



VII

4.2.18. КРЕМНИЙ

Единственным «хелатообразующим реагентом», применяемым для фотометрического определения кремния, является *молибдат.* Ортосиликат и низшие олигомеры кремневой кислоты образуют с молибдатом в слабокислом растворе *додекамолибдатокремневую кислоту* $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$, сокращенно SiMo. SiMo можно непосредственно определить в дальней или ближней УФ-области спектра. Однако часто SiMo восстанавливают, например при помощи Sn^{II}, до *кремнемолибденовой сини* (SiMo-синь), в которой два или четыре атома Mo гетерополикислоты находятся в виде Mo^{V}. Благодаря этому чувствительность метода при измерении в видимой области спектра повышается.

Для устранения влияния других элементов SiMo или SiMo-синь можно экстрагировать кислородсодержащими полярными органическими растворителями, особенно удобен бутанол, и измерять поглощение экстракта.

В первую очередь определению мешают P, As и Ge, которые образу-

ют гетерополикислоты и которые определяют в виде молибдатокислот (стр. 408). Далее, определению кремния мешают V и W, которые могут частично замещать Mo в лигандной оболочке молибдатокислоты. При определении кремния в водной среде мешающее влияние P и As удается устранить лишь частично. *Скорость достижения равновесий образования или разложения* для SiMo значительно меньше, чем для PMo и AsMo. Поэтому SiMo разрушается избытком кислоты или органического хелатообразующегося реагента на молибден гораздо медленнее, чем PMo и AsMo, поэтому SiMo можно селективно определять в их присутствии. Для разложения SiMo используют H_2SO_4 [634], конц. H_3PO_4 [36, 511], $HClO_4$ [55], лимонную [1418] и винную [510] кислоты. Незначительное влияние этих маскирующих или разлагающих реагентов на SiMo, которое всегда имеет место, можно снизить использованием полярных органических растворителей (этанола, ацетона) [394]. Селективно разрушить GeMo оксалатом в присутствии SiMo удается только частично, так как поведение обеих поликислот очень близко [1077].

Известно, что некоторые гетерополимолибдатокислоты (SiMo, PMo, AsMo, GeMo) могут существовать в *двух изомерных формах,* которые обозначают α- и β-формы [2099]. Они различаются по устойчивости и условиям образования; в некоторой степени различаются и УФ-спектры. Чем отличается строение α- и β-формы SiMo, неизвестно; Чалмерс и Синклер [393] предложили соответствующую модель для объяснения этого явления. В водном растворе β-форма спонтанно и необратимо превращается в α-форму; напротив, органические растворители стабилизуют β-форму. Значение α,β-изомерии для аналитической химии определяется тем, что β-форма в области ~400 нм, которая в основном и используется для фотометрического определения молибдатокислоты, имеет значительно более высокий коэффициент поглощения, чем α-форма.

Если в водном растворе находится смесь двух изомеров, то поглощение раствора во времени уменьшается, что очень затрудняет аналитическое использование SiMo. В случае PMo и AsMo это равновесие устанавливается мгновенно, так что практически трудности при измерении не возникают. Для GeMo это превращение проходит за измеримый отрезок времени, а в случае SiMo время полупревращения занимает многие часы. Поэтому при разработке методов определения кремния и в меньшей степени методов определения германия изменение интенсивности поглощения во времени было основной трудностью, пока Штрикланд [2099] не установил причину этого явления. С тех пор было показано, что определенные и стабильные изомеры можно получить нагреванием водного раствора (α-форма) [54, 1792] или добавлением полярного органического растворителя (β-форма) [393, 394, 2006]. Позднее Гаррет и сотр. [729] показали, что α- и β-SiMo имеют при 329 нм *изобестическую точку*; естественно, что изомеризация не мешает определению при этой длине волны. Превращение β- в α-форму ускоряется при повышении температуры и увеличении концентрации нейтральных солей [2099] и замедляется при избытке молибдата [2099] и добавлении кислот [2006]. При получении молибдатокислот в водном растворе в присутствии полярного органического растворителя, например ацетона или спирта, стабилизуется β-форма [393, 2006].

Какой из изомеров образуется первым, зависит от степени подкисления раствора, т. е. от соотношения концентраций минеральной кислоты и молибдата. При отношении $H:Mo \leqslant 1{,}5$ образуется α-SiMo, а при $H:Mo \geqslant 2$ — β-SiMo [2099]. По данным Кемуля и сотр. [1069], чистая α-SiMo образуется при pH=4,0—4,6 и чистая β-SiMo — при pH=1,5—2,6.

Определение Si в виде желтой молибдатокремневой кислоты в водном растворе [1792]

pH определения: 3,0—3,7.
$\lambda = 390$ нм, $\varepsilon = 1701$.

Реактивы. *Монохлоруксусная кислота*, 2 М раствор.
Монохлорацетат аммония, 2 М раствор.
Молибдат аммония, раствор 35,3 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ в 1 л воды.
ЭДТА, 0,05 М раствор.

В мерную колбу на 50 мл помещают водный раствор пробы, добавляют 10 мл ЭДТА, 10 мл смеси хлоруксусной кислоты и хлорацетата и 10 мл молибдата аммония. Соотношение компонентов в хлорацетатном буферном растворе зависит от содержания кислоты или щелочи в растворе пробы; выбирают такое соотношение, чтобы pH раствора было равно 3,0—3,7. Полученную смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 5—10 мин, после охлаждения доводят водой до метки и измеряют поглощение при 390 нм относительно раствора, содержащего равную часть раствора пробы, но к которому не прибавляют молибдат и который не нагревают. Окраска раствора устойчива в течение ~2 дней. Одна часть P_2O_5 соответствует 0,43 части SiO_2, одна часть $As_2O_5 < 0{,}01$ части SiO_2. Методика использовалась для анализа стекла, цемента и кремнийсодержащих пород. Точность определения составляет ±0;1 абс. % SiO_2.

Определение Si в виде кремнемолибденовой сини в водном растворе [582]

Количество: 5—25 мкг Si на 50 мл раствора.
pH определения: 1,5.
$\lambda = 730$ нм, иногда $\lambda = 691$ нм (Hg).

Реактивы. *Буферный раствор.* 100 мл 2 М раствора KCl и 100 мл 2 н. HCl разбавляют водой до 1 л (pH=0,8).
Реагент на молибден. 25 г молибдата аммония растворяют в 500 мл воды.
Восстанавливающий раствор. В 240 мл воды растворяют при перемешивании 4,1 г дигидрата щавелевой кислоты, 4,0 г формиата натрия, 2,4 мл муравьиной кислоты (98%-ной) и 2,12 г оксалата олова(II).
Оксалат олова(II). Раствор, содержащий 35 г $SnCl_2\cdot 2H_2O$ в 20 мл конц. HCl, разбавляют водой до 100 мл и при сильном перемешивании вносят в раствор, содержащий 31 г дигидрата щавелевой кислоты в 1200 мл воды. Осадок промывают водой и сушат при 50 °C.
Серная кислота. Смешивают 3 части (по объему) воды с 1 частью концентрированной серной кислоты.

К водному раствору пробы добавляют 10 мл буферного раствора, 2 мл раствора реагента и оставляют стоять на 15 мин. Полученная смесь должна иметь pH ≈ 1,5. Затем к смеси прибавляют 5 мл серной кислоты, хорошо перемешивают (иначе «молибденовая синь» образуется при последующем восстановлении неравномерно) и восстанавливают *непосредственно* после прибавления кислоты 1 мл восстанавливающего раствора. После этого доводят водой объем раствора до 50 мл и измеряют поглощение при 730 нм относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты. Если раствор пробы содержит ионы, которые мешают определению из-за собственной окраски, то готовят второй раствор сравнения, который содержит мешающие ионы в тех же концентрациях, что и раствор пробы. Раствор пробы и оба раствора сравнения фотометрируют по отношению к воде, суммируют поглощение холостых растворов и вычитают полученное значение из поглощения раствора пробы.
Методика применялась для анализа никеля. Использованную для растворения пробы азотную кислоту следует разложить добавлением 1 мл 10%-ного раствора амидосульфокислоты. Вольфрам в концентрации 4 мг на 50 мл раствора не мешает определению кремния. Интенсивность поглощения, обусловленного фосфатом или арсенатом, меньше в 40—50 раз для P и в 20—25 раз для As интенсивности поглощения раствора кремния такой же концентрации.

Надежное определение кремния в виде SiMo в присутствии большого количества фосфата возможно лишь после предварительного *экстракционного отделения PMo*. Условия разделения SiMo и PMo позволяют провести *одновременное фотометрическое определение фосфора в виде PMo в экстракте*. Некоторые авторы определяли SiMo после экстракционного отделения PMo в водной фазе [54, 702, 1603]. После отделения PMo можно также *экстрагировать SiMo* и определять кремний в

органической фазе, так как в этом случае мешающее влияние других элементов значительно снижается. Гетерополикислоты можно определять в органической фазе непосредственно или после восстановления в виде SiMo- или PMo-сини соответственно [1496, 1817, 1818].

Гетерополимолибдатокислоты (SiMo, PMo, AsMo, GeMo) экстрагируются кислородсодержащими органическими растворителями (спиртами, простыми и сложными эфирами, кетонами) в виде недиссоциированных кислот. Коэффициент распределения $k=C_o/C_в$ для поликислоты увеличивается при повышении кислотности водной фазы. Экстракция предотвращает возможное разложение гетерополикислот в сильнокислых растворах. SiMo и GeMo образуют в водном растворе более высокозаряженные ионы по сравнению с PMo и AsMo, так что эти гетерополикислоты экстрагируются при более высокой кислотности растворов. Органические растворители, применяемые для экстракции гетерополикислот, можно расположить в следующий ряд по их экстракционной способности: *спирты* $\approx$ *кетоны* $>$ *сложные эфиры* $>$ *простые эфиры* [2396].

Таким образом, PMo извлекается уже из слабокислого раствора относительно малоэффективными экстрагентами. SiMo и GeMo экстрагируются из слабокислого раствора лишь спиртами и кетонами. Экстракция этих соединений простыми и сложными эфирами возможна только из сильнокислого раствора, в котором они уже заметно разлагаются, однако коэффициенты распределения в этих условиях относительно небольшие [2396]. PMo, AsMo, SiMo различаются довольно сильно по заряду, скорости достижения равновесий образования и разложения в водном растворе, а также по коэффициентам распределения между водной и органической фазами. Эти гетерополисоединения можно легко разделить экстракционными методами. Однако различия между SiMo и GeMo настолько незначительны, что экстракционное разделение этих кислот невозможно [2396]. Германий, который мешает определению кремния, лучше всего удалить в виде $GeCl_4$ [645]. *Для селективного отделения PMo от SiMo наиболее удобно использовать экстракцию этил- или бутилацетатом* [1603, 2088, 2304], *смесью бутанол — хлороформ* [1077, 2304] и *бутанол — бензол* [54, 702]. Эти экстрагенты позволяют проводить экстракцию в широкой области кислотности растворов. Экстракцию SiMo проводят только бутанолом. PMo можно отделить от SiMo также экстракцией бутанолом [817], однако это возможно в гораздо более узкой области кислотности по сравнению, например, с бутилацетатом или смесью бутанол — хлороформ [2396], и требует более точного контроля pH раствора. Селективная экстракция SiMo в присутствии PMo невозможна [2396], хотя, по мнению Руфа [1817], PMo можно селективно разрушить соляной кислотой в присутствии SiMo и затем экстрагировать SiMo изобутанолом.

Определение Si в водном растворе после отделения молибдатофосфорной кислоты [702]

Количество: 0,1—2 мг SiO_2 на 100 мл раствора.
pH определения: 1—1,2 при отделении SiMo.
$\lambda=405$.

Реактивы. *Смесь кислот для растворения:* 45 мл 40%-ной плавиковой кислоты +45 мл 70%-ной хлорной кислоты +10 мл воды.
Молибдат аммония, 10%-ный водный раствор, нейтрализованный едким натром по фенолфталеину.
Экстрагент: смесь изобутанол — бензол (1 : 1).
Азотная кислота, разбавленная 1 : 1 (d=1,40).
Ацетат натрия, 2 н. раствор.

К 20 мл раствора пробы прибавляют 0,8 мл смеси кислот для превращения полимерной кремневой кислоты в реакционноспособный силикат. Затем добавляют 4 мл 20%-ного

раствора NaOH и 2±0,1 г твердой борной кислоты для связывания фторида. После растворения борной кислоты через определенное время, ~15 мин, прибавляют 10 мл азотной кислоты (1 : 1) и 10 мл 2 н. ацетата натрия. Полученная смесь должна иметь pH=1—1,2. К смеси добавляют 10 мл 10%-ного раствора молибдата аммония и встряхивают 1 мин в делительной воронке на 100 мл с 50 мл экстрагента. Водную фазу разбавляют водой в мерной колбе на 100 мл до метки и через 15—25 мин после добавления раствора молибдата измеряют поглощение при 405 нм относительно раствора сравнения. Эта методика использовалась для анализа минеральной воды.

Определение Si в виде кремнемолибденовой сини в присутствии фосфата [1818]

Количество: ~25—250 мкг Si на 200 мл раствора.
Область кислотности: 2—8 мл 6 н. HCl в 100 мл при образовании SiMo.
λ=790 нм.

Реактивы. *Молибдат натрия,* 15%-ный раствор.
Соляная кислота, концентрированная, 6 и 1,5 н. растворы.
$SnCl_2$, 0,1 М раствор (0,1 М Sn и 1 н. HCl).
Аммиак, концентрированный раствор; 2 н. NaOH (оба раствора хранят в пластмассовой посуде).
Изобутанол.
Хлороформ.

Раствор пробы кипятят 15 мин при pH$\geqslant$12 для деполимеризации кремневой кислоты. Затем нейтрализуют конц. HCl по бумаге конго-красной, добавляют 10 мл 6 н. HCl и 5 мл раствора молибдата, разбавляют до 50 мл и экстрагируют PMo встряхиванием с двумя порциями изобутанола (30 и 25 мл). Объединенные экстракты трижды промывают 1 н. HCl порциями по 20 мл. Первые два промывных раствора прибавляют к водному раствору, содержащему кремневую кислоту; третью часть отбрасывают. В промытом бутанольном экстракте можно фотометрически определить PMo (стр. 412). Водный раствор, содержащий после отделения PMo кремневую кислоту, нейтрализуют концентрированным аммиаком по бумаге конго-красной, подкисляют 6 н. HCl, прибавляют 5 мл 6 н. HCl и нагревают до кипения. После охлаждения прибавляют 20 мл. конц. HCl и экстрагируют изобутанолом порциями по 30 и 25 мл. Объединенные экстракты промывают трижды 1,5 н. HCl порциями по 20 мл и после этого смешивают с 5 мл $SnCl_2$, 30 мл воды и 60 мл хлороформа. После непродолжительного встряхивания образовавшуюся кремнемолибденовую синь переводят в водную фазу и органическую фазу промывают один раз 25 мл воды. Окрашенные в синий цвет водные растворы смешивают в мерной колбе на 200 мл со смесью 10 мл конц. HCl и 50 мл воды, разбавляют водой до метки и измеряют поглощение при 790 нм относительно раствора сравнения. Окраска раствора устойчива в течение 1 ч.

Определению кремния не мешают до 1 г Al, Ni, Mg, Ca, Cr, Ba, Li, Na, K и окисей редкоземельных элементов, до 20 мг F и 400 мкг P; Zr, Ti, Fe и Ce^{IV} мешают, если содержание каждого элемента превышает 20 мг. До 100 мг фтора можно маскировать алюминием.

Как и фосфор (стр. 413 и сл.), *кремний можно определить с высокой чувствительностью косвенным методом.* В этом случае SiMo полностью отделяют экстракционным методом от избытка молибдата. После реэкстракции и разложения SiMo раствором щелочи фотометрически определяют молибден додекамолибдатокремневой кислоты при помощи какого-либо подходящего реагента. Таким образом удается повысить чувствительность определения кремния в 12 раз; метод позволяет определять 0,06—0,5 мкг/мл Si [2197]. Для определения кремния использовалась также *экстракция хлороформом SiMo-сини в виде ионного ассоциата с длинноцепочечными аминами* (0,075—1 мкг/мл Si, λ= =775 нм) [2044, 2045, 2374] *и с кристаллическим фиолетовым смесью циклогексанол — амиловый спирт* (>0,02 мкг/мл Si, λ=582 нм) [90].

4.2.19. ЛАНТАНОИДЫ

Лантаноиды (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в водном растворе находятся в виде трехзарядных ионов. Только церий в аналитически удобных условиях удается окислить до Ce^{IV}

и в этой форме определять в присутствии остальных лантаноидов. Для специфического определения трехзарядные ионы необходимо отделить друг от друга; в основном для этого применяют *ионообменный метод* [1960] и *экстракцию* [643, 1116, 2070].

Лантаноиды образуют удобные для фотометрического определения хелаты только с реагентами, содержащими в качестве донорных атомов кислород. К таким реагентам в основном относятся *ароматические полиоксисоединения с окси- или кетогруппами в орто- или пери-положениях*. В некоторых реагентах кроме кислорода в образовании хелатного кольца участвует азот амино- или азогруппы, а также арсеногруппа.

Из хелатообразующих реагентов с донорным атомом кислорода прежде всего следует отметить *ализарин S* [1790]; *пирокатехиновый фиолетовый* [2136] (pH=8,6; λ=665 нм; ε изменяется от 9000 для La до 23 000 для Tm); *тайрон (пирокатехиндисульфокислота)* [1736]; *бромпирогаллоловый красный* [891, 2108] (pH≈5,7; λ=690 нм; 0,05—3 мкг/мл La); *салицилфлуорон* [2431] (pH≈7; λ=530 нм; 0,4—3 мкг/мл); *алюминон (ауринтрикарбоновая кислота)* [2005] (λ=540 нм; pH=6,0).

Для определения лантаноидов чаще всего используют *ализарин S* [1790]. Этот реагент образует с трехвалентными ионами лантаноидов, а также *с иттрием* при pH=4,7 хелаты с максимумами поглощения при ~530 нм; растворы фотометрируют при 550 нм. Коэффициенты поглощения всех лантаноидов приблизительно одинаковы, так что можно определять их суммарное содержание. Так как ализарин S реагирует также со многими другими металлами, необходимо предварительное разделение.

Определение лантаноидов с ализарином S [1790]

Количество: 1—10 мкг/мл лантаноидов.
pH определения: 4,7.
λ=550 им.

Реактивы. *Ализарин S* (натриевая соль ализаринсульфокислоты), 0,1%-ный водный раствор.
Буферный раствор. Смешивают равные объемы 2 М уксусной кислоты и 2 М раствора ацетата аммония.

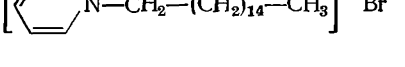
К нейтральному раствору пробы прибавляют 0,5 мл буферного раствора, 2 мл реагента и разбавляют водой до 10 мл. Затем измеряют поглощение полученного раствора при 550 нм относительно раствора сравнения, содержащего реагент. Коллоидный раствор смеси хелатов устойчив в течение 30 мин. По этой методике можно определить 8—80 мкг *иттрия*.

Среди азотсодержащих хелатообразующих реагентов для определения лантаноидов наиболее удобны *8-оксихинолин* (Ox) и его производные, а также производные аминоуксусной кислоты. Состав оксинатов отвечает соотношению Me : Ox = 1 : 3. Оксинаты РЗЭ экстрагируются хлороформом, например $CeOx_3$ в области pH=9—11,5 [2219]. Растворимость в хлороформе значительно повышается в ряду $AlOx_3$, $ScOx_3$, YOx_3, $LaOx_3$. Растворимость оксинатов лантаноидов изменяется, напротив, неравномерно, особенно в присутствии ~10% спирта: $LaOx_3$, $PrOx_3$ и $SmOx_3$ плохо растворимы; $GdOx_3$ умеренно растворим; $CeOx_3$, $NdOx_3$ и $EuOx_3$ легко растворимы [822, 2119]. В области pH=9,9—10,5 $CeOx_3$ экстрагируется количественно хлороформом; максимум поглощения хелата находится при 505 нм [2349]. $CeOx_3$ можно экстрагировать также смесью хлороформа с ацетоном (pH=9,9—10,5; λ=480 нм) [1796]. La, Ce и Y образуют с *оксином* и *ализарином S* (A) *смешанные комплексы* состава $MeOx_2A \cdot HOx$, которые удается экстрагировать трибутилфосфатом, бутиловым или амиловым спиртом. Ce и Y, которые также образуют

аналогичные соединения, можно маскировать при помощи перекиси водорода (Ce) или салициловой кислоты (Y). La в количестве 27—48 мкг можно определить при 530 нм в присутствии вдвое больших количеств Ce и Y [1957].

2-Метилоксин использовался *для определения* Ce^{IV} (pH=10; λ=485 нм в CCl_4 [1417]) и *5,7-дихлороксин — для определения Nd и Er* [1425].

Тимолфталексон [*3,3'-бис-(N,N-дикарбоксиметил)аминоэтилтимолфталеин*] (стр. 104) образует при pH=9,5—11 с лантаноидами хелаты, максимум поглощения которых находится при 594 нм [1688]. С *антранилдиуксусной кислотой* при pH=4 образуются хелаты с соотношением Me:R=1:1 [535]. Для определения лантаноидов часто используют *ксиленоловый оранжевый*. Хелаты с этим реагентом образуются в слабокислом растворе (pH=5—5,8) и имеют максимум поглощения в области 570—576 нм. Чтобы уменьшить окисление Ce^{III}, добавляют аскорбиновую кислоту [325, 2184]. *Длинноцепочечные катионные четвертичные соли* дают с ксиленоловым оранжевым (R) и его хелатами *растворимые в воде соединения типа ионных пар,* которые имеют *коллоидную* природу и очень интенсивно окрашены [2127]. Особенно высокая чувствительность определения достигается при pH=7,5 в присутствии *цетилпиридинийбромида* (ЦБ). При этом образуется комплекс состава $La[R(ЦБ)_2]_2$, который имеет при 625 нм коэффициент поглощения 92 000; возможно определение 0,08—0,8 мкг/мл La [2126].

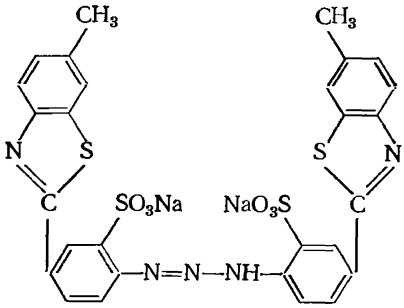


Лантаноиды образуют очень устойчивые соединения со многими хелатообразующими реагентами типа *оксофениларсоновых азокрасителей: торином* [1851] (pH=4,0; Ce^{III}:R=1:2; λ=500 нм; 0,37—10 мкг/мл Ce); *неоторином (арсеназо* I) [1971] (pH=8—9; La:R=1:3; λ=570 нм; 0,2—2 мкг/мл La); [708, 1180] (pH=8; La:R=1:1; λ=570 нм; ε=25 000); *арсеназо* III [1550] (pH=7; λ=580 нм); [785] (pH=1,8; Me:R=1:1; λ=600 нм); [317, 322] (определение в сплавах Al и Mg); [721] (pH=6,5); *дикарбоксиарсеназо III* [326] и *с аналогами арсеназо III* [327].

Из азотсодержащих лигандов, которые удобны для фотометрического определения лантаноидов, следует упомянуть *ПАН (пиридилазонафтол)* [1970] (pH=8—9,5; Me:R=1:2; λ=530 нм; $\varepsilon=(6{,}2—8)\cdot10^4$); *мурексид* [1852] (pH=6,0; La:R=1:1; λ=480 нм; ε_{La}=5785) и *эриохром черный Т* [2137] (pH=9; Me:R=1:1; λ=510 нм; $\varepsilon\approx(19—24)\cdot10^3$).

4.2.20. МАГНИЙ

Свежеосажденная гидроокись магния образует со многими *азокрасителями* интенсивно окрашенные *адсорбционные комплексы.* Их окраска существенно отличается от окраски чистых красителей, и благодаря добавлению подходящих защитных коллоидов они находятся в растворе в мелкодисперсном состоянии. Эти комплексы можно использовать для количественного определения магния. Для определения Mg рекомендуют *титановый желтый (тиазоловый желтый)* [4, 368, 763, 940, 1070, 1130, 1403, 1526, 2270, 2339], *бриллиантовый желтый* [2149], *магнезон II* [88], *феназо* [88] и *пентаметиновый краситель* (ПМК), который получают конденсацией глутаконового альдегида с барбитуровой кислотой [66, 69].



титановый желтый

Хотя определение магния при помощи ПМК обладает максимальной чувствительностью, титановый желтый, который также является довольно чувствительным реагентом, применяется наиболее широко [69, 88, 1403]. Фотометрическим методам определения магния с этими красителями присущи общие для всех адсорбционных комплексов недостатки. Чтобы раствор оставался оптически чистым, необходимо подобрать подходящий *защитный коллоид*: Рекомендуется использовать *гуммиарабик, декстрин, желатину, агар-агар, раствор крахмала, производные целлюлозы, поливиниловый спирт* и другие реагенты. Исчерпывающие исследования Асмуса [69] показали, что лучшим из выпускаемых марок поливиниловых спиртов является поливиол М 05/140 фирмы «Wacker-Chemie».

Определению магния мешают многие элементы, образующие трудно-растворимые гидроокиси. Если мешающие элементы находятся в значительно меньших по сравнению с магнием количествах, как *при определении магния в растениях,* то их удается маскировать добавлением тартрата, оксалата, цианида и ЭДТА [368, 1403, 2081, 2339, 2422]. Если мешающие элементы составляют основную часть исследуемой пробы, то необходимо предварительное отделение магния. В первую очередь следует упомянуть *экстракцию* растворами хелатообразующих реагентов в органических растворителях, которые образуют со многими элементами, кроме магния, устойчивые комплексы, например раствором *ацетилацетона* в хлороформе [1789] или четыреххлористом углероде [4], раствором *карбаминатов* в хлороформе [1251, 1664, 1665] и особенно раствором *оксина* в хлороформе [66, 1070, 1093, 2227] (см. ниже).

Определение Mg с титановым желтым [368, 763, 1070]

Количество: 10—100 мкг Mg.
Область определения: 0,2 н. раствор NaOH.
λ= 540 нм.

Реактивы. *Титановый желтый,* 0,01%-ный водный раствор. Раствор хранят в темноте при 0 °С, однако даже в этих условиях он устойчив в течение не более 14 дней.
Поливиниловый спирт, 2%-ный раствор. 20 г поливиола М 05/140 фирмы «Wacker» (Burghausen) замачивают с 50 мл воды, через несколько часов смешивают приблизительно с 500 мл горячей воды, горячую смесь фильтруют и после охлаждения разбавляют до 1 л.
Хлорид кальция, 0,2%-ный раствор (по Ca^{2+}).
Оксин, 0,1%-ный раствор в хлороформе.

К 25 мл слабокислого или нейтрального раствора пробы, который содержит 10—100 мкг Mg, добавляют раствор щелочи до достижения pH=7—8 и встряхивают в делительной воронке на 100 мл несколько раз с раствором оксина в хлороформе порциями по 20 мл до тех пор, пока органическая фаза не будет оставаться бесцветной. В присутствии очень больших количеств мешающих элементов применяют 1—3%-ный раствор оксина в хлороформе. После тщательного отделения органической фазы вод-

ную фазу переносят в мерную колбу на 100 мл и при интенсивном перемешивании, соблюдая последовательность (!), прибавляют 10 мл $CaCl_2$, 10 мл раствора поливинилового спирта, 10 мл титанового желтого и 10 мл 2 н. NaOH. Затем разбавляют водой до 100 мл и через 15—20 мин измеряют поглощение при 540 нм относительно раствора сравнения.

Раствор хлорида кальция следует добавлять для углубления окраски адсорбционного комплекса [763, 1130]. Интенсивность поглощения возрастает при повышении содержания кальция до 15 мг на 100 мл и при дальнейшем увеличении не изменяется. Влияние ионов Ca^{2+} на интенсивность окраски уменьшается в присутствии фосфат-ионов, причем ослабление поглощения наблюдается лишь до содержания фосфора 1,6 мг на 100 мл раствора [368]. Таким образом, добавлением избытка фосфата к раствору пробы и раствору сравнения и применением соответствующей калибровочной кривой можно снизить мешающее влияние других элементов.

Методы, основанные на определении магния в виде адсорбционных комплексов, как и все подобные методы, дают удовлетворительные результаты только в том случае, если точно соблюдаются условия работы. Поэтому не прекращались попытки найти хелатообразующие реагенты, которые образуют с магнием *растворимые в воде* окрашенные комплексы. К таким реагентам относятся металлиндикаторы, которые применяются в комплексонометрии. Из реагентов этого типа в определенных условиях хорошие результаты получают с *эриохромом черным Т* [525, 862, 1663—1665, 1670]. Однако с этим реагентом взаимодействуют практически все тяжелые металлы, в том числе кальций, поэтому необходимо тщательное предварительное разделение. Растворимые в воде хелаты, которые после отделения сопутствующих элементов также могут употребляться для определения магния, образуют *хлорфосфоназо III* [632], *солохромовый черный PV* [1073] и *о,о′-диоксоазобензол* [520].

Довольно селективное определение магния можно провести с *8-оксихинолином (оксином)*. Однако и в этом случае прежде необходимо отделить значительную часть сопутствующих элементов, что можно выполнить в процессе определения. Эта возможность основана на том, что магний образует с оксином в водном растворе *диакводиоксинат магния*, который не растворяется в хлороформе. Оба акволиганда комплекса замещаются спиртом, в результате чего соединение становится растворимым в хлороформе. Лукэ [1251] рекомендовал при экстракции магния оксином добавлять к экстрагенту *монобутиловый эфир этиленгликоля*. В случае очень высокой концентрации реагента возможно замещение в комплексе молекул воды на оксин, что приводит к частичной экстракции магния. В присутствии *н-бутиламина* [2227] или других аминов образуется ионный ассоциат, *трис-(8-оксихинолинато)магнезиат бутиламмония* $C_4H_9NH_3[Mg(C_9H_6ON)_3]$, который хорошо растворяется в хлороформе.

Таким образом, мешающие определению элементы можно экстрагировать оксином перед добавлением бутиламина.

Определение Mg с оксином и бутиламином [2227]

Количество: 20—200 мкг Mg.
pH определения: 10,5—13,6.
$\lambda = 380$ нм, $\varepsilon = 5600$.

Реактивы. *Оксин,* 0,1%-ный раствор в хлороформе.
Тартрат калия и натрия, 1 н. раствор.
Аммиак, 1 н. раствор.
н-Бутиламин, очищенный.
Сульфат натрия, безводный.
Метанол, очищенный.

Цианид калия, ч. д. а.
Перекись водорода.

25 мл нейтрального или слабокислого раствора пробы, который содержит 20—200 мкг Mg, помещают в делительную воронку на 150 мл, прибавляют 5 мл тартрата и в присутствии V, Ti и U 3 мл перекиси водорода. Затем раствор разбавляют водой приблизительно до 40 мл и устанавливают аммиаком pH≈9.
Полученный раствор встряхивают несколько раз с 0,1%-ным раствором оксина в хлороформе порциями по 20 мл до тех пор, пока органическая фаза не будет оставаться бесцветной. В присутствии очень больших количеств посторонних, требующих удаления предварительной экстракцией элементов сначала можно применить более концентрированный раствор оксина в хлороформе (1—3%-ный), а затем к водному раствору добавить аммиак и повторить (особенно в присутствии Zr, Sc и РЗЭ) экстракцию при pH=10,5—11,5; обычно достаточно однократной экстракции. Наконец, для маскирования оставшихся элементов добавляют 0,5—1 г цианида калия, 1 мл *н*-бутиламина, раствор перемешивают и еще раз контролируют pH, которое должно оставаться равным 11,0±0,5. После этого экстрагируют магний, используя один из следующих вариантов:

1-й вариант. (Из водной фазы после экстракционного отделения мешающих элементов тщательно удаляют взвесь хлороформа!) К водному раствору прибавляют точно отмеренный объем раствора оксина в хлороформе (50 мл), перемешивают 1 мин и часть органической фазы помещают в колбу со шлифом, в которой находится небольшое количество Na_2SO_4. Затем смесь интенсивно перемешивают и измеряют поглощение прозрачного раствора.

2-й вариант. К водной фазе прибавляют 20 мл раствора оксина в хлороформе, перемешивают ~20 с и переносят по возможности полностью органическую фазу в мерную колбу на 50 мл. Повторяют экстракцию еще раз с 20 мл раствора оксина в хлороформе и оба экстракта объединяют. К экстрактам прибавляют 2 мл метанола, разбавляют хлороформом до 50 мл и измеряют поглощение полученного раствора. Этот вариант следует применять при экстракции магния из растворов с pH>11,5.
В обоих случаях поглощение раствора измеряют при 380 нм относительно контрольного раствора реагентов.

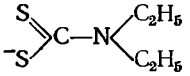
Необходимость предварительного разделения практически полностью исключается, если смесь оксина и бутиламина заменить тридентатным производным оксина, которое образует гексакоординированный, не содержащий воды комплекс магния. Таким реагентом является *7-[α-(о-карбметоксианилино)бензил]-8-оксихинолин (КМАБ-оксин)* [2241] (см. также примечание к стр. 66). Образование незаряженных экстрагируемых хелатов КМАБ-оксина с трех- или более высокозаряженными ионами из-за стерических препятствий затруднено или сильно замедленно. Реагент можно легко получить по реакции Манниха из метилового эфира атраниловой кислоты, бензальдегида и 8-оксихинолина [2236] (формулу см. в разд. 4.2.31).

Магний экстрагируют раствором КМАБ-оксина в хлороформе из щелочных растворов с pH=12,5—12,9, содержащих в качестве маскирующих реагентов тартрат, цианид и тримерный формальдоксим. Для очистки комплекс реэкстрагируют боратным буферным раствором с pH=8 и после прибавления маскирующих реагентов снова экстрагируют при pH=12,5—12,9. Незначительные количества мешающих определению элементов остаются при реэкстракции в органической фазе или при повторной экстракции Mg в водной фазе. Таким образом, можно устранить влияние почти всех элементов, присутствующих в более чем 1000-кратном избытке. Определению магния мешают Fe^{III} в 500-кратном, Mn^{II} в 50-кратном и Pb в 20-кратном избытке (по весу).

4.2.21. МАРГАНЕЦ

Марганец фотометрическим методом чаще всего определяют в виде *перманганата*. Однако этот метод здесь не рассматривается. Среди хелатообразующих реагентов наибольшее значение имеют *дитиокарбаминаты*. Эти соединения образуют с металлами хелаты, которые представляют собой типичные внутрикомплексные соединения, плохо растворимые в воде, но легко экстрагируемые неполярными органическими

растворителями, например хлороформом или четыреххлористым углеродом [2052]. Важнейший реагент этой группы — *диэтилдитиокарбаминат натрия (ДЭДК)*. Для определения марганца применяют также *пир-*



ролидин- и *пиперидиндитиокарбаминаты*. ДЭДК образуют с многими металлами и металлоидами хелаты, из которых только некоторые интенсивно окрашены и могут непосредственно использоваться для фотометрического определения соответствующих элементов [2231]. Экстракция карбаминатов сильно зависит от pH раствора, что позволяет разрабатывать сравнительно селективные методы разделения.

Почти все бесцветные дитиокарбаминаты марганца(II) более или менее легко переходят в соответствующие *соединения марганца(III), окрашенные в фиолетовый цвет* [2052]. Растворы этих соединений в хлороформе и других растворителях имеют коричнево-фиолетовую окраску.

Марганец(II) осаждается ДЭДК из водного раствора с pH$\leqslant$9 в виде белого осадка, который сразу же переходит в хелат марганца(III) коричнево-фиолетового цвета [1326]. Определению марганца мешают Fe, Cu, Co, V, Mo, Cr и U. Все эти элементы, за исключением Cr, можно отделить экстракцией в виде роданидов смесью тетрагидрофуран—эфир [2051, 2052]. Никель мешает, если его концентрация равна концентрации марганца; мешающее влияние никеля можно устранить осаждением или экстракцией диметилглиоксимата.

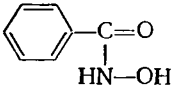
Определение Mn с диэтилдитиокарбаминатом [2052]

Количество: 15—100 мкг Mn.
pH определения: 6—7.
λ=578 нм.

Реактивы. *Натриевая соль диэтилдитиокарбамината,* 2%-ный водный раствор, устойчив в течение нескольких дней.
Тартрат аммония, 10%-ный раствор.
Хлороформ, очищенный.
Ацетатный буферный раствор. 247 г ацетата аммония, 109 г ацетата натрия и 6 мл ледяной уксусной кислоты растворяют в воде и раствор разбавляют до 1 л. Буферный раствор перемешивают со 100 мл 1%-ного раствора оксина в хлороформе для удаления следов металлов.
Оксин, 1%-ный раствор в хлороформе.

Раствор пробы, полученный после предварительного отделения мешающих элементов и содержащий 15—300 мкг Mn^{II}, помещают в делительную воронку, нейтрализуют аммиаком и устанавливают ацетатным буферным раствором pH$\approx$6,5. Затем прибавляют 10 мл хлороформа, 10 мл ДЭДК и встряхивают по крайней мере в течение 1 мин. Органическую фазу, окрашенную в коричнево-фиолетовый цвет, помещают в мерную колбу на 25 мл. К водной фазе еще раз добавляют 5 мл раствора реагента и перемешивают с 10 мл хлороформа. Экстракты объединяют и разбавляют хлороформом до метки. Поглощение измеряют при 578 нм относительно раствора сравнения.
При определении марганца в стали этим методом характерна систематическая воспроизводимая ошибка (—2%).

Фон Миллер и Джое предложили *бензгидроксамовую кислоту* и применили этот реагент для анализа стали, бронзы и сплавов магния [1409], а также плазмы и эритроцитов крови [1408]. Реагент образует с мар-



ганцем(II) в аммиачном растворе комплекс красно-коричневого цвета, который имеет при 500 нм относительно широкую полосу поглощения.

При этой длине волны закон Бера выполняется в интервале концентраций 0,4—10 мкг/мл. Собственное поглощение реагента при данной длине волны пренебрежимо мало. Коэффициент поглощения и скорость образования хелата марганца при pH>10 не зависят от концентрации аммиака. Метод обеспечивает полное образование окрашенного соединения за 2—3 мин. Так как железо, кобальт и медь мешают определению, марганец предварительно отделяют ионообменным методом.

Определение Mn с бензгидроксамовой кислотой [1409]

Количество: 30—100 мкг Mn.
pH определения: $\geqslant 10$.
$\lambda = 500$ нм.

Реактивы. *Анионообменная смола,* дауэкс-1X8.
Бензгидроксамовая кислота, 2%-ный водный раствор.

Анализируемую пробу растворяют в возможно менее разбавленной HCl или смеси HCl—HNO_3 и раствор упаривают почти досуха. Затем разбавляют 12 н. HCl до определенного объема. 1 мл полученного раствора, содержащего 30—100 мкг Mn, вносят в ионообменную колонку (длина 18 см, внешний диаметр 1,5 см), заполненную смолой дауэкс-1X8, дважды пропускают по 1 мл 12 н. HCl и элюируют марганец 6н. HCl, которую добавляют порциями по 2 мл. Первые 2 мл элюата отбрасывают. Всего необходимо 12 мл 6 н. HCl. Элюат упаривают почти досуха и разбавляют небольшим количеством воды. Затем к раствору прибавляют 1 мл раствора реагента и концентрированного раствора аммиака до pH=10, разбавляют водой до 10 мл и измеряют поглощение при 500 нм относительно воды или раствора реагентов.

Для фотометрического определения марганца пригодны также реагенты, содержащие оксимную группировку. Ионы Mn^{2+} реагируют с *пиридин-2,6-диальдоксимом* и *пиридин-2,6-ацетоксимом* при pH=9,5—11,5 с образованием растворимых в воде хелатов, окрашенных в интенсивно-зеленый цвет [856]. Закон Бера выполняется в интервале концентраций Mn 0,1—10 мкг/мл, и окраска устойчива в течение нескольких часов. Элементы II, III и IV групп периодической системы не мешают определению; Co и Ni образуют с реагентом соединения желтого, а Fe — красного цвета.

Формальдоксим, который получают из параформальдегида и гидроксиламина, позволяет определять 0,3—6 мкг/мл [790]. Мешающее влияние Fe, Co и Ni можно устранить. В присутствии большого количества V раствор при добавлении реагента приобретает красную окраску.

Очень чувствительным методом является определение марганца с *ксиленоловым оранжевым* (3—70 мкг Mn на 25 мл раствора; $\lambda = 578$ нм) [1571]. Однако определению мешают большинство элементов и практически этот метод применим только для анализа чистых растворов марганца.

4.2.22. МЕДЬ

Для определения меди предложено большое число хелатообразующих реагентов разных типов. Медь проявляет сильное сродство к обычным донорным атомам (O, N, S). Кроме *аминов, фенольных* или *спиртовых оксисоединений* применяются *меркаптаны, тиокислоты* и другие соединения. S-аналоги кислородсодержащих соединений наиболее реакционноспособны по отношению к меди.

Важнейший представитель серусодержащих реагентов — *дитиокарбаминат*, хелатообразующая группа которого обусловливает образование 4-членного цикла. Исследования в этой области были прежде всего выполнены Боде и сотр. [269]. В качестве реагента чаще всего применяют соль *диэтилдитиокарбаминовой кислоты (ДЭДК),* в основном натриевую, Na-ДЭДК. Этот реагент образует со многими ионами металлов

очень различающиеся по устойчивости хелаты, которые экстрагируются хлороформом или четыреххлористым углеродом при соответствующем pH водного раствора. Из этих хелатов лишь немногие интенсивно окрашены; окраска хелатов в водной и органической фазах чаще всего совпадает [2231].

Для определения меди, кроме диэтилдитиокарбамината натрия [1116, 1384], использовались следующие реагенты: устойчивый в кислом растворе *диэтиламмонийдиэтилдитиокарбаминат* (в присутствии ЭДТА определению не мешают до 7 мг Fe, Ni, Mn, Hg) [283], *Na-пирролидин-* и *пиперидиндитиокарбаминаты* [1151], *Na-дибензилдитиокарбаминат* [1117] и *дибензиламмонийдибензилдитиокарбаминат* [1].

Селективность определения существенно повышается при применении *дитиокарбаминатов тяжелых металлов.* При помощи этих реагентов экстрагируются только те элементы, хелаты которых более устойчивы. Для определения меди применяют *диэтилдитиокарбаминат свинца* [434, 979, 1155, 1935, 2089, 2276] и *дибензилдитиокарбаминат цинка* [2373].

Преимущество *диэтиламмония-ДЭДК* по сравнению с Pb-ДЭДК состоит в том, что раствор можно приготовить растворением взвешенного твердого реагента. Экстракции меди при pH=8,5 из растворов, содержащих цитрат и ЭДТА, мешают Hg^{II}, Ag, Au, Pt, Pd, Os, Sb^{III}, Te^{IV}, Tl^{III} и Bi. Мешающее влияние Hg, Ag, Pb, Sb, Te и Tl можно легко устранить [434].

При экстракции из раствора 7 н. соляной кислоты определению мешают только Tl^{III}, As^{III}, Se^{IV}, Pd^{II} и Pt^{II} [271]. Влияние некоторых этих элементов можно снизить, переведя их в другое состояние окисления (Tl^{I}, As^{V}, Pt^{IV}) или отделяя реэкстракцией водно-этанольным раствором (As^{III}, Se^{IV}); только Pd^{II} мешает определению в любом случае. Экстракции меди при помощи *Pb-ДЭДК* из цитратных растворов мешают Ag, Tl^{III}, Bi и Hg^{II}. Влияние всех этих элементов, кроме Hg^{II}, легко можно устранить. Hg^{II} мешает определению меди в количестве, большем 500 мкг [434].

Определение Cu с Pb-ДЭДК [434, 1935]

Количество: 2—200 мкг Cu.
λ=436 нм.

Реактивы. *Цитрат аммония*, раствор. К смеси 210 мл концентрированного раствора аммиака и 150 мл воды добавляют при перемешивании и охлаждении 200 г лимонной кислоты; затем добавляют аммиак до слабощелочной реакции. Для удаления следов меди прибавляют диэтилдитиокарбаминат натрия (Na-ДЭДК) и экстрагируют хлороформом или четыреххлористым углеродом. Раствор нагревают для удаления органического растворителя, фильтруют и разбавляют водой до 500 мл.

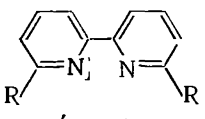
Pb-ДЭДК, раствор. 0,20 г ацетата свинца ($PbAc_2 \cdot 3H_2O$) растворяют в воде, добавляют 1 г тартрата K и Na, раствор NaOH до слабощелочной реакции, 10 мл 10%-ного раствора KCN и 0,25 г Na-ДЭДК. Смесь перемешивают с 50 мл хлороформа, добавляют на кончике шпателя еще Na-ДЭДК и, если осадок появляется в водной фазе, вновь перемешивают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока водная фаза при добавлении Na-ДЭДК не будет оставаться прозрачной, т. е. пока весь свинец в виде Pb-ДЭДК не перейдет в органическую фазу. После этого раствор еще раз промывают чистым хлороформом и объединенные органические фазы встряхивают дважды с водой для полного удаления следов цианида. Органическую фазу фильтруют через сухой фильтр, разбавляют до 2 л хлороформом и хранят в посуде из темного стекла. 20 мл приготовленного раствора реагента достаточно для экстракции 400—500 мкг Cu. При хранении в темноте раствор разлагается приблизительно на 10% за 3—4 недели; на свету реактив разлагается очень быстро.

К 5 мл раствора пробы прибавляют 5 мл цитрата аммония, 2 капли 0,1%-ного раствора крезолового красного и раствора аммиака до щелочной реакции. Полученный раствор разбавляют водой до ~50 мл, охлаждают и переносят в делительную воронку на 125 мл; объем должен быть равен 60—75 мл. Затем приливают 18—20 мл раствора Pb-ДЭДК и энергично перемешивают в течение 1—2 мин. Органическую фазу переносят в мерную колбу на 25 мл, а водную фазу дважды промывают хлороформом

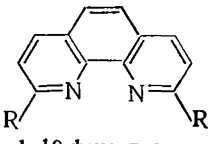
порциями по 5 мл. Экстракты объединяют, разбавляют хлороформом до 25 мл и фильтруют через маленький сухой бумажный фильтр в сухую кювету; первую часть фильтрата отбрасывают. Поглощение измеряют при 436 нм.

Определению не мешают до 25 мг Au, Pd, Pt или Os, до 100 мг Te, Tl^{I} или Sb, до 1 г Co, Ni, Fe или Mn. Мешают Ag, Hg, Bi, Tl^{III} и в определенных условиях Pb. Более 500 мкг Ag можно отделить в виде AgCl; Tl^{III} восстанавливают до Tl^{I}. Частично экстрагирующийся вместе с медью висмут (0,05—100 мг) удаляют из органической фазы встряхиванием (0,5 мин) с 5 н. HCl; при этом комплекс Bi с ДЭДК разлагается. Напротив, комплекс Cu с ДЭДК в хлороформе при встряхивании с 6 н. HCl в течение 3 мин не разлагается. В присутствии свинца (>5 мг) для полного образования и экстракции хелата меди растворы необходимо перемешивать по крайней мере в течение 15 мин. Если проводить экстракцию при pH=5,0—6,0, то равновесие устанавливается значительно быстрее и достаточно перемешивать фазы в течение 1—2 мин. Определению меди мешает ртуть в количестве, большем 500 мкг.

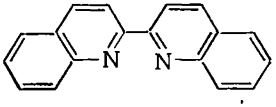
Особенно устойчивые и интенсивно окрашенные хелаты образует медь с *диаминами*. Некоторые диамины являются высокоселективными реагентами на медь, так как остальные элементы в этом случае можно легко маскировать при помощи ЭДТА или других реагентов. К важнейшим реагентам относятся *купроины (6,6′-дизамещенный дипиридил, 2,9-дизамещенный 1,10-фенантролин и 2,2′-бихинолин)*. Реагенты этого класса содержат такую же хелатообразующую группировку, как и использующиеся для определения железа ферроины, но образуют катионные хелаты состава 1:2 только с медью(I), так как образование соответствующих катионных хелатов железа(II) состава 1:3 стерически затруднено [2014, 2231].



α,α′-дипиридил
ферроин (R = H)

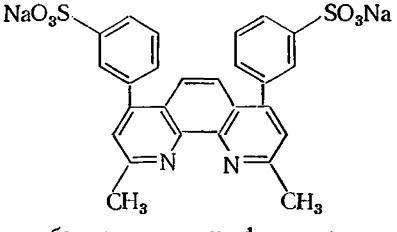


1,10-фенантролин
купроин ($R = CH_3$, C_6H_5)

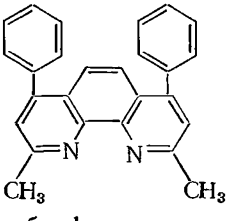


2,2′-бихинолин

неокупроин



батокупроиндисульфокислота



батофенантролин

Селективность и свойства *купроина (2,2′-бихинолин,* $\varepsilon = 6300$ при 546 нм), *неокупроина (2,9-диметил-1,10-фенантролин,* $\varepsilon = 76\,000$ при 457 нм) и *батокупроина (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин,* $\varepsilon = 12\,000$ при 460 нм) очень близки [705]. Чувствительность этих реагентов сильно различается. Эти реагенты образуют с медью(I) нерастворимые в воде и окрашенные в цвета от красного до оранжевого

комплексы, которые экстрагируются хлороформом или амиловым спиртом в виде *ионных ассоциатов* с однозарядными анионами. Напротив, хелат меди(I) с *батокупроиндисульфокислотой* растворим в воде, что позволяет проводить определение меди с такой же чувствительностью, как с батокупроином в водном растворе [237].

Согласно данным Франка и сотр. [692], определению меди с неокупроином в титановых сплавах не мешают до 15 мг Fe^{III}, Al, Mn^{II}, Mo^{VI} и V^{IV}. Однако мешает хром(III) в количестве, большем 2 мг; его рекомендуется отделять в виде хромилхлорида. Лук и Кемпбел [1249] установили, что из исследованных 56 ионов (по 50 мкг) определению меди мешает только бериллий. По мнению Смита [2020], неокупроин является абсолютно специфическим реагентом на Cu^{I}: ни один другой катион не образует в данных условиях окрашенный экстрагируемый комплекс. Правда, в присутствии большого количества нитрата, перхлората и иодида при добавлении неокупроина появляется осадок, который количественно захватывает комплекс меди. Определению мешают только периодат, нитрит, роданид и гексацианоферрат(III), так как эти ионы реагируют с добавляемым для восстановления меди гидроксиламином или сами окрашивают раствор.

Все сказанное относится и к определению меди с *батокупроином* [283, 2023]. Напротив, определению меди с *батокупроиндисульфокислотой* значительно мешают Ag, Al, Cd, Co, Cr^{VI}, большие количества Fe, Hg, Sb, Sn, U^{VI}, SCN^-, CN^-, $S_2O_8^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, SO_4^{2-}, C_2O^{2-} [237, 1384].

Борхардт и Батлер [283] исследовали пригодность фотометрических методов для определения следов меди в продуктах производства бумаги [283]. Лучшие результаты дает определение с батокупроином, однако можно использовать также *диэтиламмоний-ДЭДК и дибензилдитиокарбаминат цинка.*

Определение Cu с батокупроином [283, 2023]

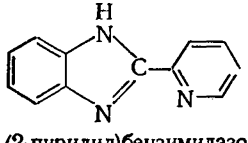
Количество: 1—10 $млн^{-1}$ Cu.
pH определения: 7 [2023] или слабощелочная среда (NH_3) [283].
$\lambda = 479$ нм, $\varepsilon = 14\,200$.

Реактивы. *Батокупроин,* 0,01 М раствор в *н*-гексаноле.
Хлорид гидроксиламина, 10%-ный раствор.

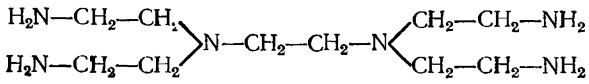
Раствор пробы в хлорной кислоте нейтрализуют концентрированным раствором аммиака по бумаге конго-красной, добавляют еще 10 капель аммиака и после охлаждения переносят в делительную воронку на 100 мл. Соблюдая последовательность, к смеси прибавляют 2 мл гидроксиламина, 1,0 мл реагента, 5,0 мл *н*-гексанола и перемешивают в течение 2 мин. Спустя 5 мин экстракт переносят капельной пипеткой в кювету и измеряют поглощение при 479 нм относительно аналогично полученного раствора сравнения. Окраска сохраняется в течение 100 ч.

По Смиту [2033], при определении меди в присутствии большого количества железа экстракцию следует проводить гексанолом из аммиачно-ацетатного буферного раствора; органическую фазу промывают один раз смесью 5 мл 10%-ного ацетатного буферного раствора и 1 мл 5%-ного раствора гидроксиламина.

Хелатообразующая группировка, характерная для купроинов, однако пространственно менее затрудненная, имеется также в следующих более или менее полно реагирующих с медью реагентах: *2-(2-пиридил)бензимидазоле, 2-(2-пиридил)имидазоле и пиридинальдоксиме* [2231].



2-(2-пиридил)бензимидазол

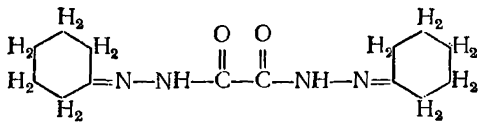


пентаэтиленгексамин

Достаточно специфическое определение в присутствии в качестве маскирующего реагента ЭДТА возможно также с *ди-* и *полиаминами* [2231]. В качестве реагентов на медь предложены: *этилендиамин* (en) [2187], *триэтилентетрамин* (tren) [416], *тетраэтиленпентамин* (tetren) [416, 475] и *пентаэтиленгексамин* (penten) [416].

Число реагентов на медь из различных классов соединений, хелатообразующие группировки которых содержат в качестве донорных атомов азот и кислород и которые, как правило, образуют с медью(II) незаряженные хелаты состава 1 : 2, очень велико. Для определения меди, в частности, использовали: *оксин* (в плазме крови) [2261], *салицилальдоксим* [487], *α-бензоиноксим (купрон)* (в материалах из молибдена) [548, 1274], *теноилтрифторацетон (ТТА)* [504] и *дифенилкарбазид* [2090, 2206]. Комплекс меди с последним реагентом обладает самым высоким коэффициентом поглощения ($\varepsilon = 158\,800$ при 495 нм); при помощи этого реагента можно определять медь в водных растворах с высокой чувствительностью и довольно хорошей селективностью.

Капризон [*бис-(циклогексанон)оксалилдигидразон*] [1627, 2350] об-



капризон

разует с ионами Cu^{II} в слабом спиртовом растворе голубой комплекс, окраска которого устойчива в течение нескольких часов. Определение меди с этим реагентом сравнительно чувствительно ($\varepsilon = 16\,000$), а в присутствии цитрата довольно селективно. Определению не мешают Mn, V, Ti, Mo, W, Nb, Ta и Cr^{VI} (в количестве, не превышающем 100-кратный избыток); Cr^{III} в условиях определения образует гидроокись и должен быть предварительно окислен до Cr^{VI}. Fe^{III} (500-кратный избыток) не взаимодействует с этим реагентом, но образует с цитратом окрашенный комплекс, поглощение которого необходимо учесть. Для этого измеряют поглощение раствора пробы, не содержащего капризона, но к которому добавлены все остальные реагенты.

Большие количества никеля и кобальта мешают определению меди, так как окраска хелата меди в их присутствии не устойчива во времени. Нитрат, сульфат, хлорид, фосфат и перхлорат не мешают определению меди. Капризон был использован для анализа железа и стали [2350].

Определение меди в присутствии никеля и кобальта возможно, например с *рубеановодородной кислотой* [1029].

Определение Cu с капризоном [2350]

Количество: ~3—10 мкг/мл Cu.
pH определения: 8,0—9,5.
$\lambda = 595$ нм, $\varepsilon = 16\,000$.

Реактивы. *Капризон,* 0,5%-ный раствор. 500 мг капризона растворяют в 100 мл горячего 50%-ного спирта. Если в растворе реагента при длительном хранении образуется осадок, его вновь нагревают до растворения осадка. Раствор устойчив в течение 3—4 месяцев.

Цитратный буферный раствор. 75 г лимонной кислоты растворяют в 100 мл воды, добавляют 95 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют до 250 мл.

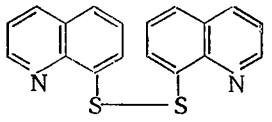
Нейтральный красный, 0,1%-ный раствор.

Пробу, содержащую 0,8—2,5 мг Cu, растворяют в смеси 25 мл H_2SO_4 (1 : 9) и 15 мл HNO_3 (1 : 9), нагревают до удаления окисей азота, фильтруют и разбавляют водой до 100 мл.

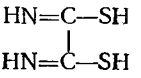
Аликвотную часть раствора объемом 5 мл смешивают в мерной колбе на 50 мл с 10 мл буферного раствора и одной каплей раствора индикатора. Раствор нейтрализуют аммиаком до перехода окраски в желтую, прибавляют еще 2—3 капли аммиака и 5 мл раствора реагента. Через 2 мин полученный раствор разбавляют водой до метки и измеряют поглощение при 595 нм относительно раствора сравнения, который содержит все компоненты (кроме раствора реагента), в том числе и 5 мл анализируемого раствора.

Пробу, нерастворимую в смеси серной и азотной кислот, переводят в раствор при помощи царской водки или хлорной кислоты с последующим нагреванием до паров хлорной кислоты и затем разбавляют водой.

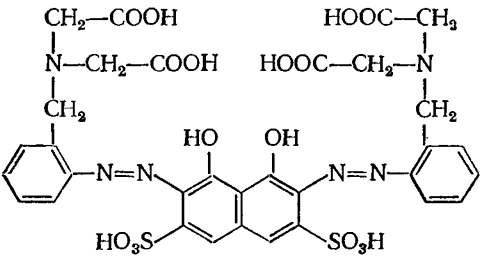
Среди хелатообразующих реагентов на медь, содержащих кроме атома азота серу, следует упомянуть *дитизон* [974]; *рубеановодородную кислоту (дитиооксамид)* [1029, 1116], для которой описано одновременное определение Co, Ni и Cu; *тиосемикарбазид* [1084] и *8,8′-дихинолилдисульфид* [1011].



8,8′-дихинолилдисульфид



рубеановодородная кислота



аминометилазо III

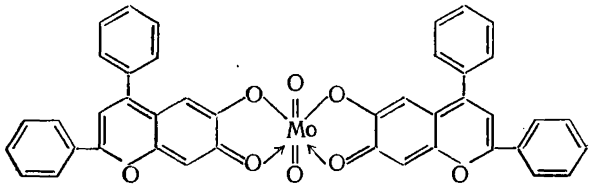
Впоследствии для фотометрического определения меди стали применять также некоторые комплексонометрические индикаторы: *ксиленоловый оранжевый* [814], *пирокатехиновый фиолетовый* [2124] и *аминометилазо III (2,7-бис-[о-ди-(карбоксиметил)аминометилфенилазо]-хромотроповая кислота)* [324]. Эти реагенты образуют с медью(II) хелаты состава 1 : 3, причем лиганд (L) протонируется в разной степени в зависимости от pH водного раствора. Кажущаяся константа устойчивости комплекса $Cu(LH)_3$, образующегося в сильнощелочной среде, $pK^{эфф}=72{,}2\pm0{,}1$. Оптимальное pH образования равно 13,5, однако при этом pH в растворе присутствуют протонированные формы лиганда LH_2 и LH, область поглощения которых совпадает с областью поглощения комплекса меди. Поэтому определение меди выполняют при pH=11. Определению мешают Ni, Co, Mn^{II}, Cd, La, Hg^{II}, Ca, Pb, Mg и в меньшей степени Ti, V, Cr, Fe и U. Этот реагент был рекомендован для определения *следов меди в уране.*

4.2.23. МОЛИБДЕН

Для определения молибдена в основном применяют хелатообразующие реагенты [348], которые в качестве донорных атомов содержат кислород и серу и в меньшей степени — реагенты с донорным атомом азота. Как и для определения вольфрама, преимущественно используют *орто-*

дифенолы или *орто*-оксихиноны, а также их производные, в которых гидроксильная группа замещена на тиольную.

Наиболее чувствительный реагент на молибден — *6,7-диокси-2,4-дифенилбензопириллийхлорид* [352], который образует с молибденом в интервале pH=1—6,5 хелат состава 2 : 1, экстрагирующийся хлороформом.

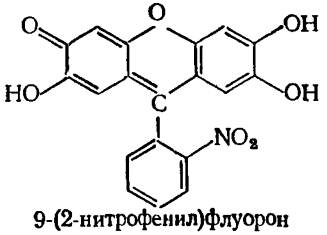


Коэффициент поглощения хелата при 535 нм равен 50 000, что позволяет определить 0,01—3 мкг/мл Mo. 10 мкг Mo можно определять с ошибкой 2% в присутствии следующих элементов и соединений (мкг): Ni (0,24), Co (1,2), Ca (0,4), Zn (1,3), Cu (0,06), Cr (0,2), Mn^{II} (0,55), ЭДТА (100), винной кислоты (100). Если к анализируемому раствору добавить 1 мл 5%-ного раствора ЭДТА, то определению не мешают Bi (2,1 мкг), Ti (0,02 мкг) и Fe^{III} (5,6 мкг). Вольфрам мешает определению молибдена и может быть определен с этим реагентом (ср. разд. 4.2.7). Реагент может быть легко синтезирован из *триацетилоксигидрохинона (триацетоксибензола)* и *дибензоилметана* [336, 1138].

Молибден образует хелат состава 2 : 1 [1203] также с *ализарином S*. Однако фотометрическому определению молибдена с этим реагентом мешает большое число других ионов, поэтому необходимо предварительное его отделение [1486].

С *тайроном (пирокатехин-3,5-дисульфокислотой)* молибден образует при pH=6,6—7,0 хелат состава 2 : 1 ($\lambda_{макс}$=390 нм; ε=6500) и при pH=2,8 хелат состава 1 : 1 ($\lambda_{макс}$=390 нм; ε=2600) [348]. Методика определения с этим реагентом разработана Джоем и сотр. [2367]. Закон Бера выполняется в интервале концентраций 0,2—10 мкг/мл Mo. Метод не обладает достаточной специфичностью (определению мещают Fe, Cu, U, V, Ti), поэтому требуется предварительное отделение молибдена *экстракцией раствором α-бензоиноксима в хлороформе* [2367]. При анализе стали *для селективного отделения Mo* от W, Cu, Cr и большого количества Fe можно использовать *экстракцию ацетилацетоном из 6 н.* H_2SO_4 [1364].

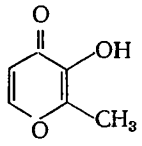
Чувствительными реагентами на молибден являются также различные *производные флуорона,* с которыми он образует хелаты состава 1 : 1. Молибден взаимодействует в водном растворе с *9-фенилфлуороном* [705, 1116, 1384], давая *коллоид,* который стабилизуют гуммиарабиком [234] или для повышения растворимости хелата к раствору добавляют этанол [2095]. При помощи этого реагента можно определить до 0,33 $млн^{-1}$ Mo [234]. Очень чувствительные реагенты на молибден — *9-метилфлуорон* (ε=24 467 при λ=510 нм; 0,2—3,0 мкг/мл Mo) [63, 1302] и *9-(2-нитрофенил)флуорон* (ε=56 000 при λ=570 нм; 0,34—3,4 мкг/мл Mo [2118].



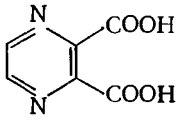
9-(2-нитрофенил)флуорон

пирогаллоловый красный

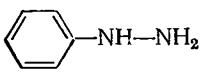
Для фотометрического определения молибдена удобными реагентами, содержащими в качестве донорного атома кислород, являются также *пирогаллоловый красный в присутствии додеканолтриметиламмоний-бромида* (ε=81 500 при λ=587 нм; определению мешают V, W, Sn, Sb) [2139], *чистый серый RA (быстрый серый RA)* [1074], *кверцетин* [770], *пирокатехин, хлоранилиновая кислота* (ε=10 400 при λ=350 нм; 0,5—9 мкг/мл Mo) [1116, 2314]. Эти реагенты малоизбирательны и применимы только после отделения молибдена. Кроме того, использовались *мальтол (3-окси-2-метилпирон-4)* (20—200 мкг/мл Mo; λ=428 нм) [1031] и *пирогаллолсульфокислота* (10—400 млн$^{-1}$ Mo; ε=5070; λ=415 нм) [922].



мальтол



пиразин-2,3-дикарбоновая кислота



фенилгидразин

Примерами реагентов на молибден, содержащих в качестве донорного атома азот, служат *солохромовый краситель* [1141], *пиразин-2,3-дикарбоновая кислота* (комплекс с Mo^{IV} состава 1 : 1, ε=9500 при λ=550 нм) [859], *оксин* и *фенилгидразин.*

Молибден(V) при низкой температуре образует с *оксином* растворимое в воде соединение желтого цвета состава 1 : 1, которое можно использовать для фотометрического определения в водном растворе. В присутствии большого избытка оксина и восстановителя (гидразина) это соединение экстрагируется [2219]. В кипящем растворе молибден образует с оксином соединения $MoO(OH)Ox_2$ или $Mo_2O_3(Ox)_4$. Оба соединения растворяются в спирте или ацетоне с образованием красных или темно-красных растворов, а также экстрагируются этилацетатом или хлороформом. Свойства $MoO(OH)Ox_2$ близки свойствам оксината ванадия(V). В водном растворе, содержащем 50% ацетона, фотометрическим методом при помощи оксина можно определить 0,1 мкг/мл Mo^{V} в присутствии Ca, Mg, Cd, Ni и Zn, а также небольших количеств Fe^{III} и Cr^{III} [351]. Оксин образует с Mo^{VI} хелат состава MoO_2Ox_2, который количественно экстрагируется хлороформом уже при pH=1,6 с желто-зеленым окрашиванием органической фазы [749, 2219]. Это соединение молибдена было использовано для его определения в сплавах урана [1453, 1454].

Фенилгидразин (ФГ) восстанавливает Mo^{VI} при нагревании с образованием красного комплекса, который содержит Mo^{V} и продукты окисления фенилгидразина [1437, 2433]*. Определение молибдена при помощи этого реагента возможно как в водной, так и в органической фазе после экстракции образующегося соединения высшими спиртами [2433]. Метод позволяет определять 0,1—1 мкг Mo на 100 мл раствора с ошибкой ±1%. Определению Mo в количестве 5 мкг/мл не мешают (мкг/мл): Fe^{III} (100), Fe^{II} (>3000), Cr^{III} (100), Mn^{II} (>5000), Ni (>5000), Co (100), V^{V} (4), W^{VI} (20), H_3PO_4 (>1000). При анализе стали, содержащей менее 5% молибдена, Fe^{III} необходимо восстановить до Fe^{II} [81]. Недостатком метода является необходимость использовать большие количества реагента. В то же время поглощение комплекса молибдена не

* О механизме реакции и структуре комплекса см.: *Bozsai I.*, Talanta, **10**, 543 (1963).

зависит от концентрации реагента, только если в 100 мл раствора содержится не менее 1 г ФГ·HCl.

Реагент применялся для определения молибдена в горных породах [870, 892] и стали [81, 1614].

Определение Mo с фенилгидразином в стали [81, 1614]

Количество: 0,1—1 мкг Mo на 100 мл раствора.
Область кислотности: 50%-ная уксусная кислота.
λ=550 [81] или λ=500 нм [1614].

Реактивы. *Хлорид фенилгидразина.*
Уксусная кислота, 50%-ная.
Насыщенный раствор SO_2 в 1%-ной HCl.

В 10 мл концентрированной соляной кислоты растворяют 100 ($\leqslant$1% Mo) или 30 мг (1—4% Mo) стали. К раствору добавляют 1—2 мл перекиси водорода, упаривают досуха и остаток растворяют в воде. Для растворения навески можно также использовать царскую водку, но затем следует удалить азотную кислоту многократным упариванием с соляной кислотой. К полученной смеси добавляют 10—12 мл насыщенного раствора SO_2 в 1%-ной HCl, кипятят для удаления избытка SO_2 до получения раствора объемом 10—15 мл и прибавляют 50 мл 50%-ной уксусной кислоты. Если образуется осадок кремневой кислоты, раствор фильтруют в мерную колбу на 100 мл, добавляют 1,5 г твердого хлорида фенилгидразина и кипятят 5 мин. После охлаждения прибавляют 25 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до метки. Поглощение измеряют при 500 или 550 нм относительно аналогично обработанного раствора пробы, не содержащего реагента. Окраска раствора устойчива в течение длительного времени.

Наибольшее значение для фотометрического определения молибдена имеют серусодержащие хелатообразующие реагенты. Хелатообразующая группировка *дитиола (толуол-3,4-дитиола)* имеет 2 атома S, *тиооксина (8-меркаптохинолина)* 1 атом S и 1 атом N и *тиогликолевой кислоты* 1 атом S и 1 атом O. Из многочисленных серусодержащих реагентов, которые были рекомендованы для определения молибдена, следует упомянуть следующие: *ксантогенат калия* (0,01—2,0 мг Mo) [348, 1116, 1606]; *диэтилдитиокарбаминат натрия* (пригодность которого для определения Mo отнюдь не бесспорна) [271, 824, 2104]; *тиоуксусную* [1576] и *тиояблочную* (4—40 млн$^{-1}$ Mo; определению мешают Cr, Cu, Co, большие количества V, U) [210] *кислоты, 2-амино-4-хлортиофенол* (0,5—4,5 млн$^{-1}$ Mo) [1092].

Многие реагенты сначала восстанавливают Mo^{VI} до Mo^{V} благодаря SH-группе, а затем Mo^{V} образует окрашенный хелат с реагентом, присутствующим в избытке. Это имеет место прежде всего в случае *тиогликолевой кислоты, ксантогената, тиомалеиновой* и *дитиогликолевой кислот* и *дитиола*. Тиогликолевая кислота образует окрашенный хелат и с Mo^{VI}, однако поглощение раствора в этом случае изменяется во времени из-за постепенного восстановления Mo^{VI} до Mo^{V}. Комплексы Mo^{VI} имеют в основном состав R : Mo=2 : 1, MoO_2R_2 (*тиооксин, тиогликолевая, димеркаптопропионовая* кислоты и др.); напротив, Mo^{V} образует комплексы состава 4 : 2, $Mo_2O_3R_4$ (*ксантогенат* [348], *тиогликолевая* [353], *тиомалеиновая* [348] и *дитиогликолевая* [348] *кислоты*).

Часто для определения молибдена используют *дитиол* [705]. Этот реагент позволяет провести *экстракционно-фотометрическое определение молибдена и вольфрама без разделения*. Реакцию проводят так, что сначала образуется только хелат Mo^{V} с дитиолом, а затем, *после его экстракции амилацетатом или петролейным эфиром*, — хелат W^{V} [801]. (Соответствующая методика приведена в разд. 4.2.7.) Метод позволяет определять 10—200 мкг Mo. Добавление восстановителей ($SnCl_2$, $TiCl_3$) требуется только при определении W, так как Mo^{VI} восстанавливается до Mo^{V} реагентом. Вольфрам можно также маскировать цитратом или тартратом.

Хелат Mo^{V} с тиогликолевой кислотой фотометрируют чаще всего непосредственно в водном растворе [353]. Однако это соединение можно экстрагировать в виде *ионного ассоциата с дифенилгуанидином* смесью изоамиловый спирт — хлороформ [362—364] или раствором трибутиламина в метиленхлориде [2438]. В этом случае молибден определяют, измеряя поглощение органической фазы. Метод позволяет селективно извлекать молибден в присутствии ванадия [2438].

Определение Mo с тиогликолевой кислотой в стали [353]

Количество: 1—40 мкг/мл Mo.
pH определения: от 0,5 н. HCl до pH=2,5.
λ=365 нм; ε=2345 [2396].

Реактивы. *Тиогликолевая кислота,* 0,5 М водный раствор. При хранении в темной посуде раствор устойчив в течение недели.
Аскорбиновая кислота.
Фторид натрия.
Тиомочевина.

250 мг стали, содержащей ~1% Mo, растворяют в кислоте, упаривают досуха и остаток растворяют в воде. Если необходимо, отфильтровывают кремневую кислоту, фильтрат переносят в мерную колбу на 50 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу на 25 мл, прибавляют аскорбиновой кислоты для маскирования железа (0,2 г на 10 мг Fe) и спустя несколько минут раствором едкого натра устанавливают pH=2—3. К смеси прибавляют 1,3 мл 6 н. HCl и 2 мл 0,5 М раствора тиогликолевой кислоты и разбавляют водой до 50 мл. Концентрация соляной кислоты в растворе должна составлять 0,3 н. Через 20 мин измеряют поглощение раствора относительно воды. Окраска устойчива в течение нескольких часов (если образуется осадок вольфрамовой кислоты, его необходимо отфильтровать перед фотометрированием). Определению молибдена не мешают Cr, Ti, Ni и Mn. Метод можно использовать для анализа сталей, содержащих до 16% W. Fe маскируют аскорбиновой кислотой, V^{IV}—NaF, а для маскирования Cu добавляют ~500 мг тиомочевины.

Тиооксин (8-меркаптохинолин) образует с Mo^{VI} в слабокислом растворе зеленый хелат состава $MoO_2(C_9H_6NS)_2$, который экстрагируется в интервале от 2,3 н. HCl до pH=5 хлороформом, толуолом, ксилолом, бензолом, бромбензолом или изоамиловым спиртом [113]. В присутствии $TiCl_3$ или $SnCl_2$ [16] при pH=3—5, а также в результате восстановления Mo^{VI} реагентом образуется желтый, хорошо экстрагирующийся хелат молибдена(V) [113]. Определение 50 мкг Mo в присутствии тиомочевины, щавелевой и аскорбиновой кислот в качестве маскирующих реагентов с максимальной ошибкой ±5% можно провести в присутствии следующих ионов (мкг): Fe^{II} (10), Ni (40), Co (5), W (50), V^{IV} (50), Cu (5), Hg (50), Bi (25), Au (25), Sb (0,05), Pt^{IV} (5), Ag (20), Pt^{II} (20), Pd^{II} (0,05), Cd (100), Zn (10), Os^{VIII} (0,5), Ru^{VIII} (0,5), UO_2^{2+} (50), Mn (100), Tl^{I} (50). Особенно сильно определению молибдена мешают Pd и Sb; Ti, Zr, Cr и Al с тиооксином хелатов не образуют [113]. При экстракции толуолом (pH=1) определению 1 мкг Mo не мешает Al (1000-кратный избыток), Ti (750), Ni (150), V^{V} (100), Fe (55 при добавлении аскорбиновой кислоты), W^{VI} (10 при добавлении H_3PO_4), Cr^{III} (10) и Co (3) [774].

Определение Mo с тиооксином [113]

Количество: 1,5—200 мкг Mo.
Область кислотности: ~2,3 н. HCl.
λ=420 нм.

Реактивы. *Тиооксин,* 5%-ный раствор. 5 г гидрохлорида 8-меркаптохинолина растворяют в смеси 77 мл воды и 23 мл конц. HCl. Прозрачный желто-оранжевый раствор устойчив в течение нескольких недель.

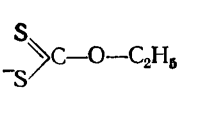
Тиомочевина.
Аскорбиновая кислота.
Щавелевая кислота.
Толуол.

К 15—20 мл слабокислого раствора пробы (pH=3—5), содержащего 1,5—200 мкг Mo, прибавляют 4—5 мл 8%-ного раствора тиомочевины, 5 мл 10%-ного раствора аскорбиновой кислоты и спустя 3 мин — 10 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, 9,5 мл концентрированной соляной кислоты и воды до объема 50 мл. К полученному раствору по каплям при постоянном перемешивании прибавляют 3 мл раствора тиооксина и образовавшийся хелат молибдена экстрагируют в течение 5 мин толуолом или ксилолом, интенсивно перемешивая фазы. Для удаления взвеси воды органическую фазу фильтруют через ватный тампон или сухой бумажный фильтр и измеряют поглощение при 420 нм. Поглощение экстракта не изменяется в течение 24 ч.

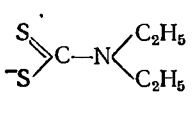
4.2.24. МЫШЬЯК

Для фотометрического определения мышьяка в основном используют два метода. Метод, основанный на взаимодействии AsH_3 с раствором *диэтилдитиокарбамината серебра* (Ag-ДЭДК) в пиридине, которое приводит к интенсивному красному окрашиванию раствора Ag-ДЭДК, и метод молибденовой сини, при котором *молибдато-арсенат* восстанавливают до образования синего комплекса. При использовании первого метода определению мышьяка мешает сурьма, так как SbH_3 аналогично реагирует с Ag-ДЭДК. При определении мышьяка вторым методом мешают Si, P и Ge, которые также образуют с молибдатом гетерополикислоты, восстанавливающиеся до молибденовой сини. Для селективного определения мышьяка в присутствии большинства элементов необходимо комбинировать оба метода или проводить предварительное отделение мешающих элементов. При *отделении* мешающих элементов одновременно удается *сконцентрировать* мышьяк, что имеет значение, поскольку прямое определение следов мышьяка довольно сложно.

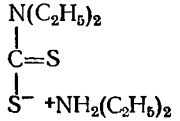
Мышьяк отделяют от мешающих элементов при помощи экстракции хелатов мышьяка *с производными дитиоугольной кислоты.* Большое значение имеют экстракция *ксантогената мышьяка(III)* четыреххлористым углеродом [1101, 2106] и особенно экстракция *диэтилдитиокарбамината мышьяка(III)* хлороформом [271, 578, 1235, 1250, 1325, 1490, 2093, 2094, 2397]. Пятивалентный мышьяк с этими реагентами не экстрагируется.



ксантогенат



диэтилдитиокарбаминат (ДЭДК)



ДЭДЭДК

Экстракция комплекса As^{III} с ДЭДК осуществляется из сернокислых, солянокислых, а также кислых фторидных растворов. Натриевая соль ДЭДК в кислых растворах не очень устойчива, поэтому лучше применять раствор *диэтилдитиокарбамината диэтиламмония (ДЭДЭДК)* в хлороформе. Из приблизительно 1 н. раствора минеральной кислоты, кроме As(III), более или менее полно экстрагируются Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, V и Zn, однако ни один из этих элементов не мешает определению мышьяка в виде молибденовой сини. Присутствие большого количества меди(II) приводит, конечно, к завышенным результатам. В этом случае рекомендуют сначала отделить мышьяк от меди соосаждением арсената с магнийаммонийфосфатом и затем — мышьяк в виде AsH_3 от фосфатов [1393]. Большое количество селена необходимо перед определением восстановить SO_2 до элементарного селена и отфильтро-

вать [578]. Полное отделение сурьмы от мышьяка практически невозможно, так что в присутствии сурьмы проводят определение мышьяка по методу молибденовой сини.

Отделение мышьяка [2094, 2397]

Реактивы. *ДЭДЭДК*, 1%-ный раствор в хлороформе. Коммерческий реагент необходимо перекристаллизовать из этилового эфира. Раствор готовят ежедневно и хранят в темной посуде при низкой температуре.
Тиогликолевая кислота, 10%-ный водный раствор.
Раствор смеси иодид калия — аскорбиновая кислота. 15 г KI и 2,5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 мл воды. Раствор готовят ежедневно.

Раствор пробы ~3 н. по серной или соляной кислоте (объемом ~50 мл) нагревают до 50 °С, добавляют 1 мл раствора смеси иодида калия с аскорбиновой кислотой, 2 мл тиогликолевой кислоты и для восстановления мышьяка оставляют стоять на 15 мин. Затем раствор переносят в делительную воронку на 150 мл, вновь добавляют 1 мл раствора смеси иодида калия с аскорбиновой кислотой, экстрагируют мышьяк 10 мл раствора карбамината и 3 раза порциями по 2 мл хлороформа. Экстракты объединяют и для удаления следов фосфора промывают 10 мл 1 н. H_2SO_4.
После прибавления 10 мл воды хлороформ испаряют, органический остаток разлагают упариванием со смесью 8 мл концентрированной серной кислоты и 1 мл азотной кислоты ($d=1{,}40$). К остатку еще несколько раз прибавляют воду и упаривают для полного удаления азотной кислоты. Затем остаток растворяют в воде, переносят в мерную колбу и полученный раствор используют для определения мышьяка.

Вместо ДЭДЭДК для экстракции мышьяка можно применять *пирролидиндитиокарбаминат натрия* (Na-ПДТК), который довольно устойчив в кислых растворах. Если в пробе отсутствуют другие экстрагируемые элементы, то можно измерять поглощение непосредственно органического экстракта. Измерение необходимо проводить при строго фиксированной длине волны в области 340—350 нм, так как полоса поглощения комплекса As-ПДТК имеет в этой области спектра только плечо [1154а].

Фотометрическое определение мышьяка благодаря измерению интенсивного красного окрашивания, которое обусловлено взаимодействием *AsH_3 с Ag-ДЭДК в пиридине*, является чрезвычайно чувствительным [700, 1393, 1394, 2280]. Природа образующегося красного соединения до сих пор не выяснена. (Возможно, речь идет о недиссоциированном *арсениде дитиокарбамината диэтиламмонийсеребра* $[(C_2H_5)_2HNCS_2Ag]_3As$, который можно представить как ионный ассоциат с комплексным катионом.) Этот метод не пригоден для определения мышьяка в присутствии сурьмы, однако можно провести определение как после концентрирования мышьяка при помощи экстракции карбамината, так и непосредственно без предварительного отделения мышьяка, поскольку на образовании AsH_3 основано и отделение, и обогащение. Восстановлению мышьяка до мышьяковистого водорода значительно мешают элементы, которые восстанавливаются до элементарного состояния. В таких случаях необходимо предварительное отделение мышьяка в виде арсената совместно с магнийаммонийфосфатом в качестве соосадителя [1393].

Определение As с Ag-ДЭДК [700, 1393]

Количество: 0,1—20 мкг As.
Область кислотности: концентрированная серная кислота.
$\lambda=538$ нм, $\varepsilon=13\,500$.

Реактивы. *Диэтилдитиокарбаминат серебра*, 0,5%-ный раствор в пиридине. При хранении в темной посуде раствор устойчив в течение нескольких недель.
Серная кислота, 8 н. раствор.
$SnCl_2$, 40%-ный раствор. 40 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 мл конц. HCl.
Иодид калия, 15%-ный водный раствор.
Цинк гранулированный, омедненный. 100 г гранулированного цинка выдерживают в 1%-ном водном растворе сульфата меди до отчетливого почернения гранул, промывают водой и высушивают.

Вата, пропитанная ацетатом свинца. Стеклянную вату пропитывают 10%-ным раствором ацетата свинца, отжимают избыток раствора и сушат.

Прибор для получения AsH_3 (рис. 18). Шлиф необходимо смазывать только концентрированной серной кислотой. Приблизительно 20 мл раствора пробы в минеральной кислоте помещают в колбу Эрленмейера прибора для получения мышьяковистого водорода. К раствору добавляют 30 мл 8 н. H_2SO_4, 2 мл KI и 8 капель $SnCl_2$. Смесь энергично перемешивают и оставляют стоять на 15 мин. В поглощающую трубку вносят 2 мл раствора Ag-ДЭДК. (Вата, пропитанная ацетатом свинца, служит для поглощения выделяющегося сероводорода.) Через некоторое время к смеси добавляют 6 г омедненного гранулированного цинка, колбу тотчас закрывают и оставляют стоять на 1 ч. Затем этот раствор фотометрируют в 1-сантиметровой кювете при 560 нм, используя в качестве раствора сравнения раствор Ag-ДЭДК в пиридине.

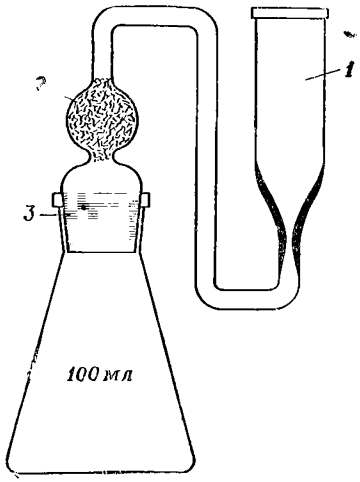


Рис. 18. Прибор для получения мышьяковистого водорода.
1 — поглощающая трубка (раствор диэтилдитиокарбамината серебра); *2* — вата, пропитанная раствором ацетата свинца; *3* — стандартный шлиф № 14,5.

Вместо неприятно пахнущего пиридина для растворения Ag-ДЭДК можно использовать раствор других органических оснований в хлороформе. Особенно рекомендуют раствор 2,5 г Ag-ДЭДК и 1,65 г *l-эфедрина* в 1000 мл хлороформа [268].

Додекамолибдатоарсенат, образующийся в кислом растворе из арсената и молибдата, можно восстановить различными восстановителями до синего комплекса и использовать это соединение для чувствительного определения мышьяка. Элементы Si, Ge и особенно P мешают определению, поскольку также образуют гетерополикислоты. В определенных пределах их влияние можно снизить при помощи *селективной экстракции* отдельных гетерополикислот. Так, сначала можно экстрагировать молибдатофосфорную кислоту смесью бутанола-1 и хлороформа [21, 1390], а затем молибдатомышьяковую кислоту — смесью бутанола-1 и этилового эфира [21, 636]. В органической фазе поглощение молибдатомышьяковой кислоты можно измерять при 370 нм [2304] или в видимой области после ее перевода в молибденовую синь. Определение удается провести, если раствор содержит не более 2 мг фосфора и определяемое количество мышьяка составляет не менее 2 мкг [578]. Экстремальные соотношения концентраций можно улучшить отделением мышьяка в виде AsH_3 от других элементов, образующих гетерополикислоты, или экстракцией хлороформом хелата мышьяка с ДЭДК (стр. 344). Для переведения мышьяка в арсенат полученный после разделения органический экстракт выпаривают со смесью H_2SO_4—HNO_3. Затем из арсената и молибдата можно получить соответствующую гетерополикислоту и восстановить ее сульфатом гидразина [1250, 1608, 2106, 2115] или провести реакцию между арсенатом и восстановленным молибдатом [578, 832, 1662, 1841]. Молибденовая синь, не содержащая гетероатома, образуется в более кислом растворе по сравнению с гетеромолибденовой синью и разрушается при разбавлении раствора водой с образованием коричневого раствора, содержащего пяти- и шестивалентный молибден в соответствующем соотношении. При взаимодействии мышьяка, фосфора и т. д. с комплексообразующими кислотами в слабокислом растворе образуется гетеромолибденовая синь [832], правда для этого необходимо проводить реакцию при высокой температуре [578].

Практически любое стекло содержит более или менее значительное количество мышьяка, поэтому определение следов мышьяка следует

проводить в кварцевом или пластмассовом сосуде. Если не требуется высокая точность определения, достаточно провести в таком сосуде только холостой опыт.

Определение As в виде арсеномолибденовой сини [578, 1841]

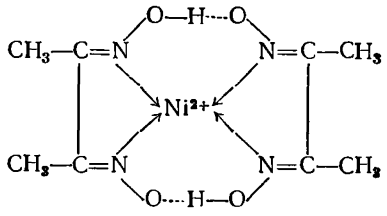
Количество: 1—75 мкг As на 50 мл раствора.
pH определения: 3—4.
λ=840 нм.

Реактивы. *Молибдатгидразинсульфатный раствор.* 6,85 г $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ и 400 мг сульфата гидразина растворяют в полиэтиленовой колбе Эрленмейера в 100 мл воды и 100 мл конц. H_2SO_4. Темно-голубой раствор молибденовой сини, не содержащей гетероатома, после охлаждения разбавляют 500 мл воды и после повторного охлаждения доводят водой объем до 1 л. Ставший светло-коричневым раствор при хранении в полиэтиленовой посуде и в холодильнике устойчив в течение нескольких недель.

20 мл слабокислого раствора, свободного от мешающих элементов и содержащего мышьяк в виде арсената, вносят в мерную колбу на 50 мл и устанавливают раствором аммиака pH=3—4; при этом нельзя значительно превышать объем 25 мл. Затем добавляют 10 мл раствора молибдатгидразинсульфата и смесь нагревают при 80—100 °C в течение не менее 20 мин. После охлаждения до комнатной температуры раствор доводят водой до метки и измеряют поглощение при 840 нм относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме мышьяка.

4.2.25. НИКЕЛЬ

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Наиболее часто применяют *диоксимы, оксиазосоединения,* а также *тиокарбоновые кислоты.* Из этих реагентов наибольшее значение имеют диоксимы и прежде всего *диметилглиоксим* (H_2ДМГ). H_2ДМГ образует с двухзарядным ионом никеля красный не растворимый в воде комплекс состава 1 : 2 $Ni(НДМГ)_2$, который экстрагируется хлороформом и другими растворителями.



В присутствии окислителей, например бромной воды, образуется также красный, но растворимый в воде и неэкстрагирующийся комплекс никеля(IV) с соотношением компонентов 1 : 3, вероятно, состава $[Ni(ДМГ)_3]^{2-}$ [501, 1541]. Реакция Ni^{II} с H_2ДМГ представляет собой одну из самых селективных в аналитической химии. H_2ДМГ образует также более или менее интенсивно окрашенные хелаты с другими металлами, прежде всего с Co, Pd, Fe^{II} и Cu, причем комплексы Pd и Cu даже более устойчивые по сравнению с комплексом Ni [399]. Для определения Ni в присутствии Co, Fe и Cu лучше использовать экстракцию хелата никеля хлороформом [1510, 1514, 1519]. В органическую фазу в значительной мере переходит только хелат меди, который в присутствии хелата никеля можно разложить промыванием экстракта разбавленным раствором аммиака. При определении никеля в солях меди для ее маскирования используют тиосульфат при pH=6,5 [1514]. Определение никеля в водном растворе в виде хелата Ni^{IV} более чувствительно, но даже в присутствии тартрата и цитрата менее селективно. Для повышения селективности определения можно сначала экстрагиро-

вать никель в виде $Ni(НДМГ)_2$, затем для окисления никеля экстракт встряхивают с бромной водой и снова определяют никель в водной фазе в виде хелата Ni^{IV}. Экстракцию $Ni(НДМГ)_2$ часто используют также для предварительного отделения и концентрирования никеля перед его определением при помощи других реагентов.

Определение Ni в виде хелата Ni^{IV} с диметилглиоксимом в водном растворе [705, 1468]

Количество: 0,1—2 мкг/мл Ni.
pH определения: аммиачный раствор.
$\lambda = 450$ нм, $\varepsilon = 16\,000$.

Реактивы. *Диметилглиоксим,* натриевая соль, 1%-ный раствор.
Лимонная кислота, 10%-ный водный раствор.
Бромная вода, насыщенный раствор.

К 20 мл нейтрального или слабокислого раствора пробы, содержащего 5—100 мкг Ni, прибавляют 1 мл лимонной кислоты и по каплям раствор бромной воды до появления четкой желтой окраски. Через 10 мин добавляют 2 мл 25%-ного раствора аммиака, 1 мл диметилглиоксима и разбавляют водой до 50 мл. Спустя 15 мин измеряют поглощение при 450 нм относительно воды. Последовательность добавления реагентов и время, через которое их прибавляют, следует точно выдерживать. Железо мешает определению из-за образования окрашенного цитратного комплекса. Поэтому в присутствии железа раствор пробы фотометрируют по отношению к так же приготовленному раствору, не содержащему H_2ДМГ. Определению мешают Al, Co, Cu, Fe, Mn и Zn (по 1 мг).

Экстракционно-фотометрическое определение Ni с диметилглиоксимом в солях меди [1514]

Количество: 3—14 мкг/мл (0,004—0,018%) Ni.
pH определения: 6,5.
$\lambda = 380$ нм или $\lambda = 366$ нм.

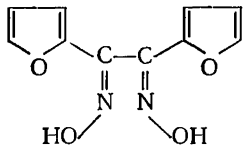
Реактивы. *Диметилглиоксим,* 1%-ный спиртовой раствор.
Тартрат натрия.
Тиосульфат натрия.
Хлорид гидроксиламина.
Буферный раствор, pH=6,5. К 30%-ному раствору ацетата натрия прибавляют 30%-ный раствор уксусной кислоты до достижения pH=6,5.

К раствору 1 г соли меди в 10 мл воды прибавляют 0,5 г тартрата натрия, 5 г тиосульфата натрия и хорошо перемешивают смесь до полного растворения солей. Затем прибавляют 5 мл буферного раствора, 50 мг хлорида гидроксиламина, 2 мл диметилглиоксима и перемешивают 1 мин. После этого экстрагируют никель точно 6 мл хлороформа, перемешивая фазы 1 мин, фильтруют экстракт через сухой бумажный фильтр и измеряют поглощение при 380 или 366 нм относительно контрольного раствора реагентов.

Некоторые другие диоксимы позволяют определить никель с большей чувствительностью и селективностью по сравнению с диметилглиоксимом. *Ниоксим (диоксим циклогександиона-1,2)* образует с Ni^{II} в водно-этанольном растворе *золь,* который стабилизуется гуммиарабиком. Основанный на этой реакции метод позволяет определить 0,5—8 мкг/мл Ni ($\lambda = 550$ нм, $\varepsilon = 5600$) [631].

Хелат никеля экстрагируется бензолом [1021, 1433] или хинолином [1433]; соединение в хинолине имеет коэффициент поглощения 1420 при длине волны 436 нм. При определении следов никеля в солях кобальта основное количество кобальта предварительно отделяют экстракцией этилацетатом в виде роданида [1433]. Преимущество ниоксима состоит в том, что его желто-коричневый хелат с медью в противоположность хелату никеля не экстрагируется бензолом. Это позволяет определять 0,02% Ni в меди, если органический экстракт перед опре-

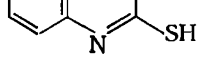
делением никеля промыть несколько раз аммиаком [1021]. Хелат Ni^{II} с *α-фурилдиоксимом* экстрагируется при pH=7,5—8,3 дихлорэтаном или



хлороформом. Коэффициент поглощения хелата в дихлорэтане равен 17 000 при длине волны 438 нм [726, 2152]. Метод позволяет определять 0,2—3 мкг/мл Ni. Медь мешает определению.

Для определения никеля были предложены также следующие диоксимы: *метилглиоксим (диоксим 4-метилциклогександиона-1,2)* (pH=5—5,5; λ=365 нм) [251]; *диоксим 4-изопропилциклогександиона-1,2* (λ=385 и 335 нм) [1362]; *гептоксим (диоксим циклогептандиона-1,2)* [631] (максимумы поглощения в водно-щелочном растворе и в хлороформе расположены соответственно при 443 и 377 нм) [762] и *α-бензилдиоксим* [2273]. Комплекс никеля с α-бензилдиоксимом экстрагируют хлороформом при pH=6—11 и измеряют поглощение при 275 (ε=50 000), 358 или 406 нм [1622]. Кобальт мешает определению никеля [1622].

Никель можно определять при помощи *тио-* и *дитиосоединений. Хиноксалиндитиол* [2008] образует в аммиачном растворе красный комплекс, который рекомендуют использовать для определения 0,03—3 мкг/мл Ni при длине волны 520 нм (относительное стандартное отклонение 1,9%). Определению мешают Ag, Co, Cu и Mn. В кислом растворе хиноксалиндитиол образует не растворимый в воде зеленый хелат, ко-



торый экстрагируется органическими растворителями [2008].

Перед определением с хиноксалиндитиолом в воде озер никель предварительно концентрировали экстракцией $Ni(НДМГ)_2$ хлороформом [690].

Желто-зеленый хелат никеля с *диэтилдитиокарбаминатом (ДЭДК)* экстрагируется амиловым спиртом, хлороформом, четыреххлористым углеродом, бромбензолом и другими растворителями в очень широкой области pH (2—10) и обладает максимумами поглощения при 325 и 385 нм. Наиболее интенсивна окраска соединения в изоамиловом спирте (ε=37 000 при 325 нм) [448]. Метод позволяет определять 0,5—10 мкг/мл Ni при 385 нм и 0,08—1,6 мкг/мл Ni при 325 нм. Экстракция хелата никеля из цитратных растворов с pH=9,5 позволяет снизить мешающее влияние других ионов, но не устранить его полностью. Если необходимо, можно предварительно экстрагировать никель хлороформом при помощи H_2ДМГ [448].

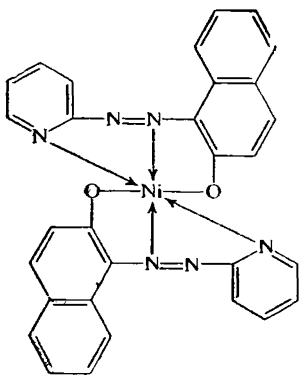
Из серусодержащих реагентов следует еще отметить дитизон [974] (pH=6,9; Ni : R=1 : 2; λ=285 и 620 нм; все металлы, образующие дитизонаты, и прежде всего кобальт, мешают определению); *дитиосалициловую кислоту* [2352] (pH=3—7; соединение с Ni экстрагируют этилацетатом; λ=550 нм; 1—5 мкг/мл Ni) и *дитиооксамид (рубеановодородная кислота)* [705, 985] (pH=9; λ=640 нм; ε=23 000; определению мешают Co и Cu). При помощи дитиооксамида можно одновременно определять Ni, Co и Cu без разделения [985].

Высокочувствительными хелатообразующими реагентами на никель являются некоторые *оксиазосоединения. ПАР (пиридилазорезорцин)*

[1975] образует с никелем при pH=8,6—10 растворимый в воде красный хелат. В максимуме поглощения (494 нм) коэффициент поглощения этого хелата равен 73 000. Закон Ламберта—Бера выполняется в интервале концентраций никеля 0,05—1 мкг/мл. При использовании в качестве маскирующих реагентов цитрата и ЭДТА возможно определение никеля с ошибкой не более 3% в присутствии следующих ионов металлов (по 0,5 мг): Ba, Sr, As^{III}, Mo, Pt^{IV}, Re^{VII}, Sb^{III}, Ta, W, Ca, Mg, Be, Au (+4%), Ce, Y, La, Al, Cr^{III}, Cu, Pb, Hg, Bi, Mn^{II}, Ga (+4%) и In; 0,1 мг Th, Ag, V и U, а также в присутствии 0,05 мг Cd и Zn. Сильно мешают определению Co, Fe, Ti и Hf. При этом до 1 мг Fe^{III} и Ti можно маскировать добавлением NaF в избытке, а следы Co — смесью периодат — пирофосфат. Тиогликолевой кислотой можно маскировать до 10 мг Cu.

Определение никеля и кобальта без разделения возможно с *пиридил-2-азохромотроповой кислотой* при pH=7,5. Коэффициенты поглощения составляют 40 720 (λ=570 нм) и 33 600 (λ=640 нм) для никеля и кобальта соответственно [1284].

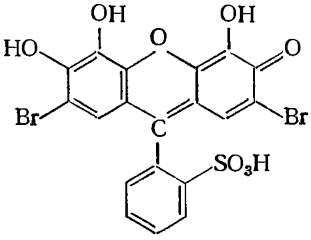
Хелат никеля с *ПАН (пиридилазонафтолом)* имеет состав Ni:R=1:2 и экстрагируется бензолом при pH=6—9 [1968], изоамиловым спиртом при pH=5—6 [418] или хлороформом [1738, 1739]. В водном растворе, содержащем 50% диоксана, при pH=5,5 хелат никеля имеет максимумы поглощения при 480, 515 и 560 нм (ε_{560}=61 000) [420]. Напротив, в экстракте после экстракции при pH=5 смесью хлороформ — этанол (4:1) обнаруживается лишь максимум при 565 нм (ε=53 000) [1739]. Минимальная определяемая концентрация никеля (со статистической вероятностью 99%) для двух параллельных определений составляет 0,26 мкг на 25 мл раствора.



Промывание органической фазы раствором ЭДТА устраняет мешающее влияние Cu, Zn, Ga, In и Tl вследствие разложения хелатов этих металлов с ПАН. V маскируют перекисью водорода. Фторид, роданид, тартрат и цитрат мешают определению никеля, если их количество превышает 0,2 г/мл (в расчете на натриевые соли), и могут применяться для маскирования. Fe, Co и Pd мешают определению никеля. Хелат Fe^{III} имеет максимум поглощения при 764 нм, а хелат Co^{III} — два максимума при 583 и 628 нм. Пушель с соавторами разработал очень чувствительный метод *одновременного определения Fe, Co и Ni* с измерением поглощения при трех длинах волн (565, 628 и 746); определению мешает только Pd [1739]. Чувствительность определения никеля в этом случае почти в четыре раза выше чувствительности определения с H_2ДМГ. Воспроизводимость при одновременном определении составляет (мкг/мл): ±0,42 для Fe, ±0,44 для Co и ±0,24 для Ni.

4.2.26. НИОБИЙ

Определение ниобия с наиболее часто использовавшимися до сих пор реагентами требует его предварительного отделения. Особенно сильно мешают тантал и титан. Однако Белчер и сотр. [167] показали, что *бромпирогаллоловый красный (БПК)* представляет собой высокоселективный и очень чувствительный реагент для фотометрического определения ниобия, применение которого не требует предварительного отделения.



Ниобий с бромпирогаллоловым красным дает комплекс состава 1 : 3 (ε=60 000 при 610 нм), в то время как тантал почти не взаимодействует с этим реагентом. Голубого цвета хелат ниобия с БПК образует *коллоид,* добавление к раствору которого желатины не только стабилизует его, но и повышает интенсивность окраски. Окраска сохраняется длительное время; лишь через несколько дней в осадок выпадает соединение голубого цвета. В присутствии ЭДТА, напротив, образуется комплекс состава 1 : 2 (ε=53 000 при 610 нм), который, вероятно, содержит ЭДТА. Добавление ЭДТА очень повышает селективность этой реакции на ниобий. Некоторые мешающие ионы можно маскировать добавлением других вспомогательных комплексообразующих реагентов. Особенно существенно, что определению ниобия не мешают фторид-, фосфат- и тартрат-ионы, которые часто находятся в растворе после вскрытия пробы или добавляются позже. Поэтому в описанных выше методах F^-, PO^{3-} и тартрат-ионы применяются в качестве маскирующих реагентов. Нужно только учитывать, что тартрат-ионы немного снижают чувствительность определения ниобия (ε=47 500 при 610 нм).

В растворе $1 \cdot 10^{-2}$ М ЭДТА на определение ниобия не влияют следующие ионы металлов (в 1000-кратном молярном избытке): As^{III}, Ba, Be, Ca, Cd, Ce^{III}, Cr^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, La, Pb, Mg, Mn^{II}, Ni, Sr, Sn^{IV} и Zn. В присутствии Bi и Hg^{II} окраска развивается в течение 4 ч. Мешающее влияние Ce^{IV} и V^{V} устраняют восстановлением аскорбиновой кислотой, а Al и Zr — добавлением фторидов. 0,5—1 мг UO_2^{2+} и Zr удается маскировать фосфатом; для маскирования Ag используют цианид.

В $1 \cdot 10^{-2}$ М растворе ЭДТА, содержащем также 2% тартрата аммония, определению до 18 мкг ниобия не мешают следующие элементы (мг): Mo^{VI} (1,5); W^{VI} (2,5); Ta^{V} (1); Ti^{IV} (0,5); Sb^{V} (0,25).

Определение Nb с бромпирогаллоловым красным [167]

Количество: 9—>45 мкг Nb.
pH определения: 5,8—6,4.
λ=610 нм, ε=47 500 (ЭДТА+тартрат).

Реактивы. *$1 \cdot 10^{-4}$ М стандартный раствор ниобия.* 0,266 г Nb_2O_5 сплавляют в фарфоровом тигле с 7,5 г $KHSO_4$. После охлаждения плав растворяют в кипящем растворе 20 г винной кислоты, фильтруют и разбавляют водой до 1 л. Содержание ниобия в растворе контролируют гравиметрически осаждением с N-бензоилфенилгидроксиламином и прокаливанием до Nb_2O_5 [1288] (разд. 2.2.17, стр. 186 и сл.). Для получения

стандартного $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора ниобия рассчитанное количество исходного раствора (~50 мл) помещают в стакан, прибавляют 20 г винной кислоты, нейтрализуют до pH=5,8—6,4 и затем разбавляют до 1 л. 1 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора ниобия содержит ~9,29 мкг Nb.

Бромпирогаллоловый красный (БПК), $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ М раствор.

0,1396 г бромпирогаллолового красного растворяют в 500 мл этанола и разбавляют водой до 1 л. Раствор устойчив в течение недели.

Буферный раствор, pH=6. 80 г ацетата аммония растворяют в воде, добавляют 6 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

ЭДТА, динатриевая соль, $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор.

Желатина, 1%-ный раствор. 1 г желатины растворяют в теплой воде и разбавляют до 100 мл.

Построение калибровочной кривой. В мерные колбы на 100 мл помещают 1—5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М стандартного раствора ниобия, 10 мл $1 \cdot 10^{-1}$ М раствора ЭДТА, 10 мл раствора БПК, 10 мл буферного раствора и 1 мл раствора желатины. Последовательность прибавления реагентов должна сохраняться. Через 90 мин разбавляют водой до 100 мл. Поглощение измеряют при 610 нм в 4-сантиметровых кюветах относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме ниобия.

Определение Nb в отсутствие некоторых мешающих элементов (см. ниже). Аликвотную часть раствора пробы, который должен быть 2%-ным по винной кислоте, нейтрализуют раствором едкого натра до pH=5,7—6,6 и далее поступают, как и при построении калибровочной кривой.

Определение Nb в присутствии Ce^{IV}, V^{V}, Al, Th, UO_2^{2+}, Zr, Ag. В присутствии Ce^{IV} или V^{V} к раствору добавляют твердую аскорбиновую кислоту в количестве, достаточном для восстановления до Ce^{III} и V^{IV}. В присутствии Al или Th (в количестве до нескольких миллиграммов) прибавляют 5 мл 0,2 М раствора NaF; в присутствии UO_2^{2+} или Zr (до 1 мг) — 5 мл 0,1 М раствора фосфата натрия; в присутствии Ag — 1%-ный раствор KCN.

При использовании маскирующих реагентов для построения калибровочной кривой употребляют описанную выше методику. Однако следует учитывать, что емкость буферного раствора отнюдь не безгранична.

В присутствии миллиграммовых количеств Ta, Ti, W, Mo или Sb^{V} определение Nb проводят по описанной выше методике, однако к раствору перед БПК добавляют 10 мл 20%-ного раствора тартрата аммония. В этом случае необходимо построить новую калибровочную кривую с соответствующим изменением методики.

Отделение ниобия от сопутствующих элементов при применении БПК требуется только в отдельных случаях. Для отделения ниобия используют его экстракцию из 9,6 н. HCl 5%-ным раствором *метилдиоктиламина* в ксилоле [1215] или из 11 н. HCl 8%-ным раствором *трибензиламина* в метиленхлориде [593]. Оба метода позволяют количественно отделить Nb от Ta [1146, 1448]. После реэкстракции ниобий можно определять фотометрическим методом с БПК или другими реагентами.

Для фотометрического определения ниобия применяют также следующие реагенты: *пиридилазорезорцин (ПАР)* [166, 592, 705, 1583, 1586], который при добавлении необходимого количества тартрата позволяет провести определение Nb в присутствии большого количества Ta [166]; *ксиленоловый оранжевый* [591, 971]; *арсеназо* (определение Nb в Ti и Al) [1524]; *фенилфлуорон* (после *экстракции Nb с метилизобутилкетоном*) [1116, 1951].

4.2.27. ОЛОВО

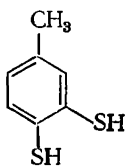
Современное состояние фотометрического анализа олова характеризуется тем, что, с одной стороны, существует несколько апробированных известных методов, точность и чувствительность которых в общем не всегда удовлетворительны, а с другой стороны, в последнее время разработаны новые более эффективные методы, но они еще недостаточно апробированы на практике.

Почти при всех методах определения олова возникает трудность, связанная с тем, что образующиеся хелаты олова нерастворимы в воде и их необходимо фотометрировать в виде окрашенных золей

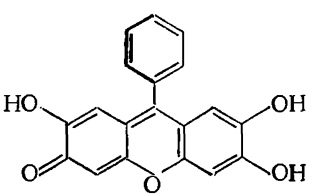
(стр. 38). Большинство методов не обладают ни высокой чувствительностью, ни высокой селективностью.

Поскольку при использовании всех без исключения методов определению олова мешает большое число металлов, разработаны различные методы *отделения* олова, например дистилляция [337, 914, 998, 1555], соосаждение на гидроокиси бериллия [1276] и экстракция в виде SnI_4 [756, 1314, 2169], карбамината [1244] или роданида [1531]. Экстракция олова в виде SnI_4 представляет собой хорошо разработанный и нашедший широкое применение селективный метод отделения. В этом случае вместе с оловом экстрагируются в больших количествах только As, Hg^{II}, Sb^{III} и Ge.

Из рутинных методов наиболее детально исследовано определение олова с *3,4-димеркаптотолуолом* [440, 998, 1555]. Этот реагент чувствителен к окислению, но в щелочном растворе и при хранении в холодильнике в атмосфере азота устойчив в течение двух месяцев [274]. При определении олова необходимо точно выполнять условия эксперимента (например, поддерживая постоянную концентрацию диспергатора для стабилизации золя, соблюдать температуру, время развития окраски и т. д.).



3,4-димеркаптотолуол



фенилфлуорон

С оловом красный хелат образует также *фенилфлуорон (2,3,7-триокси-9-фенил-6-флуорон)*. Для образования устойчивого коллоидного раствора добавляют защитный коллоид [1244, 1531, 2144]. Однако фенилфлуорон несколько более устойчив по сравнению с дитиолом, особенно в присутствии *лаурилсульфата натрия* [1531].

Определение Sn с фенилфлуороном после экстракции в виде SnI_4 [756]

Количество: 2—50 мкг Sn.
pH определения: 2,6.
λ=510 нм.

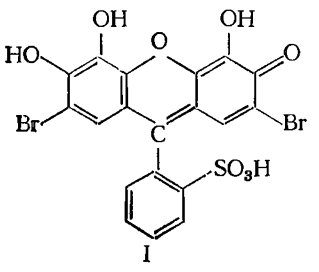
Реактивы. *Фенилфлуорон,* раствор. 10 г фенилфлуорона растворяют в 10 мл этанола, добавляют 1 мл HCl (1 : 9) и разбавляют этанолом до 100 мл. Раствор, выдержанный 3—4 недели [1244] в темноте и на холоду, устойчив в течение двух месяцев [756]. Добавление раствора лаурилсульфата натрия повышает его устойчивость [1531].
Буферный раствор. 10 г гидрофталата калия и 35 мл 1,0 н. HCl разбавляют водой до 2 л.
Гуммиарабик, 1%-ный водный раствор.
Промывная жидкость: 1,5 М раствор $HClO_4$ (0,5 М по NaI и 3 М по $NaClO_4$).

К раствору пробы ~0,5 М по серной кислоте прибавляют такое количество $HClO_4$, $NaClO_4$ и NaI, чтобы концентрация этих реагентов в растворе была равна 1,5, 3 и 0,5 М соответственно. Объем раствора пробы после этого должен составлять 15—30 мл. SnI_4 экстрагируют при помощи 5 мл бензола в течение 1 мин, водный раствор отбрасывают, а органическую фазу перемешивают 30 с с промывной жидкостью, которую затем также отбрасывают. Олово реэкстрагируют при помощи 5 мл 0,25 н. H_2SO_4, перемешивая фазы 2 мин, и затем еще раз промывают органическую фазу 2 мл воды. Водные фазы объединяют и удаляют бензол упариванием на водяной бане.
Полученный водный раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 30 мл буферного раствора, 1 мл раствора гуммиарабика и 10 мл раствора реагента, разбавляют водой до метки и через 5 мин измеряют поглощение при 510 нм в 1-сантимет-

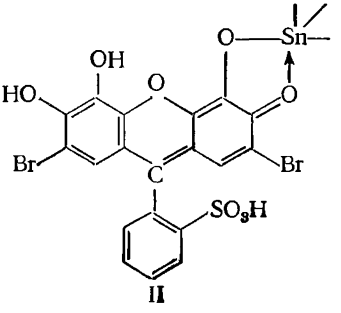
ровой кювете относительно воды. Если концентрация олова составляет 2—10 мкг, то раствор пробы помещают в мерную колбу на 25 мл, добавляют 10 мл буферного раствора, 1 мл раствора гуммиарабика и 5 мл раствора реагента.

Примечание. Без предварительной экстракции иодида олова определению мешают As, Bi, Fe, Ga, Ge, Mo, Nb, Sb, Ta, Ti, W, Zr и окислители. Вместе с оловом экстрагируются As^{III}, Ge, Hg^{II}, Sb^{III}.
Экстракции олова мешают Cl^- и F^-.

Из новых реагентов представляет интерес *бромпирогаллоловый красный* (I), так как в уксуснокислом растворе он образует с оловом растворимый в воде хелат [2169]. В этом случае в противоположность другим методам определения олова не требуется добавления защитного



I



II

коллоида. Этот хелат имеет структуру II, причем свободные валентности олова, вероятно, заняты ацетат-ионами. Хотя Sn^{II}, как и Sn^{IV}, реагирует с I, однако окраска развивается медленнее.

Определение Sn с бромпирогаллоловым красным [2169]

Количество: 6—90 мкг Sn на 25 мл раствора.
pH определения: 3.
$\lambda = 515$ нм, $\varepsilon = 18\,000$.

Реактивы. *Бромпирогаллоловый красный,* раствор. 20 мг реагента растворяют в 100 мл смеси равных объемов воды и ледяной уксусной кислоты при нагревании (раствор устойчив по крайней мере в течение 8 дней).
Буферный раствор, 1 М раствор ацетата натрия в смеси ледяная уксусная кислота—вода (3 : 1).
Хлорид олова(II), раствор. Исходный $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор олова получают растворением гранулированного олова (ч. д. а.) в 50 мл горячей дымящей HCl (ч. д. а., 37%-ная) и разбавлением дистиллированной водой. Раствор устойчив ~8 дней. Применяемый для построения калибровочной кривой $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор олова получают разбавлением стандартного раствора 0,1—0,5 н. HCl после добавления 30 мг NaF на 100 мл раствора.
Сульфат олова(IV), раствор. Исходный $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор получают растворением гранулированного олова (ч. д. а.) в 150 мл горячей конц. H_2SO_4 и разбавляют дистиллированной водой до 1 л. Раствор устойчив ~8 дней. Раствор олова(IV) концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, применяемый для построения калибровочной кривой, получают разбавлением исходного раствора 2,5 М H_2SO_4.
Промывная жидкость. В 100 мл 1,5 М $HClO_4$ растворяют 7,5 г NaI и 42 г $NaClO_4$.
Бензол, очищенный.
Ледяная уксусная кислота, 96%-ная (ч. д. а.).
Этанол, 96%-ный.
Иодид натрия, 5 М раствор.

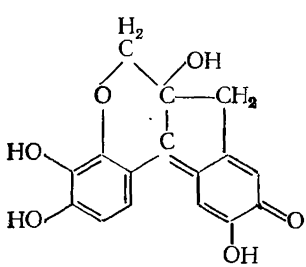
а) Определение в отсутствие мешающих катионов. Раствор пробы, 0,1—0,5 н. по HCl, должен содержать для предотвращения гидролиза олова 30 мг NaF на 100 мл. (Поглощение раствора в некоторой степени зависит от концентрации соляной кислоты, поэтому она должна поддерживаться постоянной как в растворе пробы, так и в растворе, применяемом для построения калибровочной кривой.) Около 10 мл раствора пробы, содержащего 6—90 мкг Sn, помещают в мерную колбу на 25 мл и смешивают с 5 мл раствора бромпирогаллолового красного. После этого прибавляют 10 мл буферного раствора и в данном случае несколькими каплями ледяной уксусной кислоты доводят до метки. Поглощение измеряют при 510 нм в 1-сантиметровых кюветах через 90 мин относительно раствора сравнения, содержащего, кроме олова, все реактивы

и 10 мл 0,5 н. HCl. Для построения калибровочной кривой применяют 0,5—8 мл $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора олова; во всех случаях растворы олова разбавляют 0,5 н. HCl до одинакового объема (10 мл).

б) Определение в присутствии мешающих катионов. В делительную воронку помещают ~10 мл раствора пробы, который должен содержать 6—90 мкг олова в виде сульфата Sn(IV) (пробу металла растворяют в конц. H_2SO_4), прибавляют 3 мл 70%-ной хлорной кислоты, 3 мл 5 М раствора NaI, 12 г твердого $NaClO_4 \cdot H_2O$ и разбавляют водой до ~30 мл. Полученный раствор перемешивают с 5 мл бензола в течение 2 мин и после разделения фаз водную фазу еще раз промывают 1 мл бензола. Объединенные экстракты промывают в течение 30 с 5 мл промывной жидкости и после отделения водной фазы прибавляют 1—2 капли насыщенного водного раствора SO_2 (для окисления экстрагированного иода). Затем сразу же реэкстрагируют олово, перемешивая раствор 2 мин с 5 мл 0,25 М H_2SO_4. Водную фазу переносят в мерную колбу на 25 мл и добавляют 5 мл воды, которой предварительно промывают органическую фазу. После этого к смеси прибавляют 5 мл раствора реагента, 10 мл буферного раствора и разбавляют водой до метки. Спустя 30 мин измеряют поглощение раствора при 510 нм относительно раствора сравнения.

Примечание. Изменение pH раствора влияет на его поглощение, поэтому концентрация кислоты в растворе не должна сильно отличаться от концентрации в растворе, применяемом для построения калибровочной кривой. Если раствор содержит Mn^{II}, Fe^{III}, Co, Ni, Zn, Al, Bi и концентрация каждого элемента равна концентрации Sn, то поглощение раствора повышается приблизительно на 10%. Сильно мешают определению Ti^{IV} и Sb^{III}. В присутствии Cu и V^{V} реагент окрашивается в желтый цвет, поэтому эти металлы также мешают определению олова. Cu и Fe^{III} в количестве меньше 7 и 6 мкг соответственно не влияют на определение, если олово находится в виде Sn^{IV}, иначе железо восстанавливается и в виде Fe^{II} мешает больше. Определению олова не мешают Pb, As, Hg^{II}, щелочные и щелочноземельные элементы. Мешающее влияние Sb^{III} и Ag можно почти полностью исключить экстракцией SnI_4. В присутствии меди органическую фазу отделяют от осадка CuI фильтрованием.

Реакция *гематоксилина* с соединениями олова [1528, 2150] была вновь исследована Асмусом [64]. Этот автор установил, что в долго хранившемся растворе гематоксилина благодаря окислению образуется *гематеин* (формула приведена ниже), который и является хелатообразующим реагентом. Как олово(II), так и олово(IV) дают с гематеином хелат состава 1 : 2, в котором олово связано с *о*-оксихинонной группировкой. Поэтому рекомендуют чистый гематеин, при использовании которого образующийся комплекс имеет более высокий коэффициент поглощения (ε=76 000). Правда, чистый гематеин получают предварительным окислением гематоксилина.



Определение Sn с гематеином [64]

pH определения: 3,5 (случай «а»); 4,1 (случай «б»).
λ=590 нм, ε=76 000.

Реактивы. *Гематеин,* раствор. 30 мг гематеина растворяют в 10 мл метанола и разбавляют водой до 100 мл. Используют свежеприготовленный раствор реагента. Для случая «б» применяют раствор 40 мг гематеина в 100 мл абсолютного диоксана, который устойчив в течение ~2 месяцев. Гематеин получают из гематоксилина. Для этого 5 г гематоксилина растворяют в 60 мл горячей воды, прибавляют 6 мл этанола, охлаждают, добавляют 7 мл 40%-ного раствора едкого натра, охлаждают и после этого медленно окисляют с 2 мл 30%-ной перекиси водорода. Через 5 мин добавляют немного уксусной кислоты и 5 н. HCl до слабокислой реакции. Коричневый осадок отфильтровывают, суспендируют с 40 мл воды и нагревают на водяной бане в тече-

ние 1 ч при 80—90 °С. Кристаллический продукт нагревают в 100 мл метанола, после охлаждения смешивают с эфиром и через 24 ч отсасывают.
Поливиол, 5%-ный раствор поливиола М 0,5/140 (фирмы «Wacker»).
Ацетат натрия, 1 М раствор.

а) Определение Sn в рафинированном цинке. Навеску цинка растворяют в 10 мл 5 н. HCl и разбавляют водой до 50 мл. Аликвотную часть раствора пробы помещают в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 2 мл раствора поливиола. 12 мл 1 М раствора ацетата натрия и 2 мл раствора гематеина. Полученную смесь перемешивают и разбавляют водой до метки. Через 10 мин измеряют поглощение при 590 нм. Для построения калибровочной кривой используют растворы, в которых концентрация цинка и свинца равна концентрации этих металлов в растворе пробы.

б) Определение Sn в обычной и красной латуни, бронзе, подшипниковой стали и рафинированном цинке. 100 мг пробы (0,1—5% Sn) растворяют в 10 мл 37%-ной HCl. К раствору прибавляют 10—20 капель перекиси водорода и нагревают до полного разложения перекиси. После этого раствор охлаждают, разбавляют водой до 20—30 мл и добавляют такое количество твердой аскорбиновой кислоты, чтобы раствор стал бесцветным (в присутствии Cu — зеленым), и смесь разбавляют до 100 мл. 1 мл этого раствора помещают в мерную колбу на 50 мл, прибавляют 1 мл раствора поливиола, 2 мл 0,5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 20 мл буферного раствора и устанавливают pH=4,1, прибавляя по каплям разбавленный раствор аммиака. Затем к смеси добавляют 1 мл раствора реагента, разбавляют до метки водой и измеряют поглощение при 590 нм.

Примечание. Определению олова мешают Sb^{III}, Fe^{III}, Bi^{III}, Al, Zr, Mo, Ti, Th. Железо удается маскировать аскорбиновой кислотой. Алюминий можно маскировать NaF. Sb^{V} не мешает определению олова, если его проводить при pH=4,1 (случай «б»).

Еще более высокие коэффициенты поглощения по сравнению с хелатом олова и гематеина имеет соединение олова с *3-пиридилфлуороном* [68].

Для определения олова были предложены также *пирокатехиновый фиолетовый* [1314, 2145], *галлеин* [1466], *какотелин* [709] и *салицилиденамино-2-тиофенол* [797].

4.2.28. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

При анализе платиновых металлов очень редко приходится иметь дело с определением только одного какого-либо элемента в чистом растворе. Природные минералы чаще всего наряду с *платиной* и *палладием* содержат в большем или меньшем количестве *родий, иридий, осмий* и *рутений,* а также железо, кобальт, никель и хром. Применяющиеся в технике изделия из платины, палладия или родия в большинстве случаев содержат некоторое количество иридия и рутения для повышения механической прочности. Определению платиновых металлов могут мешать анионы, которые появляются в растворе после растворения анализируемых материалов. Для отделения благородных металлов от сопутствующих элементов все еще наиболее удобны *пробирные методы* [404] (стр. 191), в то время как для *разделения платиновых металлов* почти всегда рекомендуют *экстракционные методы,* если определение заканчивают фотометрически.

При разработке новых аналитических методов мешающее влияние других соединений, как правило, исследуют следующим образом. К раствору с известным содержанием анализируемого элемента непосредственно перед его определением или отделением добавляют раствор катионов или анионов, мешающее влияние которых проверяется. В случае платиновых металлов такой прием использовать нельзя, что не было учтено при разработке многих опубликованных методов. Поведение платиновых металлов в таких синтетических растворах часто существенно отличается от поведения этих же металлов в растворах, полученных разложением пробы, хотя соотношение компонентов может быть одинаковым в обоих случаях. Поэтому, прежде чем использовать неизвестный

метод, всегда следует проверить мешающее влияние других соединений в условиях обработки пробы. Влияние способа обработки пробы при анализе платиновых металлов определяется в первую очередь тем, что платиновые металлы имеют очень сильную тенденцию к образованию различных комплексов, которые являются инертными комплексами. Образование и последующее превращение этих комплексов протекает очень медленно, поэтому очень часто мешающее влияние сопутствующих ионов изменяется в зависимости от того, обработан ли раствор пробы сразу после приготовления или спустя продолжительное время. Это явление старения раствора зависит от температуры, значения pH раствора и других факторов. Например, свежеприготовленный раствор осмия, который получен перегонкой OsO_4, дает в солянокислом растворе в присутствии SO_2 и тиомочевины гораздо более интенсивное розовое окрашивание по сравнению с раствором OsO_4, который предварительно хранили какое-то время [150].

Трудности работы с платиновыми металлами связаны также с тем, что растворы солей платиновых металлов очень легко гидролизуются. Поэтому предпочтительными являются реагенты, с которыми можно проводить определение по крайней мере в 0,1 н. растворе минеральной кислоты. Однако если необходимо провести реакцию в области pH=2—7, то следует, если это возможно, прибавить сначала реагент к сильнокислому раствору и лишь затем понизить концентрацию ионов H^+ до достижения желаемого значения pH.

При обзоре разработанных фотометрических методов определения платиновых металлов бросается в глаза, что существует очень много реагентов для определения *палладия* и только несколько тщательно исследованных методов определения *иридия* и *родия* [150, 152, 153]. Это же соотношение характерно и для классических методов определения.

4.2.28.1. ИРИДИЙ И РОДИЙ

Осмий и рутений можно отогнать из смеси платиновых металлов в виде четырехокисей [2278] (стр. 360). Остальные четыре платиновых металла можно затем разделить при помощи ионообменного метода [209], который, однако, занимает много времени и приводит к растворам большого объема. Лучшим и более быстрым методом является *экстракционное разделение*. Так, *платину* и *палладий* можно отделить от родия и иридия *экстракцией диэтилдитиокарбаминатов хлороформом* [2412] или *трибутилфосфатом из иодидных растворов* [618].

Для *отделения родия от иридия* существует несколько способов. Например, можно выделить *родий* в виде металла из сернокислого раствора действием Ti^{III} и затем в фильтрате после отделения титана определить *иридий с купфероном* [759]. Выделение родия в виде металла можно также провести из сернокислого раствора при помощи сурьмяной пыли. Затем перешедшую в раствор сурьму отделяют перед определением иридия отгонкой в виде $SbCl_3$ [2347]. Для селективного восстановления родия в присутствии иридия подходит также порошок меди. Однако затем необходимо отделять медь от обоих платиновых металлов ионообменным методом [2154]. Родий можно также селективно осадить тиоацетанилидом в присутствии иридия после восстановления свежеприготовленным раствором хлорида хрома(II). Иридий определяют в фильтрате после разложения органического вещества [977]. Этот метод применим лишь при точном соблюдении довольно сложных условий реакции. Наконец, можно экстрагировать комплекс родия с бромидом цинка(II) изопентиловым спиртом из растворов $HClO_4$ и HBr и иридий определять в водной фазе [2155]. И наоборот, иридий удается отделить

от родия экстракцией хлорокомплекса иридия из 6 н. солянокислого раствора трибутилфосфатом; родий остается в водной фазе [618]. Разделение можно провести также ионообменным методом, используя комплексы родия и иридия с *тиомочевиной*. Анионный комплекс иридия(IV) сорбируется на колонке, в то время как катионный комплекс родия(III) элюируется. Иридий вымывают с колонки, пропуская раствор 6 н. соляной кислоты при 74 °С [201].

После отделения сопутствующих элементов, включая другие платиновые металлы, *иридий* определяют с бромидом олова(II) в растворе бромистоводородной кислоты в присутствии фосфорной кислоты [208, 618] или при помощи следующих хелатообразующих реагентов: *этилендиаминтетраацетата (ЭДТА)* и *1-(2-пиридилазо)нафтола-2 (ПАН)* (VII, стр. 360). Другие хелатообразующие реагенты до настоящего времени пока не использовались для определения иридия. ЭДТА образует в щелочном растворе (pH=11,5—12,6) с иридием(IV) хелат с максимумом поглощения при 313 нм (ε=3200), который можно использовать для определения иридия в концентрации 2,5—75 мкг/мл. При температуре 85—90 °С хелат иридия с ЭДТА количественно образуется в течение 10 мин [1273]. ПАН образует с иридием красный не растворимый в воде комплекс состава 2 : 1, экстрагирующийся хлороформом [2085]. Хелат иридия с ПАН образуется при pH=4,6—5,9 после 60-минутного нагревания раствора при температуре кипения и имеет максимум поглощения при 550 нм (ε=10 300). Другие платиновые металлы также образуют с ПАН устойчивые интенсивно окрашенные хелаты, поэтому требуется предварительное отделение иридия, которое необходимо и при всех других методах определения.

Определение Ir с ПАН [2085] после отделения других платиновых металлов [618]

Количество: 0,8—12,5 мкг/мл Ir.
pH определения: 4,6—5,9.
λ=550 нм, ε=10 300.

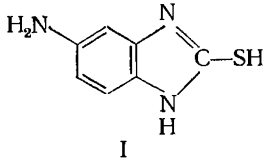
Реактивы. *Три-н-бутилфосфат (ТБФ)*, 15%-ный раствор в гексане. ТБФ предварительно очищают встряхиванием с равным объемом 6 н. соляной кислоты.
Иодид натрия, 4%-ный водный раствор.
Бромистоводородная кислота, раствор. Конц. HBr разбавляют водой в отношении 1 : 9.
Ацетатный буферный раствор, pH=5,1. К 2 М раствору ацетата натрия прибавляют 2 М уксусную кислоту до достижения pH=5,1.
ПАН, 0,05%-ный раствор в 95%-ном этаноле. 50 мг ПАН растворяют в 100 мл этанола. Полученный раствор устойчив в течение двух недель.
Хлороформ, ч. д. а.
н-Гексан, ч. д. а.
Хлорид натрия, ч. д. а.

Полученный после отгонки осмия и рутения раствор солей платиновых металлов, в котором платиновые металлы должны находиться в виде хлорокомплексов, упаривают почти досуха после добавления нескольких миллиграммов хлорида натрия. Остаток растворяют в 10 мл 6 н. HCl, переносят в делительную воронку объемом 60 мл, а сосуд, в котором проводят растворение, споласкивают 10 мл 6 н. HCl. К полученному раствору прибавляют 5 мл иодида натрия, перемешивают и оставляют стоять на 10 мин. Затем образовавшиеся иодокомплексы палладия и платины экстрагируют трибутилфосфатом двумя порциями по 15 мл и водную фазу промывают 10 мл гексана. Раствор, который содержит теперь только родий и иридий, помещают в стакан на 250 мл и упаривают почти досуха. Затем добавляют несколько капель конц. HNO_3 для удаления иодида и повторным упариванием с 3 мл конц. HCl переводят в хлорокомплексы. Остаток растворяют в 5 мл 6 н. HCl, переносят в делительную воронку на 60 мл и споласкивают стакан 5 мл 6 н. HCl. Полученный солянокислый раствор встряхивают дважды со смесью из 5 мл трибутилфосфата и 5 мл гексана и затем промывают 10 мл гексана. Из объединенных органических экстрактов иридий реэкстрагируют, встряхивая с тремя порциями HBr (1 : 9) по 15 мл, собирают реэкстракты в мерную колбу на 50 мл и разбавляют до метки водой. 3—5 мл полученного раство-

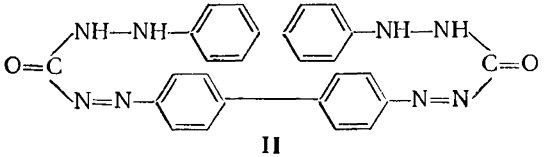
ра (в зависимости от содержания иридия) помещают в мерную колбу на 50 мл, раствором едкого натра устанавливают pH=0—1, прибавляют 4 мл раствора ПАН и 2 мл ацетатного буферного раствора. Смесь нагревают в течение 60 мин на кипящей водяной бане, охлаждают до комнатной температуры и экстрагируют в делительной воронке на 50 мл тремя порциями хлороформа по 5 мл. Органические экстракты собирают в мерную колбу на 25 мл, разбавляют хлороформом до метки и измеряют поглощение при 550 нм относительно раствора сравнения, содержащего ПАН.

В то время как для определения иридия существует очень мало методов, *для определения родия* предложено большое число подходящих реагентов. Однако и в случае родия другие платиновые металлы в большей или меньшей степени мешают определению, так что родий должен быть предварительно отделен. Отделение Ru, Os, Pd и Pt можно провести почти так же, как при определении иридия (стр. 357). Для разделения Rh и Ir наиболее подходящий метод — *селективное восстановление родия до металла* (стр. 357), особенно надежно восстановление сурьмяной пылью. После отгонки хлорида сурьмы или использования какого-нибудь другого метода отделения родия от сурьмы для определения родия можно применить следующие реагенты: *5-аминобензимидазолтиол-2* (I) [1947] (небольшие количества иридия можно маскировать ЭДТА); *симм-дифенилкарбазон* (II) [78]; *1-нитрозонафтол-2* (IV) [2313] и его сульфопроизводное *нитрозо-R-соль* (V) [1485]; серусодержащие хелатообразующие реагенты — *2-диэтиламиноэтантиол* (III) [2060] и *N,N′-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамид* (VI) [981], а также реагенты, широко применяемые для определения многих тяжелых металлов: *1-(2-пиридилазо)нафтол-2 (ПАН)* (VII) [2085] и *теноилтрифторацетон (ТТА)* (VIII) [1755]. Реагент I обладает наивысшей чувствительностью ($\varepsilon = 150\,000$) и относительно высокоселективен, если определять родий в присутствии ЭДТА. Довольно чувствительным является также определение родия с *2-диэтиламиноэтантиолом* (III); определению не мешают галогенид-ионы, а также сульфат- и нитрат-ионы в большом избытке (1000-кратный избыток по отношению к родию). Влиянием небольшого количества иридия в этом случае можно пренебречь.

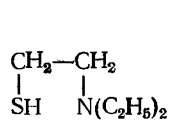
После *отделения родия при помощи сурьмяной пыли* целесообразнее проводить его определение с *диметилмеркаптотиазолом* (IX) [1825—1827, 2347], так как перешедшая в раствор сурьма не мешает определению [2347], а мешающее влияние свободной серной кислоты можно легко устранить добавлением хлорида натрия и упариванием полученной смеси досуха [1826, 1827].



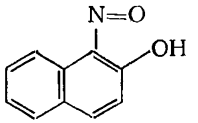
I



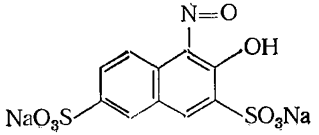
II



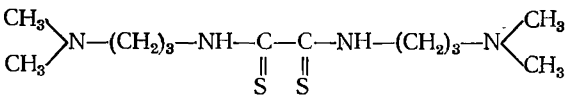
III



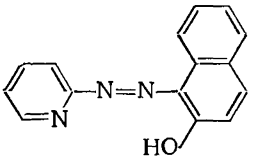
IV



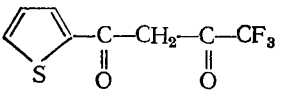
V



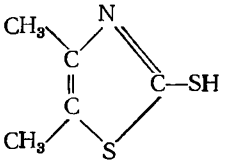
VI



VII



VIII



IX

Определение Rh с 2-меркапто-4,5-диметилтиазолом [1826, 1827, 2347]

Количество: 8—60 мкг Rh на 10 мл раствора.
Область кислотности: 2 н. HCl.
λ=430—435 нм.

Реактивы. *Сурьмяная пыль.*
Перекись водорода, 30%-ный раствор.
Хлорид натрия, 20%-ный раствор.
Меркаптодиметилтиазол, 0,5%-ный раствор.

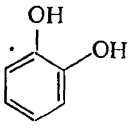
Солянокислый раствор пробы, полученный после отделения Os, Ru, Pd и Pt (стр. 358), упаривают до объема 0,5 мл, охлаждают, разбавляют водой до ~8 мл, смешивают с 75 мг сурьмяной пыли и нагревают до кипения в течение 30 мин. По мере испарения раствора его объем поддерживают постоянным, добавляя воды. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 5 мл воды, высушивают и полностью озоляют в ранее использованном тигле при 400—450 °С. После охлаждения остаток размельчают стеклянной палочкой и смешивают последовательно с 0,5 мл конц. H_2SO_4, 1 мл перекиси водорода и 2 мл конц. HCl. Полученный раствор упаривают до ~1 мл, добавляют 5 мл хлорида натрия и снова упаривают до начала образования кристаллов NaCl. Затем остаток растворяют в 5 мл конц. HCl, переносят в мерную колбу на 50 мл, разбавляют 20 мл воды, добавляют раствор реагента из расчета 4 мл на 1 мкг/мл Rh и нагревают 2 ч на кипящей водяной бане. Раствор, имеющий окраску от янтарно-желтой до красной, разбавляют до метки и в зависимости от содержания родия измеряют поглощение при 430 нм в 1- или 5-сантиметровой кювете относительно раствора сравнения.

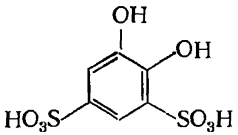
4.2.28.2. ОСМИЙ И РУТЕНИЙ

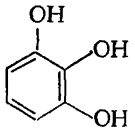
Хотя специфические или сравнительно селективные реагенты на *осмий* и *рутений* отсутствуют, эти элементы удается довольно легко определить, поскольку их можно отделить от других платиновых металлов и друг от друга *дистилляцией* или *экстракцией* (см. также стр. 356). Наиболее подходящий метод: совместная отгонка Os и Ru в виде четырехокисей из дымящей $HClO_4$ [40, 2348], улавливание смеси окисей раствором 30%-ной H_2O_2 [2346, 2348] и селективная отгонка OsO_4. После окисления перекисью водорода осмий также можно отделить от остальных пяти платиновых металлов. Рутений отделяется, если перегонку выполнять в отсутствие $HClO_4$ при высокой температуре из сернокислого раствора, содержащего H_2O_2 [2346, 2348]. OsO_4 также количественно отгоняется из азотнокислого раствора с одновременным отделением от Ru, если концентрация азотной кислоты в растворе меньше 40 об. % [2075].

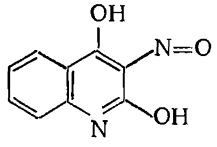
Вместо дистилляции для разделения этих элементов можно использовать экстракцию OsO_4 и RuO_4 из растворов минеральных кислот хлороформом или четыреххлористым углеродом. Экстракция RuO_4 полностью подавляется, если сначала раствор обработать при помощи раствора Fe(II) и затем окислить только осмий до Os^{VIII}. Это возможно, если провести окисление в ~ 5 M HNO_3. Экстракции осмия и рутения мешают хлорид-ионы [1857]. *Разделение Ru и Os удается также при помощи селективной экстракции гексахлороосмата раствором жидкой анионообменной смолы амберлит LA-1* (стр. 26) (вторичный амин, мол. вес 350—390) в хлороформе из раствора пробы в 0,01—10 н. HCl [524]. Наконец, после окисления при помощи KIO_4 в щелочном растворе можно экстрагировать *рутений раствором тетрафениларсонийхлорида в хлороформе*. Однако успешное применение этого метода из-за склонности перрутената к восстановлению сильно зависит от чистоты используемых реагентов [542]. Полное отделение Ru от Os при помощи экстракции до настоящего времени невозможно. Но при *экстракции Ru из 6 н. HCl раствором дифенилтиомочевины* в хлороформе [743] удается отделить его от основного количества осмия; при этом всегда экстрагируется очень небольшое количество Os.

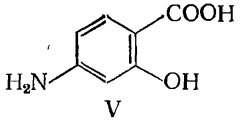
Для определения осмия после его отделения дистилляцией или экстракцией удобны реагенты, содержащие фенольные OH-группы. Довольно надежное, но не очень чувствительное определение можно провести с *пирокатехином* (I) [999], *пирокатехин-3,5-дисульфокислотой* (II) [1299] и *пирогаллолом* (III) [615]. В сочетании с фенольной OH-группой другие группы также способствуют образованию хелатов осмия, например нитрозогруппа в *2,4-диокси-3-нитрозохинолине* (IV) [76], карбоксильная группа в *п-аминосалициловой кислоте* (V) [1499] и аминогруппа в *о-аминофенол-п-сульфокислоте* (VI) [1302] и *1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоте* (VII) [1302]. Аминогруппа в сочетании с другими группами, содержащими в качестве донорного атома кислород, приводит к образованию интенсивно окрашенных хелатов осмия, которые можно использовать для его фотометрического определения. *Антраниловая кислота* (VIII) [1299] и особенно *1-нафталамин-4,6,8-трисульфокислота* (IX) [2074, 2075] представляют собой довольно чувствительные реагенты на осмий.

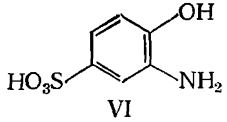

I

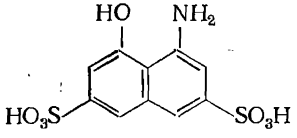

II

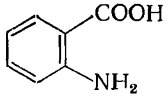

III

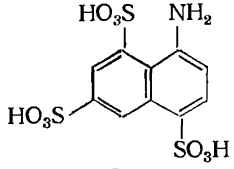

IV


V


VI


VII


VIII


IX

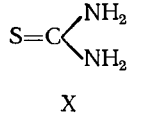
Определение Os с 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислотой

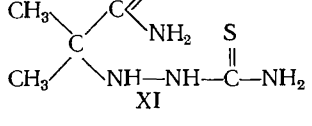
Количество: 8—160 мкг Os.
pH определения: 1,0—1,5.
$\lambda = 555$ нм, $\varepsilon = 29\,800$.

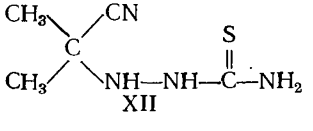
Реактивы. *Нафтиламинтрисульфокислота*, $5 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор.
Буферный раствор, pH=1,0. 97 мл 0,2 н. раствора HCl смешивают с 50 мл 0,2 М раствора KCl и разбавляют водой до 200 мл.
Соляная кислота, 0,1 н. раствор.

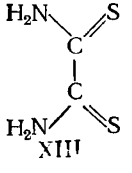
После отгонки OsO_4 из солянокислого раствора и поглощения ее 0,05 н. KOH полученный раствор, содержащий 8—160 мкг Os, помещают в мерную колбу на 25 мл, прибавляют 5 мл раствора реагента и 0,1 н. HCl до достижения pH=2,5—3,0. Смесь нагревают на водяной бане 45 мин при температуре ~40 °C, затем прибавляют 10 мл буферного раствора и после охлаждения доводят водой до метки. Поглощение измеряют при 555 нм в 1-см кювете относительно контрольного раствора реагентов.

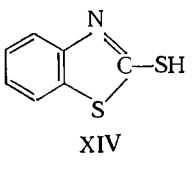
Так как для платиновых металлов характерно сродство к сере, *для определения осмия* были также предложены некоторые *серусодержащие хелатообразующие реагенты.* Эти реагенты не обладают большей чувствительностью по сравнению с нафтиламиндисульфокислотой (IX) ($\varepsilon = 29\,800$), однако несколько более селективны, так что при решении определенных задач можно избежать предварительного отделения осмия. Осмий образует с *тиомочевиной* (X) в 2—4 н. солянокислом или 0,2—1,5 н. сернокислом растворе красный растворимый в воде комплекс осмия(III) ($\lambda_{макс} = 480$ нм) [82, 1010, 1857, 1858]. Этот реагент можно применять для определения 5—1000 мкг Os, причем OsO_4 реагирует быстро уже при комнатной температуре, в то время как $[OsCl_6]^{2-}$ даже при температуре кипения раствора взаимодействует очень медленно. В этом случае реакцию можно ускорить добавлением $SnCl_2$, который восстанавливает Os^{IV} до Os^{III}. Значительные количества Ir, Pt и Rh, а также сравнительно большие количества Fe^{2+}, Cu и Pd^{2+} не мешают определению. Если измерение проводить при 540 нм (относительно небольшой максимум поглощения), то после разбавления раствора до 100 мл можно определить 250—5000 мкг Os [82]. Определение осмия становится более чувствительным, если использовать производные тиомочевины, например *амид* (XI) или *нитрил* (XII) *α-тиосемикарбазидоизомасляной кислоты* [99]. Одинаково чувствительным и селективным (с тиомочевиной) является *дитиооксамид (рубеановодородная кислота)* (XIII), использование которого позволяет при pH=6—7 определять 30—700 мкг Os на 50 мл раствора, если осмий находится в виде OsO_4 [2316]. При определении с *2-меркаптобензтиазолом* (XIV) [178] и *2-меркаптобензимидазолом* (XV) [179] допустимо присутствие других платиновых металлов в 4-кратном и металлов группы железа в 10-кратном избытке. Так как определению осмия с меркаптобензимидазолом не мешает настолько высокая концентрация хлоридов, при которой Os^{IV} находится в виде $[OsCl_6]^{2-}$, этот реагент, несмотря на невысокую чувствительность ($\varepsilon = 10\,400$), имеет некоторое значение. *В присутствии рутения* особенно успешно применение *селеномочевины* (XVI) [1649], если концентрация рутения не очень велика по сравнению с концентрацией осмия. Это обусловлено тем, что оба металла образуют с этим реагентом интенсивно окрашенные хелаты, но комплекс осмия имеет максимум поглощения при 600 нм, а комплекс рутения — при 760 нм.

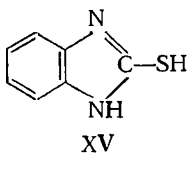

X

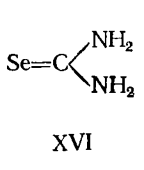

XI


XII


XIII


XIV


XV


XVI

Определение Os с меркаптобензимидазолом [179]

Количество: 50—250 мкг Os.
Область кислотности: 0,32—1,60 н. HCl.
λ=550 нм, ε=10 460.

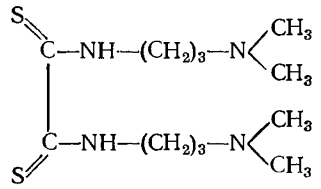
Реактивы. *Меркаптобензимидазол,* 0,2%-ный раствор в 95%-ном этаноле.
Экстрагирующий раствор: смесь *н*-бутанол — бензол (3 : 1).
Сульфат аммония, 50%-ный раствор.
Сульфат натрия, безводный.

После отгонки OsO_4 к полученному раствору осмата или хлороосмата, содержащему 50—250 мкг Os и помещенному в делительную воронку на 100 мл, добавляют соляной кислоты до концентрации 1—1,5 н., причем объем раствора должен составлять ~25 мл. К смеси прибавляют 4 мл раствора реагента и через 15 мин — 4 мл раствора сульфата аммония, затем перемешивают с 15 мл экстрагирующего раствора. Органическую фазу отделяют, сушат сульфатом натрия, переносят в мерную колбу на 25 мл, разбавляют до метки и измеряют поглощение при 550 нм относительно раствора сравнения.

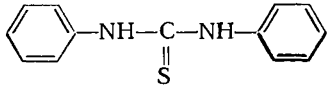
Для определения рутения в основном используют *серусодержащие хелатообразующие реагенты.* Однако эти реагенты не отличаются высокой селективностью и почти всегда взаимодействуют с другими платиновыми металлами, поэтому перед определением рутений необходимо отделять дистилляцией в виде RuO_4. Для этого сначала отгоняют Os и Ru вместе от сопутствующих элементов (стр. 360), затем из сернокислого раствора, содержащего Os и Ru, после добавления перекиси водорода можно отогнать осмий, в то время как рутений остается в растворе [2116, 2348].

После отделения можно использовать очень чувствительный метод определения рутения с *дитиооксамидом* (XIII) [83]. При 85 °С в концентрированном растворе соляной кислоты, содержащем ~50% спирта, образуется хелат интенсивно-голубого цвета, который имеет два максимума поглощения (при 370 и 650 нм). Из хелатов других платиновых металлов с дитиооксамидом при 650 нм заметно поглощает только хелат осмия; при 370 нм сильно поглощают хелаты Rh и Pd и заметно — хелаты Os, Ir и Pt. Селективность и чувствительность другого рекомендуемого реагента *N,N'-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамида* (XVII) [984] не выше чувствительности и селективности незамещенного реагента.

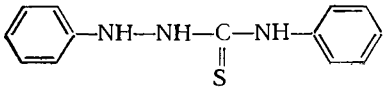
Среди других серусодержащих реагентов применяют также *тиомочевину* (X) [84, 741, 1470] и ее производные. Для количественного определения рутения имеют значение *дифенилтиомочевина* (XVIII) [741, 1113], *1,4-дифенилтиосемикарбазид* (XIX) [854] и *2,4-дифенилтиосемикарбазид* (XX) [741], с которыми можно провести определение как в водном растворе, так и в органической фазе после экстракции хлороформом.



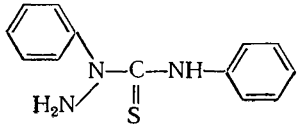
XVII



XVIII



XIX



XX

Большое значение имеет *1,4-дифенилтиосемикарбазид,* так как этот реагент не взаимодействует с раствором $SnCl_2$, применяемым для поглощения рутения. Кроме этого, возможно определение 2—20 мкг Ru в присутствии 100 мкг Os, что во многих случаях вполне достаточно при совместной отгонке Os и Ru и последующем определении Ru непосредственно в дистилляте.

Определение Ru с 1,4-дифенилтиосемикарбазидом [854]

Количество: 0,5—30 мкг Ru.
Область кислотности: 5,5—6,5 н. HCl.
λ=560 нм.

Реактивы. *1,4-Дифенилтиосемикарбазид,* насыщенный раствор в метаноле.
Хлорид олова(II), раствор. 5,0 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 мл 6 н. HCl. Раствор устойчив в течение 3 дней.
Соляная кислота (ч. д. а.), 6 н. раствор.
Хлороформ, ч. д. а.

При отделении рутения отгонкой [115] RuO_4 поглощают смесью 1,0 мл раствора хлорида олова(II) и 50 мл 6 н. HCl. Раствор переносят в коническую колбу объемом 150 мл, споласкивают приемник 30 мл 6 н. HCl и присоединяют к основному раствору. Затем прибавляют 3,0 мл реагента и нагревают в течение 12 мин на кипящей водяной бане. После охлаждения реакционную смесь переносят в делительную воронку на 150 мл, споласкивают коническую колбу 20 мл 6 н. HCl и экстрагируют хлороформом образовавшийся комплекс красно-фиолетового цвета. Органическую фазу фильтруют через сухой бумажный фильтр и измеряют поглощение при 560 нм относительно хлороформа.

Наряду с серусодержащими хелатообразующими реагентами для определения рутения применяют также некоторые *реагенты, содержащие в качестве донорных атомов азот и кислород: ацетилацетон* [294], *щавелевая кислота* [1391], *2-нитрозонафтол-1* [1136, 1331, 1380], *1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-R-соль)* [1407, 1485], *п-аминосалициловая* [1675] и *антраниловая* [1308] кислоты. Из этой группы реагентов наибольшей чувствительностью обладает *нитрозо-R-соль* (ε_{586}=22 200). Однако селективность определения рутения настолько низка, что предварительно необходимо отделить рутений дистилляцией от сопутствующих элементов.

Определение Ru с нитрозо-R-солью [1407]

Количество: 0,6—4,0 мкг/мл Ru.
pH определения: 3—7.
λ=586 нм, ε=22 200.

Реактивы. *Нитрозо-R-соль,* 0,01 М водный раствор.
Буферный раствор, pH=4,5. Смешивают равные объемы 2 н. раствора HCl и 2 М раствора ацетата натрия.
Иодид калия, 0,1 М раствор.
Гидрокарбонат натрия, ч. д. а.

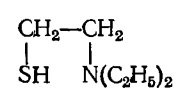
Аликвотную часть слабокислого раствора пробы смешивают с 2 мл конц. HCl и нагревают. К закипающему раствору добавляют ~10 капель раствора иодида калия и затем кипятят еще ~10 мин. Раствор Ru^{III} охлаждают до комнатной температуры, устанавливают pH=4,5 раствором $NaHCO_3$ и разбавляют водой до определенного объема. От полученного раствора отбирают 2 мл в мерную колбу на 25 мл, прибавляют 2 мл буферного раствора, 1 мл раствора реагента и 6 мл воды. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение часа, затем охлаждают, разбавляют водой до метки и измеряют поглощение при 586 нм относительно воды.

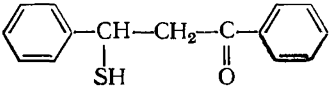
4.2.28.3. ПАЛЛАДИЙ

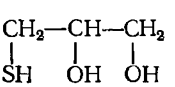
Как и все платиновые металлы, палладий обладает сродством к сере и образует с серусодержащими хелатообразующими реагентами интенсивно окрашенные соединения, из которых соединения, плохо растворимые в воде, часто можно экстрагировать органическими растворителями и фотометрически определять в органической фазе.

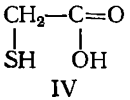
В большинстве случаев серусодержащие хелатообразующие реагенты малоселективны по отношению к палладию и образуют очень устойчивые комплексы с другими платиновыми металлами, а часто и с сопутствующими элементами группы железа, однако часто наблюдается довольно большое различие в спектрах поглощения этих соединений. Поэтому при помощи некоторых реагентов этой группы можно провести определение палладия без предварительного отделения в том случае, если он является основным компонентом пробы.

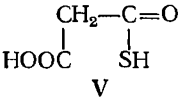
Из большой группы S-содержащих хелатообразующих реагентов в первую очередь следует назвать *тиопроизводные спиртов, кетонов* и *карбоновых кислот. 2-Диэтиламиноэтантиол* (I) [2061] образует при pH = =3,5—5,5 с Pd растворимый в воде желтый комплекс, при помощи которого можно определить 0,2—16,8 млн$^{-1}$ Pd; из платиновых металлов определению сильно мешают только Ru и Rh. *β-Меркапто-β-фенилпропиофенон (II)* [366] взаимодействует в 0,5—5,5 н. H_2SO_4 только с палладием, но не с другими платиновыми металлами с образованием желтого или желто-оранжевого хелата состава 2 : 1. Это соединение можно экстрагировать различными органическими растворителями; лучшим является хлороформ ($\varepsilon_{406}=10\,500$). Напротив, при определении Pd с *1-тиоглицерином* (III) [341] мешают все остальные платиновые металлы, если их концентрация в растворе пробы превышает 0,3 млн$^{-1}$. Малоселективны также *тиогликолевая* (IV) [2363], *тиомалоновая* (V) [2307] и *тиояблочная* (VI) [2306] кислоты. Довольно высокой селективностью и чувствительностью обладают *п-анизидид* (VIIа) и *п-толуидид* (VIIб) *1-меркаптопропионовой кислоты* [360], а также *2-нафтиламид тиогликолевой кислоты (тиоанилид)* (VIII) [361]. Эти реагенты образуют с палладием желто-оранжевые экстрагируемые хлороформом

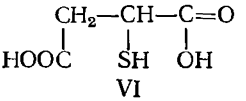

I

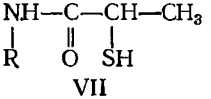

II

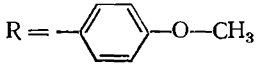

III

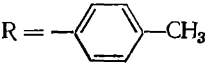

IV

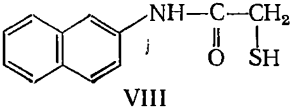

V


VI


VII

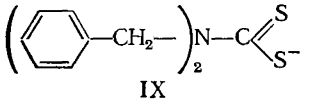

VIIа


VIIб

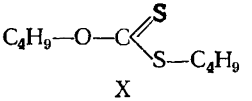

VIII

хелаты состава 2 : 1 ($\varepsilon_{410}=18\,000$ и 15 700 соответственно, $\varepsilon_{375}=12\,100$). Определению палладия не мешают другие платиновые металлы, а также Co и Ni. Определению до 2—140 мкг в 1—2 н. HCl, содержащей большое количество винной кислоты, мешает только медь. Определенную селективность удается достигнуть при определении палладия с *тиоугольной кислотой и производными тиофосфорной кислоты*. При использовании *дибензилдитиокарбамината* (IX) из раствора концентрированной соляной кислоты наряду с Pd количественно экстрагируется Pt [1746]; при применении *O,S-дибутилдитиокарбоната* (X) из раствора разбавленной азотной кислоты хлороформом экстрагируется только хелат палладия [1158]. Палладий можно отделить от платины также

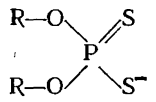
экстракцией хлороформом хелатов с *диалкил-* или *диарилдитиофосфатами* (XI). Максимум поглощения расположен при 295 нм, а коэффициент поглощения в зависимости от того, является ли реагент алкильным или арильным производным, колеблется от 29 000 до 34 500 [355].



IX



X

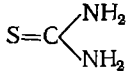


XI

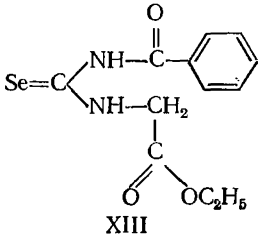
$R = CH_3$ ($\varepsilon = 28\,500$)
$R = C_2H_5$ ($\varepsilon = 31\,000$)
$R = C_4H_9$ ($\varepsilon = 31\,500$)

$R = C_6H_5$ ($\varepsilon = 35\,500$)
$R = C_6H_5CH_2$ ($\varepsilon = 34\,500$)

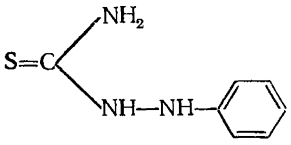
Из производных мочевины для определения палладия были предложены *тиомочевина* (XII) [1511], *α-бензоил-β-карбэтоксиметилселеномочевина* (XIII) [174], *1-фенилтиосемикарбазид* (XIV) [1135] и *дитизон* (XV) [1339]. Однако значение имеет только дитизон, так как это единственный реагент, который позволяет определять палладий в присутствии других благородных металлов, например серебра, золота и платины.



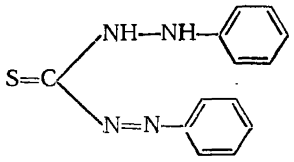
XII



XIII

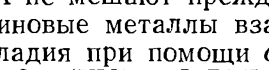


XIV



XV

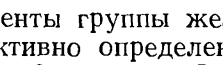
Свойствами, близкими производным мочевины, обладают *производные дитиооксамида* (XVI), которые представляют собой чувствительные, но не очень селективные реагенты на палладий. При определении с *дитиооксамидом (рубеановодородной кислотой)* (XVIа) [2400, 2401] в присутствии ЭДТА не мешают прежде всего элементы группы железа, хотя другие платиновые металлы взаимодействуют с этим реагентом. Определению палладия при помощи *дидодецил-* (XVIб) [983] или *дибензилдитиооксамида* (XVIв) [1745] мешают благородные металлы, элементы группы железа, Cu, Cr и другие металлы. Несколько более селективно определение Pd с *N,N′-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамидом* (XVIг) [981, 982]. В этом случае значительно мешают только Ru, Os, Fe и Cu; другие платиновые металлы и металлы группы



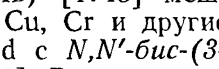
XVI

$R = H$

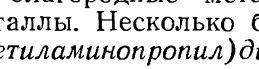
XVIа



XVIб

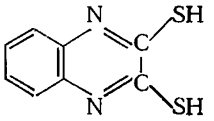


XVIв



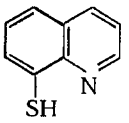
XVIг

железа мешают только в количестве, превышающем 1000-кратный избыток. Близкими аналитическими свойствами обладает также *хиноксалин-2,3-дитиол* (XVII) [77, 996].

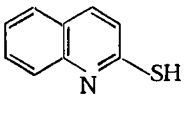


XVII

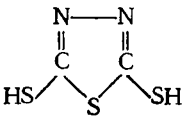
Для определения палладия рекомендовались также многочисленные *азотсодержащие гетероциклические соединения с тиольной группой*, которые, однако, не имеют очевидных преимуществ по отношению к другим серусодержащим реагентам: *8-меркаптохинолин (тиооксин)* (XVIII) [110, 112, 2398, 2399], *2-меркаптохинолин* (XIX) [2398], *2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазол (висмутиол I)* (XXа) [1286], *2,5-димеркапто-4-фенил-1,3,4-тиодиазол (висмутиол II)* (XXб) [1287], *2-меркапто-4,5-диметилтиазол (XXI)* [1752, 1826], *2-меркаптобензимидазол* (XXII) [2399], *5-амино-2-меркаптобензимидазол* (XXIII) [1948] и *2-меркаптобензоксазол* (XXIV) [60].



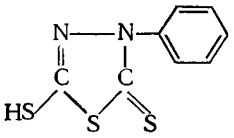
XVIII



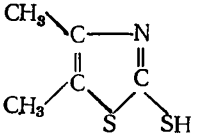
XIX



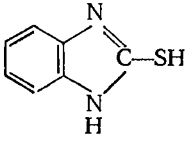
XXа



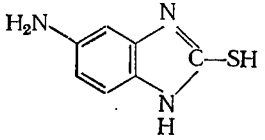
XXб



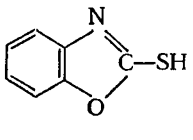
XXI



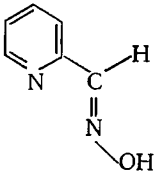
XXII



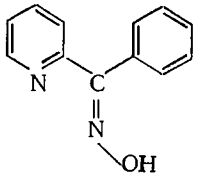
XXIII



XXIV



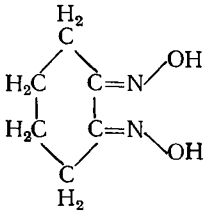
XXV

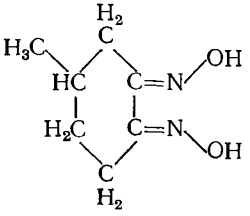


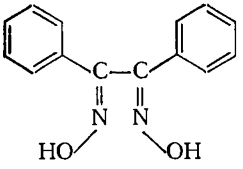
XXVI

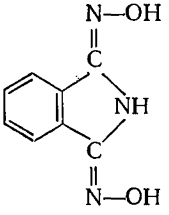
Наиболее селективны хелатообразующие реагенты с *оксимной группировкой* (стр. 167). Эти реагенты взаимодействуют с палладием в кислой среде и в определенных условиях — еще только с золотом и платиной, а в очень специфичных условиях — с рутением. Так, *пиридиналь-доксим* (XXV) [1638] и *фенил-α-пиридилкетоксим* (XXVI) [1945] в почти нейтральном растворе образуют со многими элементами устойчивые хелаты, однако после экстракции хелата палладия хлороформом в присутствии большого избытка ЭДТА определению палладия мешает только золото. Напротив, определению палладия с *диоксимом циклогександиона (ниоксимом)* (XXVII) ($\varepsilon_{325}=13\,500$) [1735], *диоксимом*

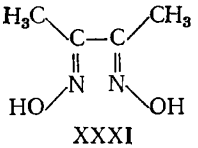
4-метилциклогександиона-1,2 (XXVIII) [116] ($\varepsilon_{280}=15\,100$) и *бензилдиоксимом* (XXIX) ($\varepsilon_{325}=19\,000$) [1735] в тех же условиях мешают Ru и Ni, Cu и Pb, присутствующие в большом избытке; *1,3-диоксииминоизоиндолин (фталимиддиоксим)* (XXX) [347] обладает еще меньшей селективностью. В этом случае определению палладия мешают Ni и Co (в 25-кратном избытке) и Pt, Cu и Au (в еще меньших количествах). Наиболее селективные реагенты этой группы — *диметилглиоксим* (XXXI) [693, 1512] и *α-фурилдиоксим* (XXXII) [6, 1381]. При помощи обоих реагентов можно провести практически *специфическое* определение палладия, так что α-фурилдиоксим и диметилглиоксим пригодны для определения палладия в чистом золоте [6].

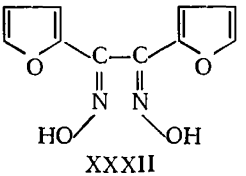

XXVII


XXVIII


XXIX


XXX


XXXI


XXXII

Определение Pd с α-фурилдиоксимом [6]

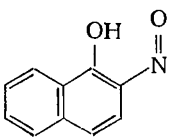
Количество: до 90 мкг Pd.
pH определения: оптимальное значение 2,5.
$\lambda=380$ нм, $\varepsilon=22\,500$.

Реактивы. *α-Фурилдиоксим,* 1%-ный раствор в 30%-ном этаноле.
Цитратный буферный раствор по Серенсену с pH=2,5.
Хлороформ, ч. д. а.

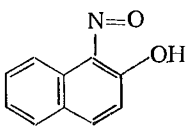
К солянокислому раствору пробы объемом ~25 мл добавляют раствор NaOH до достижения pH=1—2 и 5 мл цитратного буферного раствора. После добавления 2 мл раствора фурилдиоксима экстрагируют образовавшийся желтый хелат палладия двумя порциями хлороформа по 10 мл. Экстракты собирают в мерную колбу на 25 мл, разбавляют хлороформом до метки и измеряют поглощение в 1-сантиметровой кювете при 380 нм относительно хлороформа.

Из многочисленных реагентов на палладий, содержащих в качестве донорных атомов N и O, лишь *о*-нитрозонафтолы имеют довольно большое значение, так как в присутствии ЭДТА эти реагенты взаимодействуют только с некоторыми элементами. Селективность *2-нитрозонафтола-1* (XXXIII) [405, 1807] несколько выше селективности *1-нитрозонафтола-2* (XXXIV) [152, 153, 1668]; при использовании последнего

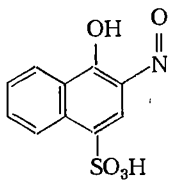
реагента влияние Fe^{III} и Co^{II} при помощи ЭДТА устраняется неполностью. Фотометрическое определение палладия проводят после экстракции соединения бензолом или толуолом. Прямое определение палладия в водном растворе возможно при помощи сульфированных производных *2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислоты* (XXXV) [1133] и *1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-R-соли)* (XXXVI) [383, 1894, 1961]. Однако эти методы определения малоселективны.



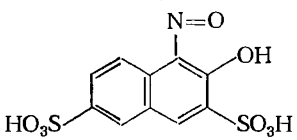
XXXIII



XXXIV



XXXV



XXXVI

Определение Pd с 2-нитрозонафтолом-1 [405, 1807]

Количество: 5—25 мкг Pd.
pH определения: 1—2.
$\lambda = 370$ нм, $\varepsilon = 22\,300$.

Реактивы. *Нитрозонафтол,* 1%-ный раствор в этаноле.
ЭДТА, 3%-ный водный раствор.
NaOH, 1 н. раствор.
Толуол, ч. д. а.

К слабокислому раствору пробы объемом ~30 мл, помещенному в делительную воронку, прибавляют 2 мл ЭДТА, устанавливают pH=1—2 и смешивают с 0,1 мл нитрозонафтола. Через 10 мин экстрагируют хелат палладия 10 мл толуола, избыток реагента реэкстрагируют из органической фазы 10 мл раствора NaOH. Органическую фазу центрифугируют и измеряют поглощение при 370 нм относительно раствора сравнения.

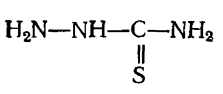
Для определения палладия были предложены также многочисленные *о-оксиазокрасители* и *полиокситрифенилметановые красители.* Эти реагенты очень чувствительны, однако в большинстве случаев селективность определения настолько мала, что обе группы реагентов не имеют большого значения. Для определения палладия использовались следующие азокрасители: *1-(2-пиридилазо)нафтол-2 (ПАН)* [418, 1871], *4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР)* [358, 671, 973], *4-(2-тиазолилазо)нафтол-1* и *1-(о-арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (торон)* [1847], а также полиокситрифенилметановые красители — *хромазурол S* [1848], *алюминон* [1465] и *ксиленоловый оранжевый* [1566].

4.2.28.4. ПЛАТИНА

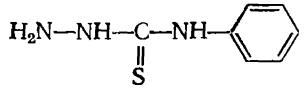
Поскольку химические свойства платиновых металлов очень близки, определение платины практически возможно только после ее предварительного отделения. Лучше всего сначала выделить из пробы рутений и осмий в виде четырехокисей [2348] (стр. 360), а затем отделить *палладий и платину экстракцией хлороформом диэтилдитиокарбаминатных комплексов* или *иодокомплексов трибутилфосфатом* [618]. Преимущество *дибензил-* и *дифенилкарбамината* [1746] по сравнению с диэтилкарбаминатом состоит в том, что диэтильное производное легко разлагает-

ся в соляной кислоте, концентрация которой должна быть достаточно высокой (до 8 н.) для количественной экстракции. *Отделение Pd от Pt* удается провести довольно просто: палладий можно экстрагировать растворами *п-нитрозодиметиланилина* [618] или *диметилглиоксима* [693, 2426] в хлороформе, раствором дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде из солянокислых растворов и таким образом отделить Pd от Pt^{IV} [2426]. Pt^{II}, конечно, экстрагируется в этих условиях, так что при использовании этих методов разделения можно легко потерять платину.

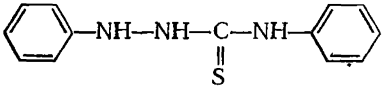
После отделения платину целесообразнее всего определять при помощи *серусодержащих хелатообразующих реагентов;* особенно часто применяют *производные тиомочевины и дитиооксамида.* Определению платины с *тиосемикарбазидом* (I) [125, 1815] мешают другие платиновые металлы; не мешает серебро при добавлении большого количества NH_4SCN. Зеленый комплекс платины с *4-фенилтиосемикарбазидом* (II) [1134] можно экстрагировать этилацетатом и фотометрировать при 710 нм. Это соединение позволяет определять 0,07—19 мкг/мл Pt. Более чувствительный реагент — *1,4-дифенилтиосемикарбазид* (III) [2186], который образует в солянокислом растворе с Pt^{II} зеленый комплекс состава 1 : 1, экстрагирующийся *н*-бутанолом ($\varepsilon = 28\,000$; $\lambda_{макс} = 750$ нм). Этот реагент позволяет определить до 100 мкг Pt на 25 мл. Наиболее чувствительный реагент этой группы — *дифенилтиокарбазон (дитизон)* (IV) [1058, 1059], который взаимодействует только с Pt^{II}. Дитизон образует с Pt^{II} в 1,5—3 н. HCl коричнево-желтый комплекс состава 2 : 1, который имеет максимумы поглощения при 720 нм ($\varepsilon = 38\,000$), 490 нм ($\varepsilon = 41\,000$) и 260 нм. Для фотометрического определения платины применяют несколько менее чувствительный максимум при 720 нм, так как в этой области сам реагент практически не поглощает. Хелат Pt^{II} хорошо экстрагируется $CHCl_3$ и CCl_4. Определению Pt сильно мешают Pd, Au, Cu и в меньшей степени Ag и Hg.



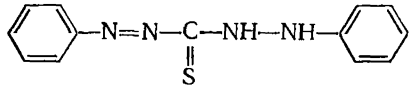
I



II

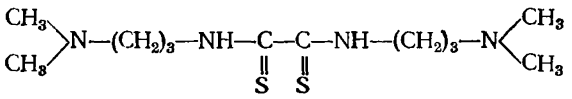


III

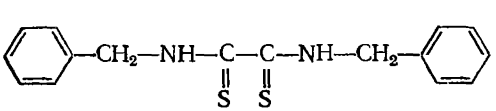


IV

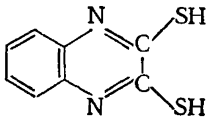
Из *производных дитиооксамида* для определения платины имеют значение *N,N'-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамид* (V) [982] ($\varepsilon_{515} = 19\,900$), *дибензилдитиооксамид* (VI) [1745] ($\varepsilon_{520} = 25\,500$) и особенно *хиноксалиндитиол* (VII) [79, 996] ($\varepsilon_{624} = 27\,500$ и $\varepsilon_{585} = 26\,400$). Определению платины при помощи этих трех хелатообразующих реагентов палладий не мешает, если его концентрация меньше концентрации



V



VI



VII

платины, так как хелат палладия имеет максимум поглощения в более коротковолновой области спектра. Сильно мешают Co, Cu и Ni, которые очень часто сопутствуют платиновым металлам.

Определение Pt с дитизоном [1059] после отделения Pd с *n*-нитрозодиметиланилином [618]

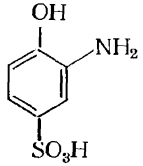
Количество: до 25 мкг Pt.
Область кислотности: 1,0—10,5 н. H_2SO_4.
$\lambda = 720$ нм, $\varepsilon = 38\,000$.

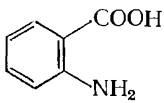
Реактивы. *Трибутилфосфат,* 15%-ный раствор в *н*-гексане.
Иодид натрия, 4%-ный водный раствор.
n-Нитрозодиметиланилин, 0,5%-ный раствор в этаноле.
Дитизон, 0,001%-ный раствор в CCl_4. 0,02 г дитизона растворяют при перемешивании в 100 мл CCl_4 и экстрагируют четыре раза аммиачной водой (1 мл 10%-ного NH_3 в 200 мл воды) порциями по 40 мл. Водные экстракты объединяют, фильтруют, добавляют 1 мл HCl (25%-ной) и интенсивно встряхивают со 100 мл CCl_4. Зеленую органическую фазу для удаления кислоты трижды промывают водой порциями по 50 мл и затем фильтруют. Из этого исходного раствора (устойчив в течение ~4 недель) ежедневно готовят раствор дитизона, разбавляя 10 мл раствора четыреххлористым углеродом до 200 мл.
Хлорид олова(II), раствор. 8 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 40 мл конц. HCl и разбавляют 20 мл воды.
Буферный раствор, pH = 2,2±0,2. Смешивают 50 мл 4 *М* раствора ацетата натрия и 53 мл 4 *М* раствора HCl.
н-Гексан, ч. д. а.
Хлороформ, ч. д. а.
Четыреххлористый углерод, ч. д. а.
Хлорид натрия, ч. д. а.

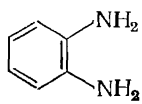
Раствор платиновых металлов, полученный после отгонки Os и Ru, который должен содержать платиновые металлы в виде хлорокомплексов, помещают в стакан, прибавляют несколько миллиграммов NaCl и упаривают почти досуха. Остаток снова растворяют в 10 мл 6 н. HCl. Раствор переносят в делительную воронку на 60 мл, споласкивают стакан еще 10 мл 6 н. HCl и присоединяют к основному раствору. Затем добавляют 5 мл NaI и через 10 мин экстрагируют дважды раствором трибутилфосфата порциями по 15 мл. После этого водную фазу промывают 10 мл гексана. Для реэкстракции Pd и Pt объединенные органические фазы встряхивают с тремя порциями конц. HNO_3 по 10 мл. Азотнокислый раствор переносят в другую делительную воронку, добавляют ~30 мл воды и промывают 10 мл гексана. Водный раствор переносят в стакан, добавляют несколько миллиграммов NaCl, упаривают почти досуха и затем трижды выпаривают, добавляя каждый раз по 3 мл конц. HCl. К остатку прибавляют 2 мл буферного раствора, 10 мл воды и растворяют при нагревании. После охлаждения раствор переносят в делительную воронку, смешивают с 2 мл *n*-нитрозодиметиланилина, разбавляют водой до 50 мл и экстрагируют тремя порциями хлороформа по 15 мл (при более высоком содержании Pt необходимо добавить больше реагента и экстрагировать до тех пор, пока водная фаза не станет бесцветной или бледно-желтой).
Водную фазу, в которой отсутствует Pd, фильтруют через сухой бумажный фильтр в стакан на 400 мл, прибавляют 2 мл конц. H_2SO_4, 5 мл конц. $HClO_4$ и выпаривают до появления паров. После охлаждения раствор разбавляют водой до 15 мл, переносят в делительную воронку на 60 мл и стакан дважды споласкивают водой порциями по 5 мл. Затем для восстановления Pt^{IV} до Pt^{II} добавляют 1 мл $SnCl_2$ и через 5 мин встряхивают с 5 мл раствора дитизона в течение 1 мин. Поглощение органической фазы измеряют при 720 нм в 1-сантиметровой кювете относительно CCl_4.

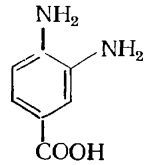
Наряду с серусодержащими хелатообразующими реагентами для определения платины нашли применение, правда в меньшей мере, реагенты, содержащие в качестве донорных атомов азот и кислород или два атома азота. Из этой группы реагентов следует отметить *о-аминофенол-п-сульфокислоту* (VIII) [1306], *антраниловую кислоту* (IX)

[1307], *о-фенилендиамин* (X) [1946] и *3,4-диаминобензойную кислоту* (XI) [1023].


VIII


IX


X


XI

4.2.29. РЕНИЙ

Для фотометрического определения рения удобен пурпурно-красный комплекс, который образуется при восстановлении Re^{VII} при помощи $SnCl_2$ в присутствии *α-фурилдиоксима* и который, вероятно, содержит Re^{IV} [1377а, 1623а]. Метод определения чувствителен (ε=41 300) [1377б] и относительно селективен. Существенно, что определению мешают небольшие количества Mo, Cu, Pd и Se, большие количества Cr^{III} и W, а также некоторые анионы.

Если Re^{VII} восстанавливать при помощи $SnCl_2$ в присутствии роданида, то образуется желтый комплекс, вероятно, состава $[Re(SCN)_6]^{2-}$, коэффициент поглощения которого равен 22 100 [2195в] и 26 080 [875а]. Определению мешают Fe, Cu, Mo, W и другие металлы. Определению как тем, так и другим методом мешают как раз те элементы, с которыми чаще всего рений встречается. Для *отделения рения* предложены различные методы: дистилляция [741а], осаждение [724, 1623б], ионный обмен [1795а] и экстракция (последний наименее трудоемок). Очень удобный метод — *экстракция ионного ассоциата тетрафениларсонийперрената.* В этом случае большинство мешающих элементов остается в водной фазе [254, 2195а, б, в]. После реэкстракции рений можно определить в водном растворе как с SCN^--ионом [147], так и при помощи α-фурилдиоксима. Еще более простой метод — непосредственное определение рения в органическом экстракте с α-фурилдиоксимом без реэкстракции [2169а].

Определение Re с α-фурилдиоксимом в водном растворе [1377а]

Количество: 20—250 мкг Re.
Область кислотности: солянокислый раствор.

Реактивы. *α-Фурилдиоксим,* 0,35%-ный раствор в ацетоне. Раствор готовят ежедневно.
$SnCl_2$, 10%-ный раствор. 10 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 10 мл HCl (d=1,19) и разбавляют водой до 100 мл.

К приблизительно нейтральному раствору пробы, помещеному в мерную колбу на 50 мл и содержащему рений в виде Re^{VII}, добавляют 7 мл 5 н. HCl, разбавляют водой до 30 мл и добавляют 13 мл раствора α-фурилдиоксима и 5 мл $SnCl_2$. Спустя 45 мин измеряют поглощение раствора при 532 нм в 1-сантиметровой кювете, используя воду в качестве раствора сравнения. Затем измеряют поглощение контрольного раствора, приготовленного так же, как и анализируемый раствор пробы, но не содержащего Re; полученное значение учитывают при расчете содержания Re в образце.

Примечание. Определению мешают Cr^{III}, W и Co в 10-кратном избытке, а также Cu, Mo, Pd, Se, SCN^-, NO_3^- и большое количество F^-. Влияния Mo, W, Cu, Ni и некоторых других элементов можно избежать, если использовать экстракционное отделение Re в виде $[Ph_4As][ReO_4]$ [2169а].

Определение малых количеств Re в органической фазе в присутствии Mo, W и тяжелых металлов [2169а]

Количество: 37—186 мкг Re на 50 мл раствора.
pH определения: 10 (при экстракции).
λ=530, ε=29 750.

Реактивы. $[Ph_4As]\cdot Cl$, 1%-ный водный раствор.
α-Фурилдиоксим, 0,35%-ный раствор в перегнанном метаноле.
Буферный раствор. 31 г H_3BO_3 растворяют в 500 мл воды, устанавливают 1 М раствором NaOH pH=10 и разбавляют до 1000 мл.
Хлорид олова(II). 25 г $SnCl_2\cdot 2H_2O$ растворяют в 75 мл перегнанного метанола. Раствор устойчив только ~3 ч, и его следует готовить для каждой серии определения.
Цитрат натрия, 1 М раствор.
Хлороформ, очищенный. Перед использованием промывают равным объемом воды для удаления этанола.

К нейтральному, слабокислому или слабощелочному раствору пробы добавляют 25 мл цитрата натрия, 10 мл боратного буферного раствора и 10 мл тетрафенилларсоний-хлорида. Смесь тщательно перемешивают и экстрагируют рений два раза хлороформом порциями по 10 мл, перемешивая фазы 1 мин. Экстракты объединяют, промывают 40 мл воды, водную фазу отбрасывают, а к органической добавляют 9 мл метанола, 4 мл α-фурилдиоксима и разбавляют раствором хлорида олова до 50 мл. Спустя 45 мин измеряют поглощение раствора при 530 нм в 1-сантиметровой кювете, используя хлороформ в качестве раствора сравнения.
Для построения калибровочной кривой используют 2—10 мл $1\cdot 10^{-4}$ М раствора ReO_4^- (37,2—186,2 мкг Re). Если необходимо определить меньшее количество Re, то используют наполовину меньшие количества реагентов и разбавляют раствор до 25 мл.

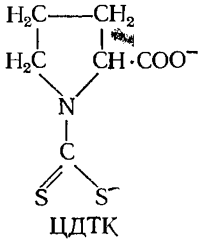
Примечание. Определению не мешают 100 000-кратный избыток W, 10 000-кратный избыток Mo, 1000-кратный избыток Ni и Cu.

Рений можно селективно экстрагировать из 9—10 н. HCl при помощи *8-меркаптохинолина* и определять непосредственным фотометрированием органической фазы [111а].

4.2.30. РТУТЬ

Для фотометрического определения ртути в основном используют серусодержащие хелатообразующие реагенты, которые в большинстве случаев в качестве второго донорного атома имеют азот. К реагентам этого типа относятся наиболее широко использующийся для определения ртути *дитизон*, а также *тиооксин* [1191], *тиокарбаминаты* и *тиокетон Михлера* [*4,4'-бис-(диметиламино)тиобензофенон*].

Среди *тиокарбаминатов* для экстракционно-фотометрического определения применяют *Na-ДЭДК (диэтилдитиокарбаминат натрия)* (определению мешают Cu, Tl и Bi) [840], а для *фотометрического титрования — α-карбокси-N,N-циклотетраметилендитиокарбаминат (ЦДТК)* [272]. В процессе титрования с этим реагентом образуются комплексы



ЦДТК

следующего состава: Hg(ЦДТК), Hg_3(ЦДТК)$_4$ и Hg(ЦДТК)$_2$. Комплекс Hg_3(ЦДТК)$_4$ интенсивнее поглощает свет при длинах волн >280 нм, чем два других комплекса, поэтому четкая индикация эквивалентной точки титрования в этой области измерений возможна без добавления специального индикатора. При измерении поглощения при 300—415 нм можно определить от 20 мкг до 20 мг Hg^{II} на 50 мл раствора. При определении до 3 мг Hg не мешают следующие соединения (мг): NaCl (2,9), $CaCl_2$ (1,4), $Al_2(SO_4)_3$ (1,4 при добавлении для маскирования Al винной или лимонной кислот), $FeCl_3$ (0,15 при использовании для маскирования Fe лимонной кислоты), $Pb(NO_3)_2$ (0,02), Al_2O_3 (0,16), $ZnSO_4$ (0,5) и SeO_2 (0,28).

Тиокетон Михлера [421, 738] образует с Hg^{2+} при pH=3,0 экстрагируемый изоамиловым спиртом комплекс состава 3:1. Фотометрирование экстракта при 550 нм позволяет определять ртуть до концентрации 2,5 мкг/мл. Большинство мешающих определению металлов можно маскировать при помощи ЭДТА, а серебро осадить в виде галогенида.

К группе серусодержащих реагентов на ртуть можно отнести также *диэтилдитиокарбаминат меди* [2138] и *меркупраль (тетраэтилтиурамидсульфидмедь)* [1116, 1398], которые разлагаются в присутствии Hg, что приводит к пропорциональному снижению интенсивности поглощения экстракта.

Реагенты, содержащие в качестве донорных атомов N и O, играют меньшую роль в аналитической химии ртути. Относительно часто используют *дифенилкарбазон* и продукт его окисления — *дифенилкарбазид*. Для фотометрического определения можно применять также *5-(4'-диметиламинобензилиден)роданин* (который в основном служит для определения Au и Ag) [991, 1538], *бензоилфенилгидроксиламин* ($\varepsilon=2693$ при 340 нм, pH=6,1—7,4) [492] и *кадион (п-нитробензолдиазоаминобензол-п-азобензол)* [403, 1116].

Дитизон (дифенилтиокарбазон) [974] образует со ртутью в кислых растворах оранжевый *первичный дитизонат* $Hg(HDz)_2$, а в нейтральных и щелочных растворах — фиолетовый *вторичный дитизонат* HgDz, который при снижении pH и повышении концентрации дитизона переходит в первичный дитизонат. Для фотометрического определения Hg почти исключительно используют оранжевый первичный дитизонат. Этот хелат образуется уже в 10 н. H_2SO_4 и очень медленно разрушается разбавленным раствором аммиака и 2 н. NaOH, однако быстро разрушается соляной кислотой ($\geqslant 1$ М).

Дитизонат ртути экстрагируется хлороформом или четыреххлористым углеродом. Экстракты чувствительны к освещению и изменяют окраску с оранжевой на коричневую через серую к зеленой; в темноте экстракты вновь медленно приобретают оранжевую окраску. При добавлении к экстракту уксусной кислоты или других растворимых в органических растворителях кислот, особенно трихлоруксусной, экстракты становятся устойчивыми к освещению, что имеет большое значение при определении ртути(II) [1774]. Избыток дитизона можно вымыть из экстракта промыванием разбавленным водным раствором аммиака [649].

Определению мешают анионы, образующие со ртутью недиссоциирующие или комплексные соединения, причем влияние этих анионов быстро возрастает при снижении pH раствора. Наиболее сильно даже в малых количествах мешают I^- и S^{2-}, а при pH<5 — также ион $S_2O_3^{2-}$. Экстракция дитизоната ртути затрудняется и в присутствии ионов Br^-, CN^- и SCN^-, если их концентрация превышает 0,01 н., Cl^- до концентрации 0,2 н., не мешает определению, если кислотность раствора не выше 1 н. по серной кислоте. При pH=1—2 Hg^{2+} еще количественно экстрагируется до достижения соотношения $Hg^{2+}:Cl^-=1:10^5$ [974].

Наиболее сильно мешают ионы Ag^+ и Cu^{2+}. Серебро до концентрации, в 10^4 раз превышающей концентрацию Hg, можно отделить осаждением в виде AgCl или AgBr; осадок можно отфильтровать или отцентрифугировать. Серебро можно также маскировать добавлением избытка роданид-ионов, однако нельзя использовать очень большой избыток роданидов.

Мешающее влияние меди можно устранить различными методами. В более кислых растворах (1 н. H_2SO_4) Cu реагирует с дитизоном значительно медленнее, чем Hg. Поэтому сначала можно отделить всю Hg и часть Cu от основной массы Cu экстракцией раствором дитизона. За-

тем из органической фазы реэкстрагируют ртуть 1%-ным водным раствором $KMnO_4$ [652, 974] или раствором 6 н. HCl [704], устанавливают pH раствора равным 2 (предварительно разрушив избыток $KMnO_4$ гидроксиламином) и вновь экстрагируют ртуть раствором дитизона. Небольшое количество Cu теперь уже не мешает определению Hg. Этот вариант использовался при *определении ртути в меди.* В растворах с pH>2 при помощи ЭДТА можно маскировать Cd, Pb, Zn и <1 мг Cu [704, 1054, 2279].

Из органической фазы, содержащей Hg^{2+} и Cu^{2+}, можно избирательно реэкстрагировать ртуть при помощи подкисленного раствора KBr [1213] или сернокислого раствора $Na_2S_2O_3$ [1098, 2376]. Из полученного таким образом водного раствора ртуть вновь экстрагируют раствором дитизона. Наоборот, при помощи 9 н. раствора аммиака из органической фазы реэкстрагируется только дитизонат меди [1157]. Особенно интересно, что система дитизонат меди(II) — дитизон имеет две *изобестические точки* при 480 и 573 нм [18]. Положение первой изобестической точки приблизительно совпадает с максимумом поглощения дитизоната ртути (λ=485 нм). При фотометрировании при этой длине волны можно определить до 5 мкг Hg на 50 мл 1 н. сернокислого раствора, содержащего до 3 мг Cu, если экстрагировать Hg при помощи 5 мл 0,001%-ного раствора дитизона в CCl_4. Закон Бера выполняется до концентрации ртути 10 мкг на 5 мл экстракта. Коэффициент поглощения дитизоната ртути составляет $6{,}65 \cdot 10^4$ при 480 нм и $<3 \cdot 10^3$ при 573 нм, а коэффициент поглощения свободного дитизона при этих длинах волн — $1{,}6 \cdot 10^4$ и $2{,}0 \cdot 10^4$ соответственно.

Определению ртути не мешают следующие ионы (мг): Fe^{III} (200), Co (1), Zn (500), Pt^{IV} (0,5), Cl^- (200), Br^- (0,5), I^- (0,005). Ошибка определения составляет не более ±2% в присутствии Ni (500 мг), Bi (0,1 мг) и Ag (0,1 мг). При определении в присутствии Ag раствор должен содержать ~20 мг KCl. Метод использовался для определения ртути в речной воде, причем органические вещества предварительно разрушались при помощи $KMnO_4$.

Определению Hg с дитизоном мешают Pd^{II} и Au^{III}. Палладий можно предварительно отделить экстракцией хлороформом в виде диметилглиоксимата, а золото — селективным восстановлением. При pH<0 экстракции ртути не мешают Bi, In, Zn, Cd, Co, Ni, Pb и Tl.

Определение Hg с дитизоном [705, 1116]

Количество: 2,5—50 мкг или 1—20 мкг Hg.
Область кислотности: 0,5—1 н. H_2SO_4.
λ=485 нм, $\varepsilon = 6{,}8 \cdot 10^4$.

Реактивы. *Дитизон,* 0,02%-ный раствор в CCl_4. 0,02 г дитизона (ч. д. а.) растворяют в 100 мл CCl_4 и реэкстрагируют раствором аммиака (1 мл 10%-ного раствора NH_3 в 200 мл воды) четыре раза порциями по 50 мл. Полученные водные растворы объединяют, фильтруют через бумажный фильтр, добавляют к раствору 100 мл CCl_4 и экстрагируют дитизон сразу же после добавления 1 мл 25%-ной HCl. Органическую фазу промывают три раза водой порциями по 50 мл и снова фильтруют. Этот раствор устойчив в течение ~4 недель. Для анализа используют 0,001%-ный раствор дитизона, который готовят из 0,02%-ного раствора непосредственно перед использованием.
Аммиачная вода. 1 мл 25%-ного раствора NH_3 (ч. д. а.) разбавляют водой до 1 л.
Четыреххлористый углерод. При работе с дитизоном чистота CCl_4 должна отвечать особенно высоким требованиям.

а) Определение по окраске дитизоната ртути. Из 20 мл раствора пробы (0,5—1 н. по серной кислоте), содержащего 1—20 мкг Hg^{II}, ртуть экстрагируют два раза раствором дитизона порциями по 10 мл. Последний экстракт должен оставаться зеленым. Экстракты объединяют и для удаления меди и избытка реагента промывают три раза аммиачной водой порциями по 10 мл. Затем экстракт для десенсибилизации пере-

мешивают с 10 мл 2 н. уксусной кислоты и измеряют поглощение при 485 нм, используя CCl_4 в качестве раствора сравнения. Определению ртути не мешают миллиграммовые количества Cl^-, CN^-, SCN^-, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Sn, Tl и Zn. Мешают определению I^-, S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, Ag, Au, Pd и Pt.

б) Определение по смешанной окраске. К 20 мл раствора анализируемой пробы (0,5—1 н. по серной кислоте), содержащей 0,8—15 мкг Hg^{II}, добавляют 5 мл 6 н. уксусной кислоты и 5 мл раствора дитизона. Смесь энергично перемешивают 10—20 с, добавляют еще 5 мл CCl_4, вновь перемешивают и после расслаивания часть органической фазы отделяют непосредственно в кювету. Поглощение измеряют при 485 нм или, если анализируемая проба содержала медь, при 480 нм, используя разбавленный раствор дитизона в качестве раствора сравнения. Необходимо, чтобы реагенты, применявшиеся для предварительной обработки пробы, не содержали ртути. В противном случае в качестве раствора сравнения используют контрольный раствор пробы.

Дифенилкарбазид и *дифенилкарбазон* образуют с Hg^{2+} интенсивно окрашенные соединения, которые раньше довольно часто использовали для фотометрического определения ртути [1201, 1384]. Интенсивность окраски сильно зависит от pH раствора; даже в оптимальной области (3,5—4,5) pH растворов должно сохраняться постоянным с точностью до ±0,3 единицы pH. Ртуть в концентрации 0,5—5 мкг/мл можно определить с ошибкой ±3%. Закон Ламберта—Бера, однако, не выполняется. Определению мешают многие ионы: Cl^- уже в концентрации 3,5 мкг/мл делает невозможным определение ртути. Нейтральные соли (нитраты и сульфаты K, Na и NH_4^+) в концентрации 200—400 мкг/мл приводят к флокуляции осадка хелата. Кроме этого, определению мешают Zn, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Ag, Au, CN^-, Br^-, I^-. Особенно сильно мешает Cr^{VI}, который образует с реагентом интенсивно окрашенное соединение.

4.2.31. СВИНЕЦ

Свинец от большинства элементов удается селективно отделить при помощи экстракции хлороформом или четыреххлористым углеродом бесцветного *диэтилдитиокарбаматного комплекса.* Из тартратных и цианидных растворов при pH>10 или и цитратных, и цианидных растворов при pH>8 кроме свинца экстрагируются только Bi, Cd и Tl [269, 1802, 2156, 2389]. После удаления избытка реагента свинец можно косвенным методом определить в органической фазе, используя обменную реакцию с раствором меди. Менее устойчивый бесцветный комплекс свинца с диэтилдитиокарбаминатом при встряхивании с раствором сульфата меди количественно переходит в коричневый хелат меди [1065, 1936, 2156].

Высокоселективный *реагент на свинец — дифенилтиокарбазон (дитизон).* В присутствии цианида хлороформом или четыреххлористым углеродом экстрагируются лишь дитизонаты Pb, Bi, Tl и In [974]. Если проводить экстракцию при pH>10, то индий остается в водной фазе. Экстрагируя дитизонат свинца хлороформом при pH≈7,5 [651, 1773] или четыреххлористым углеродом при pH=6,0—6,4 [444] в присутствии цитрата или тартрата, можно отделить свинец от небольшого количества таллия. Одновременное отделение свинца от таллия и индия этим методом не удается. Поэтому большое количество таллия целесообразнее перед экстракцией свинца отделить экстракцией эфиром в виде $TlCl_3$; при этом частично экстрагируется индий. Сильно мешающий определению висмут можно отделить несколькими методами. В присутствии небольшого количества висмута при pH>7 можно сначала экстрагировать дитизонаты Pb и Bi; таллий остается в водной фазе. Затем можно реэкстрагировать висмут щелочным раствором, содержащим KCN (pH>11), [648, 2189, 2361, 2377] или свинец из раствора CCl_4 разбавленной азотной кислотой (pH=2,3—2,5) [951, 953, 1156], а из раствора

$CHCl_3$ — фталатным буферным раствором с pH=3,4 [103, 444, 1359]. Необходимо точно соблюдать методику. Если количество висмута значительно превышает количество свинца, то использование этого метода приводит к частичной потере свинца [445]. Другая возможность состоит в предварительной экстракции висмута из слабокислого раствора с pH=2—3,5 0,02%-ным раствором дитизона, затем свинец экстрагируют при более высоком значении pH в присутствии KCN [104, 445, 457, 925, 935, 1355, 1504, 2372].

После отделения мешающих элементов можно определить концентрацию хелата свинца в органической фазе непосредственно по смешанной окраске или после предварительного отделения избытка интенсивно окрашенного дитизона по методу «одноцветной окраски». Избыток реагента можно отделить из органической фазы промыванием экстракта водным цианидным раствором с pH=11 [651, 1355]. Однако, чтобы избежать потерь свинца, следует строго соблюдать условия работы. Эта опасность отсутствует при непосредственном определении свинца без отделения избытка дитизона, но в этом случае необходимо тщательно поддерживать постоянными pH водного раствора и концентрацию реагента.

В присутствии тартрат- и цитрат-ионов свинец экстрагируется полностью лишь при pH>9. После добавления цианида и тартрата (цитрата) растворы нейтрализуют аммиаком в присутствии тимолового синего (pH перехода окраски ~9,6) [651, 1355, 1359]. При использовании других методов, например нейтрализации в присутствии фенолового красного (pH=8,2) [935, 953], результаты часто бывают заниженными.

Определение Pb с дитизоном [103, 953]

1. Отделение свинца

Реактивы. *Дитизон,* 0,003%-ный раствор в хлороформе.
Цитрат аммония, 50%-ный водный раствор.
Цианид калия, 10%-ный водный раствор.
Хлорид гидроксиламина, 20%-ный водный раствор.
Азотная кислота, 0,03%-ный раствор (pH=2,4).

К приблизительно 20 мл кислого раствора пробы в делительной воронке на 100 мл добавляют 15 мл цитрата аммония, 1 мл хлорида гидроксиламина и нейтрализуют раствором аммиака в присутствии тимолового синего. После добавления 5 мл цианида калия устанавливают pH=9,0—9,5 и несколько раз экстрагируют свинец раствором дитизона порциями по 5 мл до тех пор, пока экстракт не будет иметь чистый зеленый цвет реагента. 5 мл раствора дитизона извлекают ~40 мкг свинца. Из объединенных экстрактов свинец реэкстрагируют 0,03%-ной азотной кислотой двумя порциями по 15 и 10 мл. Органическую фазу отбрасывают. Водные фазы объединяют, промывают 5 мл хлороформа и используют для дальнейшего определения свинца.

2. Определение свинца по методу «одноцветной окраски» [651, 1355].
Количество: 4—75 мкг Pb.
pH определения: 9,0—10,5.
λ=520 нм, ε=72 900 [2319].

Реактивы. *Дитизон,* 0,006%-ный раствор в CCl_4.
Хлорид гидроксиламина, насыщенный водный раствор.
Цианид калия, 10%-ный раствор.
Цитрат аммония, 50%-ный раствор.
Промывной раствор, 0,5%-ный раствор KCN с pH=11,0 (не выше).

Предварительное отделение свинца (см. выше) необходимо только в присутствии Bi, In, Tl и очень больших количеств других сопутствующих элементов.
К приблизительно 20 мл слабокислого раствора пробы прибавляют цитрат аммония для предотвращения образования гидроокисей и нейтрализуют аммиаком по тимоловому синему. Затем для маскирования других элементов добавляют 5 мл цианида калия и 1 мл хлорида гидроксиламина. В присутствии Fe^{3+} и Cu^{2+} необходимо непродолжительное нагревание раствора. Из полученного таким образом раствора свинец экстрагируют раствором дитизона порциями по 5 мл до тех пор, пока экстракт не будет окрашиваться в красный цвет. Органические экстракты промывают сначала промывным раствором двумя порциями по 5 мл и два раза водой порциями по 10 мл, затем переносят в мерную колбу на 25 мл, доводят до метки четыреххлористым углеродом и измеряют поглощение при 520 нм относительно CCl_4.

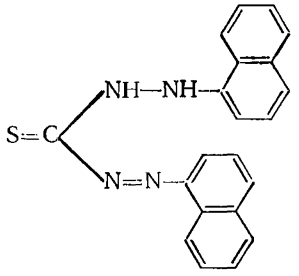
3. Определение свинца по методу «смешанной окраски» [103, 104, 445].
Количество: 0,5—100 мкг Pb.
pH определения: ~9,5.

Реактивы. *Дитизон,* 0,0020%-ный, 0,0010%-ный и 0,0005%-ный растворы в $CHCl_3$. *Аммиачно-цианидный раствор.* 20 г KCN и 150 мл концентрированного раствора аммиака (d=0,90) разбавляют водой до 1000 мл.

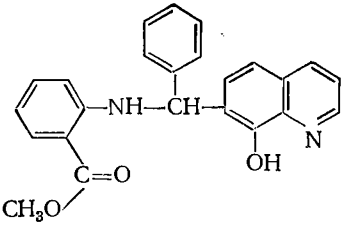
(Предварительную подготовку раствора см. выше, п. 2.) 25 мл слабокислого раствора пробы (pH≈2,4) смешивают с 5 мл аммиачно-цианидного раствора в делительной воронке на 100 мл и в зависимости от содержания свинца перемешивают 1 мин с соответствующим раствором дитизона. При содержании свинца 0,5—8 мкг на 10 мл применяют 0,0005%-ный раствор, при 2,5—50 мкг на 25 мл — 0,0010%-ный и при 5—100 мкг на 25 мл — 0,0020%-ный раствор дитизона. После разделения фаз экстракт фотометрируют в зависимости от концентрации свинца в 5-, 2- и 1-сантиметровой кювете относительно раствора дитизона соответствующей концентрации.

Описаны многочисленные варианты этих методов для анализа различных технических и минеральных продуктов, а также для анализа биологических и других органических материалов [974, 1116], однако почти все эти варианты различаются лишь способом подготовки пробы.

Ди-β-нафтилтиокарбазон отличается от дитизона несколько большей чувствительностью (ε=80 000; $\lambda_{макс}$=550 нм) [536], однако селективность реагентов одинакова.



ди-β-нафтилтиокарбазон



КМАБ-оксин

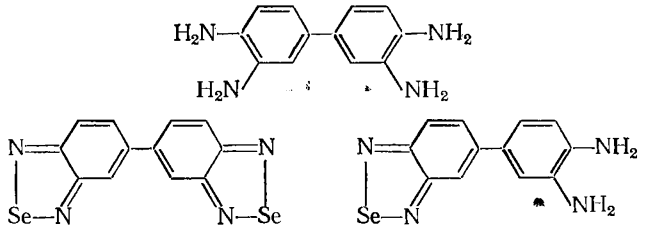
Экстракция свинца раствором 7-[α-(о-карбометоксианилино)бензил]-8-оксихинолина (КМАБ-оксина) [2236] в хлороформе довольно специфична, если ее проводить в присутствии цитрата и цианида при pH=11,5. Специфичность реакции обусловлена стерическими препятствиями при взаимодействии реагента с трех- и вышезаряженными катионами, создаваемыми заместителем в положение 7 оксина. С этими катионами КМАБ-оксин не взаимодействует или взаимодействует очень медленно. Все другие двухвалентные металлы можно маскировать, как Mg (см. разд. 4.2.20), или эти элементы экстрагируются при более высоком pH (см. примечание на стр. 66).

Если мешающие элементы отсутствуют, то свинец можно непосредственно определить в водном растворе с *о-оксиазо-* и *окситрифенилметановыми красителями,* с которыми свинец образует интенсивно окрашенные растворимые в воде комплексы. Эти хелатообразующие реагенты малоселективны, но в сочетании с описанными выше методами отделения свинца экстракцией раствором дитизона в $CHCl_3$ для его определения в водной фазе используют при pH=5,6 *ксиленоловый оранжевый* (ε=13 800; $\lambda_{макс}$=572 нм) [814] и при pH=10 *4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР)* (ε=40 000; $\lambda_{макс}$=520 нм) [486, 1669].

4.2.32. СЕЛЕН

Селен можно определить с очень высокой чувствительностью при помощи *ароматических о-диаминов.* Наиболее исследованный и чаще всего использующийся реагент — *3,3'-диаминобензидин,* который с селе-

ном (IV) в кислых, нейтральных и щелочных растворах образует интенсивно окрашенное (желтое) экстрагирующееся толуолом соединение [122, 407, 926, 930, 972, 1067, 1245, 2428]. Ранее предполагалось, что при комплексообразовании образуется *дипиазоселенол* с участием обеих пар *о*-аминогрупп [407, 926, 930]. Однако более поздние исследования показали, что в условиях фотометрического определения селена образуется *монопиазоселенол* [1593].



Определение можно выполнить как прямым фотометрированием образовавшегося соединения в водной фазе ($\lambda_{макс}=347$—349 нм; $\varepsilon=28\,700$) [407, 930], так и фотометрированием экстракта после экстракции толуолом ($\lambda_{макс_1}=340$ нм; $\varepsilon_{340}=20\,000$; $\lambda_{макс_2}=420$ нм; $\varepsilon_{420}=19\,900$) [407, 972, 1067, 1245, 2428].

Теллур (TeO_3^{2-}) вообще не взаимодействует с этим реагентом. Напротив, ионы SO_3^{2-} обесцвечивают пиазоселенол и должны отсутствовать в растворе [930]. Определению мешают также Fe^{III}, Cu^{II}, V^{V} и все окислители. До 0,1 г Fe и Cu можно маскировать при помощи ЭДТА. Мешающее влияние собственной окраски ионов Cr^{III}, Ni, Co, Ti, MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} можно устранить экстракцией соединения селена из раствора, содержащего ЭДТА [407]. Наиболее эффективным методом отделения селена от больших количеств Fe, Cu, V и S является *отгонка селена в виде* $SeBr_4$ из растворов в HBr, содержащих Br_2 [1797], причем можно использовать H_2SO_4 [687, 1368] или смесь H_2SO_4 и $HClO_4$ [849, 1067]. Вместе с селеном отгоняются As, Ge и Sb, однако эти элементы не мешают последующему определению селена. Оптимальными условиями образования хелата селена является раствор муравьиной кислоты с pH=2—3, в то время как толуолом соединение экстрагируется только из растворов с pH=5—10; экстракция, как правило, проводится из растворов с pH=6—7. Реакция сильно зависит от температуры, а образующийся хелат чувствителен к освещению. Лучшие результаты получают, если реакционную смесь нагревают определенное время на кипящей водяной бане [479, 975] и раствор до фотометрирования сохраняют в темноте. Рекомендуется использовать посуду из коричневого стекла. Элементарный селен перед определением окисляют до селената (IV) в смеси концентрированной соляной кислоты и 0,3%-ной перекиси водорода (1 : 1) [975].

Определение Se с 3,3′-диаминобензидином [407, 479]

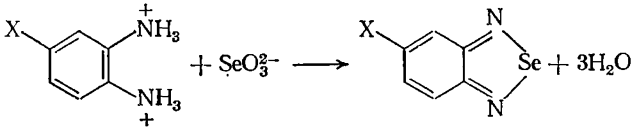
Количество: 5—100 мкг Se.
pH определения: 2—3 (при образовании соединения), 5—10 (при экстракции).
$\lambda=420$ нм, $\varepsilon=9950$.

Реактивы. *Диаминобензидин*, 0,5%-ный водный раствор хлорида диаминобензидина в воде. Раствор даже при хранении в холодильнике устойчив только в течение 2 дней.
Муравьиная кислота, 90%-ная.
Хлорид гидроксиламина, 40%-ный водный раствор.
ЭДТА, динатриевая соль, 0,2 М водный раствор.
Толуол, ч. д. а.

К слабокислому раствору пробы добавляют 2 мл муравьиной кислоты, раствора NaOH до pH=2—3 и разбавляют водой до 50 мл. Для разрушения окислителей добавляют 5 мл раствора хлорида гидроксиламина и маскируют сопровождающие ионы, добавляя 5 мл раствора ЭДТА. Если необходимо, корректируют pH раствора при помощи раствора NaOH или муравьиной кислоты, добавляют 2,0 мл раствора реагента и, избегая прямого освещения, нагревают на водяной бане при 50 °С в течение 20 мин. Затем приливают концентрированного раствора аммиака до достижения pH=7,0—7,5, раствор переносят в делительную воронку на 150 мл небольшим количеством воды и экстрагируют селен точно 10 мл толуола, перемешивая фазы 11 мин. Органическую фазу центрифугируют и измеряют поглощение при 420 нм относительно контрольного экстракта.

Этот метод при тщательном контроле условий определения дает хорошие результаты и только в редких случаях требует предварительного отделения селена. Метод использовался для определения селена в растительных и биологических материалах [280, 479, 849, 1067, 1532, 2065], различных сплавах [406, 1245], теллуре высокой чистоты [1416, 2281] и хлориде серебра [1822].

Единственный недостаток метода определения селена с диаминобензидином — чувствительность к освещению, причем в результате действия света образуются окрашенные продукты разложения. С точки зрения применимости для определения селена были систематически исследованы замещенные *о-фенилендиамины* и *о-нафтиламины*. *о-Фенилендиамин* и *его 4-замещенные производные* взаимодействуют в кислых растворах с образованием бензоселендиазолов, которые экстрагируются толуолом. Определению мешают Fe^{III} и Mo^{IV}, однако эти металлы можно маскировать ЭДТА. При использовании *4-хлор-* и *4-нитропроизводных* определению мешает также ванадий, влияние которого не удается устранить маскированием [2142].



$X = H,\ CH_3,\ Cl,\ NO_2$

Селенолы, как показал Луззати [1263] при помощи рентгенографических исследований, содержат двухвалентный селен. В табл. 28 суммированы некоторые оптические свойства *соединений селена с 4-замещенными о-фенилендиаминами* [2142].

Таблица 28

Оптические данные 4-замещенных бензолселендиазолов

X	$\lambda_{макс}$, нм	ε, л/(моль·см)
H	335	17 750
CH_3	337	17 900
Cl	341	18 400
NO_2	350	15 460

Однако эти диамины обладают также определенной чувствительностью к кислороду.

о-Нафтиламин, относящийся к *пери*-соединениям, взаимодействует с селеном, в то время как 1,8-диаминонафталин не взаимодействует совсем. 1,2-Диаминонафталин образует с селеном (IV) плохо растворимое соединение, которое можно использовать для аналитических целей.

2,3-Диаминонафталин в нейтральных и еще лучше в кислых водных растворах образует селенол, экстрагирующийся толуолом, и пригодный для фотометрического определения селена ($\lambda_{макс}=377$ нм; $\varepsilon=23\,800$) [1233, 1404]. Преимущество реагента состоит в том, что в водных растворах он почти не окисляется кислородом воздуха и окислителями. В присутствии ЭДТА, фторидов и оксалатов определению селена мешают только большое количество меди и окислители [1233].

Определение Se с 2,3-диаминонафталином [1233]

Количество: 1—20 мкг Se на 5 мл толуола.
pH определения: 1,5—2,5.
$\lambda=377$ нм, $\varepsilon=23\,800$.

Реактивы. *2,3-Диаминонафталин,* 0,1%-ный раствор в 0,1 н. HCl.
ЭДТА, 0,1 М водный раствор.
Фторид натрия, 0,1 М водный раствор.
Оксалат натрия, 0,1 М водный раствор.

К приблизительно 20 мл кислого или нейтрального раствора пробы, содержащего селен в виде селена(IV), добавляют 5 мл ЭДТА, 1 мл фторида натрия, 1 мл оксалата натрия и устанавливают pH раствора ~2,0. Затем добавляют 5 мл 2,3-диаминонафталина и раствор оставляют стоять на 2 ч для полного развития окраски. После этого смесь, используя небольшое количество воды, переносят в делительную колбу на 100 мл и экстрагируют селен, используя точно 5 мл толуола и перемешивая фазы 1 мин. Органическую фазу отделяют, центрифугируют и измеряют поглощение при 377 нм относительно контрольного экстракта.

Помимо высокоселективных *о*-диаминов для определения селена можно использовать *серусодержащие органические реагенты.* Например, селен образует с *диэтилдитиокарбаминатом* устойчивый комплекс, который экстрагируется хлороформом или четыреххлористым углеродом при pH=4—6,2. Если для отделения мешающих определению элементов экстрагировать селен из растворов с pH=5,5—6,0, содержащих винную кислоту, то вместе с селеном экстрагируются только As, Sn и V. Даже если эти элементы отсутствуют, органическую фазу нельзя непосредственно использовать для определения селена, так как спектр поглощения хелата селена почти не отличается от спектра поглощения реагента. Однако этот реагент удобен для отделения селена, особенно от теллура [264, 265].

Дифенилтиокарбазон (дитизон) образует с селеном красный комплекс ($\lambda_{макс}=420$ нм; $\varepsilon_{420}=70\,000$), который экстрагируется из 6 н. соляной кислоты четыреххлористым углеродом [1269, 1937]. Определению мешают Fe^{III}, галогены, нитрит-ион, MnO_4^- и другие окислители, разрушающие дитизон. Из элементов, также экстрагирующихся из кислых растворов, Te, Ag и Bi не мешают определению, если их содержание не более чем в 10 раз превышает содержание селена. Cu и Hg следует предварительно отделить экстракцией раствором дитизона в CCl_4 из слабокислых или нейтральных растворов (pH>2).

Селен(IV) в слабокислых растворах (pH=1—3) образует с *2-меркаптобензимидазолом* комплекс состава 1:4, который можно экстрагировать смесью *н*-бутанол — хлороформ (1:5) и определять фотометрическим методом в органической фазе ($\lambda_{макс}=330$ нм; $\varepsilon_{330}=10\,500$) [349, 354]. Определению селена мешают Bi, Cu и особенно сильно Te. В присутствии Hg, Ag, Au, Cd и Pb следует использовать значительный избыток реагента, так как эти элементы также образуют комплексные соединения с 2-меркаптобензимидазолом.

Для определения селена в отсутствие Te, Cu и Fe можно использовать *висмутиол II.* Этот реагент в растворах соляной или серной кислот (>2 н.) образует с селеном(IV) комплекс состава 1:4, который экс-

трагируется четыреххлористым углеродом и может использоваться для прямого фотометрического определения селена ($\lambda_{макс}=330$ нм); однако при использовании стеклянных кювет измерение лучше проводить на краю полосы поглощения при ~ 410 нм ($\varepsilon_{410}=10\,580$) [2066, 2418].

4.2.33. СЕРЕБРО

Для фотометрического определения серебра пригодны хелатообразующие реагенты с донорными атомами S, N и O. Некоторые реагенты образуют в водных растворах устойчивые *коллоидные растворы (роданин, дитиол)*, или *истинные растворы (меркупраль, пиррогаллоловый красный)*. Другие реагенты образуют хелаты, которые можно экстрагировать органическими растворителями и использовать для фотометрического определения в органической фазе *(дитизон, ДЭДК)*. Все эти хелаты содержат одновалентное серебро.

Азотсодержащие хелатообразующие реагенты *(пиридиндикарбоновая кислота, дипиридил)* могут образовывать устойчивые хелаты с Ag^{II}. При окислении Ag^{I} персульфатом в присутствии этих хелатообразующих реагентов стабилизуется высшее валентное состояние. Это позволяет определять серебро хотя и с низкой чувствительностью, но с высокой селективностью.

Пирогаллоловый красный образует с Ag^+ в нейтральных водных растворах (оптимальное pH образования 7—7,5) желтый хелат состава 1 : 2 $[Ag_2(C_{19}H_8O_8S)]^{2-}$ [484] с максимумом поглощения при 400 нм. Закон Ламберта—Бера выполняется вплоть до концентрации серебра 0,85 мкг/ мл. Окраска устойчива в течение 24 ч. Однако в этих же условиях реагент образует окрашенные комплексы с большим числом других металлов (Hg, Cu, Al, Zn, Pb, Mg, Ca, Ba). Эти металлы можно маскировать при помощи ЭДТА, однако при избытке ЭДТА хелат Ag^+ также образуется неполностью. Поэтому необходимое для маскирования количество ЭДТА следует предварительно оценить титриметрически (при pH=4—6 в случае Hg, Pb, Zn, Cu, Al и при pH$\approx$10 в присутствии KCN в случае щелочноземельных металлов).

Удобно также предварительное отделение серебра *экстракцией метилизобутилкетоном соединения серебра с салицилатом ди-н-бутиламмония в присутствии антранилдиуксусной кислоты* в качестве вспомогательного реагента. Возможно фотометрическое определение 10—100 мкг/мл Ag ($\lambda=390$ нм). Определению мешает Hg^{II}, влияние которой можно устранить добавлением ЭДТА (необходимое количество ЭДТА следует определить предварительным титрованием раствора). Определению не мешают следующие металлы (в количестве, не превышающем 10-кратный избыток): Mg, Ca, Zn, Pb, Al, Cu, Ni, Co, Mn, Fe и Bi. Из анионов определению мешают только галогениды [485].

Несколько менее чувствительный реагент — *бромпирогаллоловый красный,* свойства которого близки свойствам салициловой кислоты. Менее удобны для фотометрического определения Ag солохромовый черный Т, *о*-крезолфталеинкомплексон, пиридилазонафтол (ПАН), пиридилазорезорцин (ПАР), пирокатехиновый фиолетовый и глицинтимоловый синий [484]. *п-Диэтиламинобензилиденроданин* образует с ионами Ag^+ красный осадок, который можно стабилизировать в виде коллоидного раствора и который пригоден для определения серебра в кислых растворах. Соединение содержит Ag и реагент в соотношении 1 : 1. Произведение растворимости соединения в 20%-ном этанольном растворе с ионной силой 0,05 составляет $8\cdot10^{-19}$ [1845]. Аналогично ведет себя *диметиламинобензилденроданин.* Окраска в растворе, содержащем сахарозу и ацетон, развивается в течение 30 мин и остается постоянной в

течение часа. Окраска коллоида более интенсивна в растворах, содержащих нитрат-ион. Метод позволяет определять 1,5—20 мкг Ag при фотометрировании при 470 нм [387]. Аналогичные реакции с роданинами характерны для Au, Hg и Pd. До 5 мкг палладия можно маскировать при помощи диметилглиоксима; 100 мкг Hg^{II} и 1 мг Te не мешают определению. Поэтому осаждение серебра с использованием теллура в качестве носителя можно использовать для его концентрирования и отделения от элементов, мешающих определению с роданином [1845]. Фотометрическое определение реагента по его поглощению при 460 нм после растворения отфильтрованного осадка комплекса серебра с роданином в этаноле можно использовать для *косвенного определения серебра* [1794].

5-(2,6-Диметил-4-пиранилиден)роданин образует с серебром устойчивый комплекс состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 330 нм. Преимущество этого реагента по сравнению с обычными роданинами состоит в его более высокой растворимости. Поглощение комплекса подчиняется закону Ламберта—Бера. Определению серебра мешают только Hg^{II} и Fe^{III}. Ошибка составляет ~2%. При определении к раствору, содержащему 5—40 мкг/мл Ag, добавляют раствор реагента, буферный раствор с pH=1,73 и измеряют поглощение раствора при 330 нм [1537].

Ag^{I} в присутствии пиридина, 1,10-фенантролина, пиридин-2-карбоновой кислоты и других подобных соединений относительно легко окисляется до Ag^{II}. Образующиеся при этом желтые или оранжевые комплексы в значительной степени поглощают лишь в ультрафиолетовой области спектра, а при измерениях в этой области спектра сильно мешает поглощение других веществ (стр. 261). Напротив, оливкового цвета хелат Ag^{II} с *пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой* обладает максимумами поглощения при 572 и 920 нм и был использован для фотометрического определения 2—250 мкг/мл Ag [858]. Однако соответствующие коэффициенты поглощения относительно низки: $\varepsilon_{572}=841$ и $\varepsilon_{920}=809$. При длине волны меньше 500 нм коэффициент поглощения резко возрастает, например $\varepsilon_{366}=4600$ (Hg-лампа).

Хелат состава Ag : R = 1 : 2 образуется при окислении Ag^{+} при помощи $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты в ацетатном буферном растворе (оптимальный pH раствора 2,5—4,0). В более кислом растворе, а также при pH>7 комплекс не образуется.

В присутствии значительного избытка окислителя комплекс образуется при комнатной температуре за 1 ч, а при температуре 35—45 °C — за 10—15 мин. Кипячение раствора, напротив, приводит к заниженным, иногда невоспроизводимым результатам. Для образования комплекса достаточно 2—3-кратного избытка реагента.

Аналогично окислением Ag^{+} персульфатом в присутствии *α,α′-дипиридила* могут быть получены красно-коричневые хелаты Ag^{II} (R : Ag = =2 : 1). Комплекс образуется при оптимальном pH раствора 3—5 и при 50 °C за 10 мин. При измерении в максимуме поглощения (при 450 нм) можно определить 2—20 мкг/мл Ag [722]. Образующийся в таких же условиях коричневый комплекс Ag^{II} с *терпиридином* (R : Ag=2 : 1; $\lambda_{макс}=465$ нм) может быть использован для фотометрического определения Ag в концентрации 0,5—30 мкг/мл [722].

Определение Ag с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой [858]

Количество: 2—250 мкг/мл Ag.
pH определения: 3.
$\lambda=920$ нм, $\varepsilon=809$; $\lambda=572$ нм, $\varepsilon=841$; $\lambda=366$ нм, $\varepsilon=4600$.

Реактивы. *Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота,* 5%-ный раствор нейтрализуют раствором NaOH.
$(NH_4)_2S_2O_8$, 10%-ный раствор.

Ацетатный буферный раствор, pH=3, 3 г ацетата натрия и 118 мл уксусной кислоты растворят в 1 л воды.

К приблизительно нейтральному раствору пробы добавляют 10 мл буферного раствора, 5 мл реагента и 10 мл персульфата аммония. Раствор нагревают на водяной бане при 35—40 °С приблизительно 15 мин и после охлаждения разбавляют до 100 мл. Окраска постоянна в течение по крайней мере 60 ч. В зависимости от концентрации Ag, а также от природы и концентрации сопровождающих элементов поглощение раствора измеряют при 920, 572 или 366 нм.

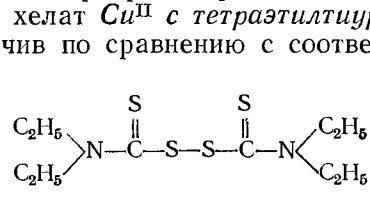
Определению мешают галогениды; в присутствии Tl образование хелата серебра замедляется. Мешающее влияние ионов максимально при измерении при 366 нм и минимально при измерении при 920 нм. Ртуть в концентрации меньше 200 мкг/мл не мешает определению, что является большим преимуществом этого метода по сравнению с другими. Сильно мешают Ni и Co, причем Ni сильнее мешает при измерении при 572 нм, а Co — при 920 нм. При измерении при 920 нм серебро в концентрации 50 мкг/мл можно определить с ошибкой <1% в присутствии следующих ионов (мкг/мл): Ni (5), Zn (200), Cd (200), Hg (200), Pb (100), Tl (200), Bi (25). Co в концентрации 25 мкг/мл приводит к ошибке +2,4%. При концентрации реагента 5 мкг/мл определению не мешает до 200 мкг/мл Bi.

Определение серебра с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой может быть выполнено методом дифференциальной спектрофотометрии [1678].

С диэтилдитиокарбаминатом натрия серебро образует в водном растворе комплекс состава 1 : 1, который полностью экстрагируется хлороформом при pH=4—11. Экстракт для прямого фотометрического определения серебра малопригоден. Однако экстракцию диэтилдитиокарбамината серебра можно использовать для отделения серебра [265].

Комплекс серебра с *3,4-димеркаптотолуолом* не растворяется в воде. Коллоидный осадок можно стабилизовать добавлением поверхностноактивных веществ (сульфонатов жирных кислот). Добавление тиогликолевой кислоты повышает интенсивность окраски коллоидного раствора приблизительно на 65% (стр. 28). Фотометрическое измерение при 416 нм позволяет определять серебро в концентрации 4—40 мкг/мл с ошибкой ±6%. Закон Ламберта—Бера выполняется не строго, но определение содержания серебра возможно по калибровочной кривой. Катионы других металлов, для которых характерно высокое сродство к сере, особенно Hg, Pb, Sn и As, сильно мешают определению, так что необходимо предварительное отделение серебра. Этот реагент использовали при определении серебра в органических материалах [560].

Желто-коричневый хелат Cu^{II} *с тетраэтилтиурамдисульфидом (меркупраль)* менее устойчив по сравнению с соответствующими хелатами



Ag и Hg^{II}. Поэтому эти ионы обесцвечивают комплекс меди, что может быть использовано для определения Ag и Hg [1400]. Обменная реакция в сернокислом растворе в случае Ag^+ заканчивается за 1 мин. В качестве реагента используют раствор хелата меди (меркупраля) в бензоле, который перемешивается с водным раствором анализируемой пробы. Органическую фазу фотометрируют при 445 нм. Метод позволяет в зависимости от концентрации меркупраля определять 20—160 мкг Ag на 25 мл раствора.

Определению не мешают до 200 мг Fe^{III} и до 10 мг следующих металлов: Al, As, Sn, Ca, Mg, Zn, Ti, W, Pb, Mn, Mo, Tl, Ni, Ba, Cr^{III}, V и Th, а также до 1 мг — Co, Cd, Sb^{III} и Bi. Не мешает также до 5 мг Cu^{II}, что является большим преимуществом этого реагента по сравнению с дитизоновым. Hg^{II}, а также Cl^- сильно мешают определению и должны быть предварительно отделены. Меркупраль использовали для определения серебра в рудах [1399] и чистом золоте [6].

Дитизон (H_2Dz) образует с Ag^+ желто-золотой *первичный дитизонат* AgHDz, а также красно-фиолетовый *вторичный дитизонат* Ag_2Dz [974].

Использующийся для определения серебра первичный дитизонат количественно образуется уже в 8 н. серной кислоте и полностью экстрагируется четыреххлористым углеродом из растворов с кислотностью от 4 н. H_2SO_4 до pH $\approx$ 7. Вторичный дитизонат серебра Ag_2Dz нерастворим ни в воде, ни в обычных органических растворителях и не имеет никакого значения для определения серебра. Этот комплекс образуется в щелочных растворах в присутствии избытка ионов Ag^+ и может быть переведен в первичный дитизонат подкислением раствора.

AgHDz в органическом растворителе лишь медленно разрушается разбавленным щелочным раствором, так что встряхиванием с разбавленным раствором аммиака дитизонат серебра можно отделить от избытка дитизона. Поэтому при определении серебра можно использовать метод «одноцветной окраски», т. е. фотометрировать раствор желтого хелата по отношению к чистому растворителю.

Наиболее интенсивный максимум поглощения раствора AgHDz в CCl_4 расположен при 462 нм — в самой коротковолновой области по сравнению с остальными использующимися для анализа первичными дитизонатами [974]. Коэффициент поглощения равен 30 500. В еще более коротковолновой области расположены максимумы поглощения при 365 нм (ε=2800) и при 273 нм (ε=17 000), которые, однако, не имеют значения для фотометрии.

Определению серебра с дитизоном в 1 н. HNO_3 не мешает 10^5-кратный избыток Bi и более чем 10^7-кратный избыток Pb. При экстракции серебра из растворов 2—5 н. H_2SO_4 определению не мешают 10^5—10^6-кратный избыток In, Zn, Cd, Co, Ni и Tl. Сильно мешают Hg, Pd, Au и Cu. Большие количества Hg можно предварительно удалить прокаливанием, Pd — экстракцией при помощи диметилглиоксима и Au — пробирным методом. В присутствии небольшого количества $Hg(HDz)_2$ можно селективно разложить Ag(HDz) встряхиванием экстракта с роданидом. В этом случае или фотометрируют дитизон, или после разложения роданида вновь экстрагируют Ag^+ из водной фазы в виде дитизоната. В присутствии $Pd(HDz)_2$ его концентрацию определяют в экстракте при 640 нм и учитывают при определении серебра при 462 нм (стр. 266).

Cu, Bi и Pb до концентрации, в 10 раз превышающей концентрацию серебра, можно маскировать ЭДТА при pH=4,7 [400]. Из экстракта, содержащего дитизонаты Ag, Hg и Cu, Ag можно селективно реэкстрагировать 20%-ным раствором NaCl в разбавленной соляной кислоте. После разбавления раствора до 1%-ной концентрации NaCl серебро вновь можно экстрагировать в виде дитизоната при pH=3—3,5 [704].

Мешающее влияние Cu до концентрации, в 100 раз превышающей концентрацию Ag, можно устранить использованием $Cu(HDz)_2$ вместо чистого дитизона в качестве реагента [1116].

Из анионов определению сильно мешают S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и I^-, а также Br^-, SCN^- и CN^- в концентрации, равной концентрации Ag. Серебро можно экстрагировать в виде дитизоната из сильнокислых растворов, содержащих до 1% Cl^-.

Определение Ag с дитизоном [704]

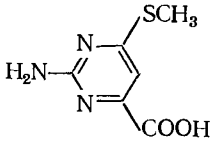
Количество: ≲50 мкг Ag.
pH определения: 3,5.
$\lambda = 462$, $\varepsilon = 30\,600$ [974].

Реактивы. *Дитизон,* раствор в CCl_4. Исходный раствор с концентрацией дитизона 100 мкг/мл, рабочий раствор — 13 мкг/мл.
NaCl, 20%-ный раствор. Раствор очищают экстракцией раствором дитизона.
ЭДТА, динатриевая соль, 0,2%-ный раствор.

а) Определение в присутствии небольших количеств Cu и Hg. Устанавливают pH=3,5 (по pH-метру) анализируемого раствора пробы, содержащего не более 1% хлоридов, и экстрагируют серебро небольшими порциями раствора дитизона до тех пор, пока органическая фаза не будет оставаться чисто зеленой. Экстракты объединяют и встряхивают два раза с 3 мл смеси равных объемов 20%-ного раствора NaCl и 0,03 н. HCl. Полученный водный раствор разбавляют до 60 мл и снова экстрагируют раствором дитизона. Экстракт фотометрируют при 462 нм.

б) Определение в присутствии больших количеств Cu. Приведенную выше методику изменяют следующим образом. К раствору анализируемой пробы добавляют раствор ЭДТА в количестве, в два раза превышающем количество меди, и экстрагируют пять раз раствором реагента.
Определение при помощи этой методики дает заниженные результаты. В присутствии 10 000-кратного избытка Cu обнаруживается только 90% Ag. Для точного определения рекомендуют растворы сравнения, содержащие такое же количество Cu, как и растворы пробы. Содержание Hg не должно быть более нескольких миллиграммов, так как даже в присутствии ЭДТА ртуть частично экстрагируется вместе с серебром. В этом случае экстракцию проводят исходным раствором дитизона.

Pb, Zn, Bi, Cd, Ni, Co и Tl в присутствии ЭДТА не мешают определению. С *2-амино-6-метилтио-4-пиримидинкарбоновой кислотой* серебро образует хелат состава Ag : R = 3 : 2, причем атомы серебра образуют по крайней мере два типа связей. Хелат имеет максимум поглощения при 375 нм ($\varepsilon = 2090$) и может использоваться для определения Ag в водных растворах [427].



4.2.34. СКАНДИЙ

Хелатообразующие реагенты, использующиеся для фотометрического определения скандия, почти всегда содержат одну или несколько *фенольных гидроксильных и (или) кетогрупп,* которые принимают участие в образовании хелатных циклов.

В качестве второго донорного атома кроме кислорода может выступать азот алифатической или ароматической амино- или азогруппы. В *арсонофенилазокрасителях (арсеназо),* которые используются для определения скандия, арсоногруппа выступает в роли донорной группы. В *ксиленоловом оранжевом* в роли такой группы выступает аминодиуксусная группировка (стр. 104).

Хелатообразующие реагенты на скандий в большинстве случаев взаимодействуют в почти таких же условиях с остальными элементами третьей подгруппы периодической системы, и селективное определение скандия невозможно без его предварительного отделения.

Производные антрахинона, например *ализарин S* [155, 576], *хинализарин* [156], *антрарufиндисульфокислота (1,5-диоксиантрахинон-2,6-дисульфокислота)* [1271] и относящийся к полиоксифлавонам *кверцетин* [846], так же как и металлиндикатор *пирокатехиновый фиолетовый*

[1556], являются реагентами, при комплексообразовании с которыми в образовании хелатного цикла принимают участие окси- и кетогруппы. Хелаты образуются в слабокислых растворах, оптимальное pH образования ~4, а состав образующихся комплексов отвечает соотношению 1 : 1.

Хелат с *пирокатехиновым фиолетовым* (состава 1 : 1) имеет максимум поглощения при 590 нм ($\varepsilon = 17\,300$). При pH=5,5—5,6 (ацетатный буферный раствор) и в присутствии 2-кратного избытка реагента в 25 мл раствора можно определять скандий в присутствии до 100 мкг РЗЭ [1556].

Хелат скандия с *ализаринсульфокислотой* имеет максимум поглощения при 520 нм ($\varepsilon = 5400$); закон Ламберта—Бера выполняется при концентрации скандия 0,3—3,9 мкг/мл. Определению мешают очень многие элементы, поэтому предварительно необходимо провести более или менее сложное отделение. Например, Zr и Hf экстрагируют хлороформом в виде купферонатов, а Th осаждают в виде иодата. Затем скандий отделяют от Al, Be, Cr и РЗЭ при помощи трибутилфосфата. После этого Sc осаждают в виде тартрата с иттрием в качестве носителя и вновь экстрагируют трибутилфосфатом для отделения от иттрия. После проведения всех этих операций по отделению можно определить 20—25 мкг Sc_2O_3 с ализарином S в пробах, содержащих до 10 мг следующих элементов: Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Zn и Zr [576, 1116].

Определение Sc с ализарином S [705]

Количество: >0,3 мкг/мл Sc.
pH определения: 3,5.
$\lambda = 520$, $\varepsilon = 5400$.

Реактивы. *Ализарин S*, 0,1%-ный водный раствор ализарина (натриевой соли ализаринсульфокислоты).
Буферный раствор, pH=3,5. 100 г ацетата аммония растворяют приблизительно в 250 мл воды, добавляют 25%-ный раствор HCl до pH=3,5 и разбавляют водой до 500 мл.

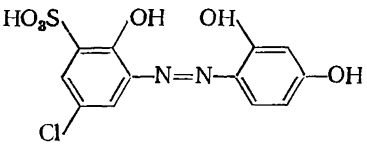
После проведения всех предварительных операций к приблизительно нейтральному анализируемому раствору добавляют 5 мл буферного раствора, 3 мл ализарина S и разбавляют раствор до 25 мл (pH раствора должно быть равно 3,5). Поглощение измеряют при 520 нм относительно раствора реагентов.

Арсонофенилазокрасители, арсеназо I [1488, 1549] и *арсеназо III* [1864, 1870], образуют со скандием хелаты состава 1 : 1. Максимум поглощения комплекса скандия с арсеназо расположен при 570 нм ($\varepsilon = 17\,300$). При комплексообразовании освобождается протон арсоногруппы и образуется донорная связь с группой C—O [1488].

При определении 0,05—0,5% Sc *в железе и стали* при помощи *арсеназо III* сначала отделяют скандий экстракцией *теноилтрифторацетоном*. Затем проводят реакцию с арсеназо III в водном растворе при pH=1,8 в присутствии аскорбиновой кислоты и фотометрируют при 675 нм. Определение 50 мкг Sc возможно в растворе, содержащем до 100 мкг следующих металлов: Al, As, B, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, W, Zn и Zr [1041].

Для определения скандия предложены различные *оксиазокрасители: ПАН (пиридилазо-α-нафтол)* (Sc : R = 1 : 1 при pH=3,5—4,5, $\lambda = 530$ нм; Sc : R = 1 : 2 при pH≥5) [2039], *люмогаллион* [19а], *стильбазохром* [45] и различные *бис-азопроизводные хромотроповой кислоты* ($\lambda_{макс} = 636$—660 нм, $\varepsilon = 30\,000$—$50\,000$ при pH=3) [388]. Люмогаллион обра-

зует со скандием хелат состава 1 : 1 при оптимальном pH образовании



люмогаллион

5—5,3, коэффициент поглощения 14 000 при $\lambda_{макс}=500$ нм. Мешающее влияние лантаноидов сильно снижается, если проводить измерение при pH=2. В этом случае определение можно проводить в присутствии 2000-кратного избытка РЗЭ. Особенно мешают Th, Fe^{III} и Cu; Fe и Cu можно маскировать добавлением тиомочевины [19а].

Оксин образует со скандием хелат, который при pH=9,5—10,5 экстрагируется хлороформом, бензолом или метилизобутилкетоном [2243]. В то время как осаждается хелат состава $ScOx_3 \cdot HOx$, бензолом из водного раствора экстрагируется хелат состава 1:3 $ScOx_3$. Количественная однократная экстракция возможна при pH=9,7—10,5 (аммиачно-аммонийный буферный раствор), при pH$\geqslant$11 экстрагируемость резко снижается вследствие образования $Sc(OH)_3$. Количественная экстракция Sc при оптимальном pH возможна только в присутствии большого избытка реагента, по крайней мере 20-кратного (молярного); при 5-кратном избытке Sc вообще не экстрагируется.

Определению до 225,5 мкг Sc на 50 мл раствора (концентрация Sc $1 \cdot 10^{-4}$ М) не мешают следующие ионы (моль/л): SCN^- (2), SO_4^{2-} (1), Cl^- (0,2), CN^- ($\lesssim 10^{-2}$), тетраборат (0,1), F^- ($<10^{-2}$). Тартрат, если он присутствует более чем в 10-кратном избытке, мешает определению. В присутствии фосфатов (0,2 М), а также ЭДТА ($5{,}4 \cdot 10^{-4}$ М) скандий не экстрагируется. Определение при помощи оксината можно использовать также после обогащения Sc по Фишеру [653]. Метод позволяет отделять скандий в присутствии 300—4000-кратного избытка (по весу) Fe, Al, Ti, Be и Mn.

Определение Sc с оксином [2243]

Количество: 28—170 мкг Sc на 50 мл раствора.
pH определения: 10,2±0,2.
$\lambda=378$, $\varepsilon=6900$.

Реактивы. *Оксин,* 0,1 М солянокислый раствор. 14515 г оксина растворяют в 1 л 0,5 н. HCl.
Аммиак, 0,5 М раствор. Солянокислый раствор оксина и раствор аммиака смешивают в отношении 1 : 10, pH=10,2.
Бензол, ч. д. а.

35 мл кислого раствора пробы после обогащения по Фишеру [653], содержащего $\leqslant$170 мкг Sc, нейтрализуют раствором NaOH по универсальной индикаторной бумаге так, чтобы скандий больше не образовывал осадка гидроокиси. Затем добавляют 1 мл оксина, смесь перемешивают, прибавляют 10 мл аммиака и разбавляют водой до 50 мл. pH раствора должно быть 10,2±0,2. Сразу же после добавления всех реактивов экстрагируют скандий при помощи 50 мл бензола, перемешивая фазы 2 мин. После разделения фаз часть органической фазы фильтруют через сухой фильтр в сухую кювету (первую порцию фильтрата отбрасывают) и фотометрируют при 378 нм относительно контрольного экстракта. Если для высушивания органической фазы использовать Na_2SO_4, то поглощение раствора значительно снижается.
Вместо бензола можно применять хлороформ, сохраняя все остальные условия без изменения. В этом случае к экстракту сразу же после его отделения от водной фазы добавляют 5% метанола.

Помимо указанных хелатообразующих реагентов для определения скандия используют *следующие реагенты, содержащие в качестве донорных атомов азот: глиоксаль-бис-2-оксианил (ГБОА)* (pH=4,5, 50%-

ный этанол [1545]); *ксиленоловый оранжевый* (pH=2, Sc : R=1 : 1, λ= =553 нм, ε=24 000; определению мешают Tl, Fe) [207], *7-(6-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота (нафтилазооксин)* (pH= =4,1—6,3, λ=420 нм, ε=8000, 0,4—3,6 мкг/ мл Sc) [1977].

4.2.35. СУРЬМА

В настоящее время высокоселективные фотометрические методы определения сурьмы отсутствуют. Поэтому большое значение имеют методы *отделения* сурьмы от сопутствующих элементов. Экстракция Sb(V) из раствора соляной кислоты эфиром [584, 1931] или из иодидсодержащего раствора серной кислоты бензолом [2343] недостаточно селективна. Более селективна *экстракция купфероната Sb(III)* хлороформом из сильнокислого раствора. Близкие по свойствам мышьяк и таллий, а также олово не мешают, если проводить экстракцию из растворов соляной (1 : 1) или серной (1 : 9) кислот [481, 1250]. Вместе с сурьмой экстрагируются Bi, Cu, Fe, Hf, Mo, Nb, Pd, Ta, Th, Ti, U и W. Различным методам определения Sb мешают разные элементы из этой группы, так что имеется возможность выбора в зависимости от состава пробы.

Значительно более избирательна экстракция *диэтилдитиокарбамината сурьмы*, $Sb(ДЭДК)_3$. Из раствора с pH=9,0—9,5, содержащего ЭДТА и KCN, экстрагируются только Sb^{III}, Bi, Te и Tl^{III}. Кроме этих элементов мешают большие количества Hg, As, Se и Cu, поскольку полностью маскировать их довольно трудно [229, 264, 265]. Bi и Tl^{III} удается отделить предварительной экстракцией раствором ДЭДК в CCl_4 при pH= =11—12. После этих операций определению мешает только теллур, который, однако, в очень редких случаях сопутствует сурьме.

Лучший метод отделения сурьмы от сопутствующих элементов, которые не могут быть отделены или отделяются лишь частично при экстракции карбамината сурьмы, — экстракция эфиром *ионного ассоциата иодида сурьмы с пиридином* из 8 н. сернокислого раствора, содержащего 5%-ную винную кислоту, с последующей реэкстракцией сурьмы из органической фазы 1,5 н. H_2SO_4 [229, 1491].

Отделение Sb с ДЭДК

Количество: до 300 мкг Sb.
pH определения: 8,2—9,5.

Реактивы. *Диэтилдитиокарбаминат натрия,* 1%-ный раствор.
Лимонная кислота, 5%-ный раствор.
Этилендиаминтетрауксусная кислота, динатриевая соль, 10%-ный раствор.
Цианид калия, 10%-ный раствор.
Сульфат гидразина, насыщенный водный раствор.
Четыреххлористый углерод, ч. д. а.

К раствору пробы в разбавленной серной кислоте (~25 мл) прибавляют в общей сложности 3 мл серной кислоты, 5 мл сульфата гидразина и нагревают до удаления паров серной кислоты; следует обращать внимание на то, чтобы полностью разрушить избыток сульфата гидразина. После охлаждения остаток растворяют в ~20 мл воды, раствор переносят в делительную воронку на 100 мл, смешивают с 5 мл лимонной кислоты и в зависимости от содержания посторонних ионов прибавляют 5—15 мл раствора ЭДТА и раствора аммиака (1:1) до получения pH=7. Затем вносят 5 мл KCN и устанавливают pH=8,2—9,5 раствором аммиака или лимонной кислоты. В зависимости от содержания сурьмы к раствору добавляют 2—5 мл раствора Na-ДЭДК, хорошо перемешивают, экстрагируют 10 мл CCl_4 и промывают водную фазу дважды CCl_4 порциями по 5 мл.

Если элементы, которые также образуют экстрагируемые карбаминаты, отсутствуют, то содержание сурьмы можно непосредственно определить, фотометрируя экстракт при λ=350 нм. Однако этот метод не очень чувствителен (ε=3700), а также не очень точен, поскольку в этой

области спектр поглощения $Sb(ДЭДК)_3$ не имеет максимума [264]. Поэтому лучше перевести ДЭДК, связанный с Sb, в $Cu(ДЭДК)_2$, перемешивая раствор с нейтральным водным раствором сульфата меди. $Cu(ДЭДК)_2$ имеет максимум поглощения при 436 нм ($\varepsilon_{436}=13\,000$) [265]. Вместо Na-ДЭДК с одинаковой селективностью и не меняя методику, можно применить *пирролидиндитиокарбаминат натрия* (Na-ПДТК) (плечо полосы поглощения расположено при 350 нм, $\varepsilon=4500$) [1152, 1154]. Когда в пробе присутствуют элементы, мешающее влияние которых не устраняется при экстракции карбамината сурьмы, используют *экстракцию пиридинийиодоантимоната* из виннокислого раствора этиловым эфиром [229, 1491].

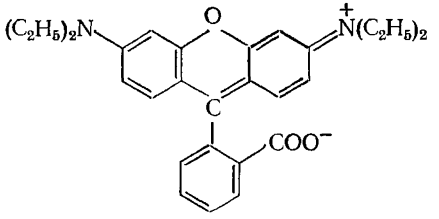
Отделение Sb с пиридином и иодид-ионом [229]

Реактивы. *Пиридин,* 10%-ный водный раствор.
Иодид калия, 10%-ный водный раствор.
Винная кислота, твердая.
Аскорбиновая кислота, твердая.
Диэтиловый эфир, свободный от перекиси.
Серная кислота, 1,5 н. раствор.
Муравьиная кислота.

Экстракты карбамината сурьмы объединяют и смешивают с 2,5 мл концентрированной азотной кислоты ($d=1{,}40$) и 0,5 мл концентрированной серной кислоты ($d=1{,}84$) и нагревают до появления паров SO_3. К остатку добавляют несколько миллилитров воды, 0,2 мл муравьиной кислоты и снова упаривают для разрушения нитратов. Затем остаток переносят с 15 мл воды в делительную воронку, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты ($d=1{,}84$), 0,5 г винной кислоты, 0,1 г аскорбиновой кислоты и перемешивают. После охлаждения к смеси добавляют 1 мл иодида калия и 0,6 мл пиридина и через 15 мин экстрагируют ионный ассоциат сурьмы эфиром три раза порциями по 3 мл. Экстракты объединяют и сурьму реэкстрагируют два раза 1,5 н. H_2SO_4 порциями по 3 мл. Затем водную фазу разбавляют до определенного объема.

После отделения сопутствующих элементов для определения сурьмы можно использовать образование в кислых растворах экстрагируемого неполярными органическими растворителями *ионного ассоциата* $SbCl_6^-$ *с основными трифенилметановыми красителями.* С ароматическими полиоксисоединениями, например *производными триоксифлуорона и полиокситрифенилметановыми красителями,* сурьма образует интенсивно окрашенные хелаты. Однако хелаты производных флуорона плохо растворимы в воде и для стабилизации растворов необходимо добавить защитные коллоиды.

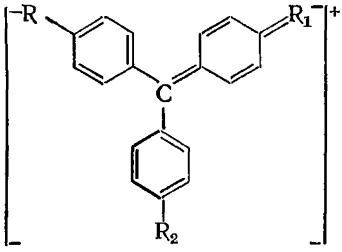
Родамин В — важнейший основный трифенилметановый краситель для определения сурьмы. Нерастворимый в воде красно-фиолетовый ионный ассоциат с $[SbCl_6]^-$ экстрагируется бензолом, толуолом или ксилолом; свободный краситель остается в водной фазе [1015, 1243, 1370,



1553, 1761, 2357]. Максимум поглощения раствора в бензоле находится при 560 нм ($\varepsilon=28\,000$). Определению сурьмы с этим красителем мешают Fe^{III}, Au^{III}, Ga^{III}, Tl^{III} и W [1250, 1553, 1761, 2312], а также большие количества Pt и V [1370]. Лучше всего проводить реакцию в 6 н. HCl. Окисление Sb^{III} до Sb^{V} можно провести при помощи Ce^{IV}, но избыток

окислителя должен быть восстановлен хлоридом гидроксиламина, поскольку Ce^{IV} дает с родамином В окрашенные продукты. Реагент необходимо добавлять сразу же после окисления, так как уже в 6 н. HCl $[SbCl_6]^-$ медленно гидролизуется с образованием иона $[Sb(OH)Cl_5]^-$, который не взаимодействует с родамином В [1761]. Поэтому если восстановление сурьмы(V) при помощи Ce^{IV} проводится через некоторое время, это может привести к ошибке в определении. Этого осложнения можно избежать при помощи окисления сурьмы раствором $NaNO_2$, избыток которого не влияет на определение [1015].

Другие основные трифенилметановые красители, которые в принципе дают с Sb такие же реакции, не обладают большей селективностью или чувствительностью по сравнению с родамином В. Были предложены: *кристаллический фиолетовый (метиловый фиолетовый)* [481, 482, 1000, 1002], *малахитовый зеленый* [788, 1484] и *бриллиантовый зеленый* [342, 2027, 2064].



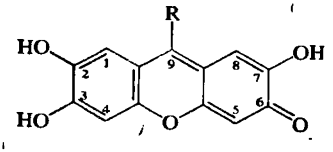
$R_1 = N(C_2H_5)_2$, $R_2 = H$ — бриллиантовый зеленый

$R_1 = N(CH_3)_2$, $R_2 = H$ — малахитовый зеленый

$R_1 = R_2 = N(CH_3)_2$ — кристаллический фиолетовый

Основные антипириновые красители обладают более высокой чувствительностью. Например, ионный ассоциат $[SbCl_6]^-$ с *бис-(метилбензиламино)фенилантипирилкарбинолом* имеет коэффициент поглощения 46 600 при 585 нм. Однако эти реагенты не обладают большей селективностью по сравнению с другими ионными ассоциатами [350].

Истинные хелаты с группой SbO^+ состава 1 : 1 образуют различные *2,3,7-триоксиизоксантефеноны* (*триоксифлуороны*), замещенные в положение 9 [65, 67, 1238, 1491].



В ~1 н. сернокислом растворе кроме Sb^{III} при взаимодействии с этими реагентами интенсивное оранжевое или красное окрашивание дают Sn^{II}, Sn^{IV}, Bi^{III}, Fe^{III}, Ge^{IV}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Hf^{IV}, Ta^{V}, Nb^{V} и V^{V} [1238, 1396]. Из многочисленных исследованных производных флуорона наиболее удобны для фотометрического определения сурьмы *9-фенил-* [229, 1491, 1492], *9-метил-* [1396], *9-(п-пиридил)-* [67] и *9-(п-диэтиламинофенил)-2,3,7-триоксифлуорон-6* [1238]. Метил- и фенилфлуорон образуют с сурьмой комплексы оранжевого цвета, которые лишь незначительно растворимы в воде, и для стабилизации растворов необходимо добавлять раствор желатины или поливинилового спирта. В то время как комплекс с фенильным производным имеет коэффициент поглощения 34 160 при 530 нм [1492], коэффициент поглощения комплекса с метильным производным при той же длине волны равен 40 480 [1396]. Однако более высокую чувствительность метилфлуорона использовать не удается, так как с увеличением концентрации сурьмы максимум поглощения комплекса сдвигается. Поэтому в области 505—530 нм калибровочная кривая приближается к прямой,

но не проходит через нуль. Измерение необходимо проводить при 495—500 нм ($\varepsilon_{495}=28\,370$), а в этой области чувствительность метилфлуорона ниже чувствительности фенилфлуорона, так что для определения сурьмы более удобно применение фенилфлуорона.

Определение Sb с фенилфлуороном [1492]

Количество: 1—150 мкг Sb на 25 мл раствора.
Область кислотности: 0,2—2,5 н. H_2SO_4 или 0,2—0,75 н. HCl.
$\lambda=530$ нм, $\varepsilon=34\,160$.

Реактивы. *Фенилфлуорон,* 0,03%-ный раствор. 30 мг фенилфлуорона растворяют в 100 мл 96%-ного этанола и подкисляют 1 мл 6 н. HCl.
Желатина, 1%-ный водный раствор.
Серная кислота, 2,5 н. раствор.

Раствор пробы в разбавленной серной или соляной кислоте (10 мл), который получают, например, после отделения сопутствующих элементов (см. выше), смешивают в мерной колбе на 25 мл с 10 мл 2,5 н. серной кислоты и 1 мл раствора желатины, затем добавляют 2,5 мл раствора фенилфлуорона и доводят до метки водой. Через 15—30 мин измеряют поглощение при 530 нм относительно раствора сравнения.

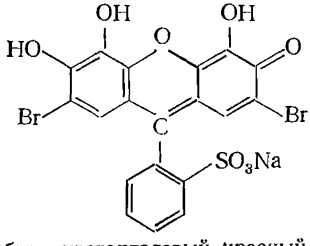
Наряду с производными триоксифлуорона сурьма(III) образует интенсивно окрашенные устойчивые хелаты с некоторыми *полиокситрифенилметановыми красителями.* Эти соединения можно использовать для ее фотометрического определения. В этом случае многие сопутствующие элементы можно маскировать ЭДТА, цианид- или фторид-ионами. Определению сурьмы с *бромпирогаллоловым красным* ($\varepsilon=37\,400$ [426]) при pH=6,6—6,8 в присутствии ЭДТА, цианида и фторида мешают Bi, Hg^{II}, Mo, Pt, W, U, Au, Nb, Ta, Zr и Hf, если окислитель предварительно восстановлен хлоридом гидроксиламина.

Определение Sb с бромпирогаллоловым красным [426]

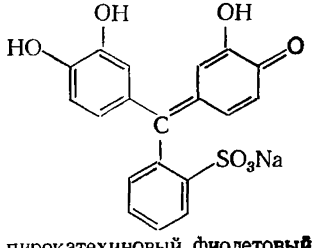
Количество: 10—100 мкг Sb на 100 мл раствора.
pH определения: 6,6—6,8.
$\lambda=560$ нм, $\varepsilon=37\,400$.

Реактивы. *Бромпирогаллоловый красный,* 0,04%-ный водно-этанольный (1 : 1) раствор. Раствор устойчив в течение нескольких недель.
Буферный раствор (pH=6,6—6,8). 37,23 г Na_2ЭДТА, 6,15 г KCN, 4,2 г NaF, 37,5 г $Na_2HPO_4\cdot 2H_2O$ и 13,6 г KH_2PO_4 растворяют в воде, переносят в мерную колбу на 1 л и доводят водой до метки.
10 мл слабокислого раствора пробы смешивают в мерной колбе на 100 мл с 10 мл буферного раствора, 5 мл раствора реагента и разбавляют водой до метки. Через 2,5 ч измеряют поглощение при 560 нм относительно раствора сравнения.

Вместо бромпирогаллолового красного для определения сурьмы с несколько большей чувствительностью и более высокой избирательностью можно использовать *пирокатехиновый фиолетовый* ($\varepsilon_{582}=69\,000$) [371, 1483]. При pH=1—2 сильно мешают Fe, Bi, Al, Sn и As, однако в ацетатном буферном растворе (pH=5,2) в присутствии ЭДТА и фторида мешают только Zr и Sn [669].



бромпирогаллоловый красный



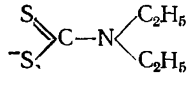
пирокатехиновый фиолетовый

4.2.36. ТАЛЛИЙ

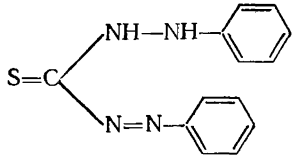
От сопровождающих элементов *таллий можно отделить экстракцией* галогенидного комплекса из концентрированного раствора минеральной кислоты или в виде хелата из щелочного раствора. В последнем случае раствор должен содержать вспомогательные комплексообразующие реагенты для маскирования сопровождающих элементов. Растворы хелатов таллия в органических растворителях можно применять для непосредственного фотометрирования. В большинстве случаев необходимо использовать комбинацию обоих методов.

Таллий можно экстрагировать в виде $TlCl_3$ этиловым эфиром из >3 н. HCl [567, 958, 1962] или диизопропиловым эфиром из >5 н. HCl [260, 1236, 1661]; вместе с таллием в большей или меньшей степени экстрагируются As, Au^{III}, Fe^{III}, Ga, Ge, Mo^{VI}, Sb, Sn и Te. Можно экстрагировать также *TlBr* из 1—4 н. HBr или $TlBr_3$ из 1—5 н. HBr этиловым [260, 744, 958, 2293] или диизопропиловым [46, 1659, 1661, 2390] эфиром, однако селективность извлечения не повышается. В этом случае в большей или меньшей степени экстрагируются также Au^{III}, Fe^{III}, In, Sb, Ga, Sn, As^{III}, Cu, Hg^{II}, Mo^{VI}, Sb^{IV} и Te^{IV}.

Однако если таллий после предварительного отделения в виде галогенида определять экстракционно-фотометрическим методом при помо-



I



II

щи *диэтилдитиокарбамината (ДЭДК)* (I) или *дитизона* (II), то сопровождающие элементы можно маскировать удобными вспомогательными комплексообразующими реагентами. При pH>11 из аммиачно-щелочного раствора, содержащего лимонную кислоту и цианид-ионы, при помощи раствора *дитизона* в $CHCl_3$ или CCl_4 экстрагируются только Bi, Pb, Sn^{II} и Tl^{I} [441, 641, 825, 1547], а при помощи раствора *ДЭДК* в CCl_4 из раствора, содержащего тартрат-ионы, цианид-ионы и ЭДТА, экстрагируются только Bi и Tl^{III}, но не экстрагируется Tl^{I} [264, 265, 829, 1659]; Bi можно отделить при экстракции галогенидных комплексов. Влияние небольших количеств оставшихся элементов можно компенсировать, если в части анализируемого раствора Tl^{III} восстановить до Tl^{I} и использовать этот раствор в качестве раствора сравнения. В этом случае определение таллия при помощи ДЭДК становится специфичным методом.

Определение Tl с ДЭДК [1659]

Количество: до 100 мкг Tl на 25 мл раствора.
pH определения: 11—12.
λ=290 или λ=325 нм.

Реактивы. *Диизопропиловый эфир,* не содержащий перекиси.
ДЭДК, натриевая соль, 1%-ный раствор.
Маскирующая смесь, водный раствор, содержащий 3,2% NH_3, 0,8% лимонной кислоты, 0,4% NH_4Cl и 2% Na_2-ЭДТА.
Хлорид гидроксиламина, 1%-ный раствор.
Бромная вода, насыщенная, свежеприготовленная.
HBr, 37%-ный раствор.
Сульфосалициловая кислота, 40%-ный раствор.

К раствору анализируемой пробы, содержащему до 400 мкг Tl, добавляют ~15 мл конц. HNO_3 и быстро упаривают досуха. Остаток растворяют в воде при нагревании и раствор разбавляют до 100 мл. В 25 мл полученного раствора восстанавливают Tl^{III} до Tl^{I} 1 мл хлорида гидроксиламина. Эту часть раствора используют затем в качестве раствора сравнения. Ко второй порции раствора в 25 мл добавляют 5—10 капель бромной воды. К обеим частям раствора добавляют 2 мл HBr, нагревают ~2 мин при температуре кипения раствора и после охлаждения отфильтровывают выпавшие в осадок галогениды. В растворе для анализа разрушают избыток брома добавлением 5 мл сульфосалициловой кислоты. Далее обе части раствора обрабатывают одинаково. Таллий экстрагируют четыре раза диизопропиловым эфиром порциями по 5 мл, перемешивая каждый раз фазы 3 мин. Объединенные органические экстракты дважды промывают маскирующей смесью порциями по 10 мл, перемешивая каждый раз фазы по 3 мин, и затем 1 мл раствора ДЭДК. Затем водную фазу отбрасывают, а органическую фазу в мерной колбе разбавляют диизопропиловым эфиром до 25 мл и измеряют поглощение при 290 или 325 нм.

Определение Tl с дитизоном [441]

Количество: 5—100 мкг Tl.
pH определения: 10,3—11,5.
λ=505 нм.

Реактивы. *Дитизон,* 0,008%-ный раствор в хлороформе (раствор I), 0,0027%-ный раствор в хлороформе (раствор II).
Хлороформ.
Цитрат натрия, 25%-ный раствор.
Na_2SO_3, 5%-ный раствор.
KCN, 5%-ный раствор.
HNO_3, 0,08 н. раствор.
NaOH, 0,08 н. раствор.
Метиловый красный, 0,1%-ный раствор.

Раствор пробы нейтрализуют в делительной воронке по метиловому красному, добавляют 5 мл цитрата натрия, 1 мл сульфита натрия для восстановления Tl^{III} и 2 мл цианида калия. Затем разбавляют водой до 20 мл, экстрагируют Tl при помощи 15 мл раствора дитизона I и водную фазу промывают три раза хлороформом порциями по 3 мл. Экстракты объединяют, реэкстрагируют Tl^{I} при помощи 15 мл 0,08 н. HNO_3, перемешивая фазы 5 мин. Водную фазу промывают три раза хлороформом порциями по 3 мл и после добавления 1—2 капель метилового красного нейтрализуют 0,08 н. NaOH до изменения окраски на желтую. Затем к раствору добавляют 2 мл цианида калия и экстрагируют Tl при помощи 15 мл раствора дитизона II, перемешивая фазы 10 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр и измеряют поглощение при 505 нм относительно хлороформа.

4.2.37. ТАНТАЛ

В то время как для фотометрического определения ниобия в присутствии тантала известны селективные реагенты (бромпирогаллоловый красный, пиридилазорезорцин), для определения тантала в присутствии ниобия селективных реагентов нет. Поэтому в большинстве случаев необходимо *предварительное отделение тантала от ниобия.* Практически удобны только экстракционные методы. В зависимости от соотношения концентраций экстрагируют ниобий из раствора, содержащего Ta, или селективно экстрагируют тантал. В том и другом случае для фотометрического определения тантала используют те же реагенты, что и для определения ниобия.

Хорошо изучено *отделение ниобия от тантала селективной экстракцией ниобия раствором третичных аминов в четыреххлористом углероде.* При этом Ta количественно остается в водной фазе [1215]. При проведении экстракции Nb и Ta из 11 н. HCl 8%-ным раствором *трибензиламина* в метиленхлориде коэффициент распределения ниобия равен 80,5, а Ta — всего лишь 0,0023. При экстракции из сернокислых растворов разделение значительно хуже [593].

От больших количеств ниобия и титана тантал селективно и полностью отделяется при его экстракции циклогексаноном из раствора

0,1 н. по HF и 2 н. по H_2SO_4. После реэкстракции из органической фазы для определения Ta можно использовать и не очень селективные методы, например с *пирогаллоловым красным* [391].

Тантал образует с некоторыми *полифенолами — пирокатехином, пирогаллолом и галлоловой кислотой* — желтые хелаты. Nb и Ti дают одинаковые реакции, однако оба элемента в небольших количествах можно маскировать оксалатом, тартратом или цитратом [1116, 1448]. При применении *пирогаллола* в солянокислом растворе, содержащем щавелевую кислоту, определению ~16 мкг/мл Ta не мешают следующие металлы (мкг/мл) [523, 1116]: Al (>53), B (>31), Ba (>90), Be (>35), Bi (63), Ca (>72), Ce^{III} (>85), Co (>73), Cr^{III} (34), Cu^{II} (40), Fe^{II} (>78), K (>83), Li (>47), Mg (>60), Mn^{II} (>77), Mo (0,5), Na (>74), Nb (11), Ni (>71), Pb (>93), Rb (>91), Sb^{III} (3,3), Sc (>65), Si (>47), Sn^{IV} (>79), Th (>90), Ti (17), U (10), V^{V} (>56), W (2,4), Y (>78) и Zr (37). Тартраты мало влияют на определение, однако фториды мешают уже в очень небольших количествах и должны быть предварительно отделены. Если растворы содержат Sn^{II}, то платина образует желтый комплекс, поэтому для вскрытия образцов следует вместо платиновых тиглей использовать кварцевые. Интенсивность окраски хелата тантала с пирогаллолом возрастает при увеличении концентрации реагента и соляной кислоты, а при увеличении концентрации оксалата аммония уменьшается. Поэтому необходимо тщательно соблюдать условия определения. Концентрация бисульфита калия, продолжительность приготовления проб к анализу и температура определения не влияют на результаты.

Отделение Ta от Nb и Ti [391]

Количество: 1—5 мг Ta_2O_5.
Реактивы. *HF*, 0,4 *М* раствор в 2 н. H_2SO_4.
Циклогексанон.
Раствор для реэкстракции. Водный раствор, содержащий 4% оксалата аммония и 4% борной кислоты.
HF, 0,1 н. раствор.

1—5 мл раствора анализируемой пробы, в котором концентрация Ta должна быть ~1 мг/мл Ta_2O_5, разбавляют до 20 мл раствором 0,4 н. по HF и 2 н. по H_2SO_4 и экстрагируют тантал 5 мл циклогексанона, перемешивая фазы 1 мин. Для растворения пробы или плава после соответствующей обработки удобно использовать раствор 0,4 н. по HF и 2 н. по H_2SO_4, а экстракцию проводить в пластмассовой делительной воронке. Экстракцию повторяют еще дважды, используя каждый раз по 5 мл циклогексанона. Экстракты объединяют и для снижения содержания Ti и Nb по крайней мере дважды промывают 0,1 н. раствором HF. После этого Ta реэкстрагируют, встряхивая трижды с 7 мл раствора оксалата аммония и борной кислоты.
При этом циклогексанон частично загрязняет водную фазу и мешает последующему определению Ta с пирогаллолом. Поэтому аликвотную часть полученного раствора упаривают досуха после добавления H_2O_2 и H_2SO_4 для разрушения циклогексанона. Эта операция значительно проще, чем отгонка циклогексанона упариванием.

Определение Ta с пирогаллолом [523]

Количество: $\leqslant$40 мкг/мл Ta_2O_5.
$\lambda = 325$ нм, $\varepsilon = 4775$.

Реактивы. *Стандартный раствор Ta.* Очищенную Ta_2O_5 прокаливают при 1000 °C два часа. Затем готовят раствор по методике приготовления раствора анализируемого образца, содержащего 0,20 мкг/мл Ta_2O_5. Раствор устойчив в течение месяца.
Пирогаллол, 20%-ный раствор. 200 г пирогаллола растворяют в 800 мл смеси конц. HCl и 10 мл 2 *М* раствора $SnCl_2$ и разбавляют водой до 1 л. Раствор устойчив по крайней мере в течение месяца, в то время как раствор, не содержащий $SnCl_2$, устойчив всего 2 дня.
Оксалат аммония, 5%-ный водный раствор.
Оксалато-бисульфатный раствор. 12,5 г оксалата аммония и 50 г $KHSO_4$ растворяют в 1 л воды. Раствор устойчив в течение двух недель.

Тонко измельченную анализируемую пробу (0,05—1 г) сплавляют с 10 г $KHSO_4$ в кварцевом или платиновом тигле. К охлажденному плаву добавляют 50 мл оксалата аммония и нагревают при постоянном перемешивании на паровой бане до полного растворения. Очень существенно, чтобы при растворении образца перемешивание не прерывалось, иначе тантал частично образует золь и не взаимодействует с пирогаллолом. После охлаждения прозрачный раствор разбавляют до определенного объема.

В мерную колбу на 50 мл помещают 25 мл 8 н. HCl, 10 мл раствора пирогаллола и такое количество разбавленного раствора оксалата и бисульфата, чтобы содержание оксалата аммония составляло 0,125 г на 50 мл раствора. Затем добавляют аликвотную часть оксалатного раствора пробы, содержащего ~1 мг Ta_2O_5, и разбавляют водой до метки. Поглощение раствора измеряют при 325 или 315 нм (максимумы поглощения) относительно контрольного раствора пробы.

Определение тантала с пирогаллолом проводят в УФ-области спектра при помощи специальных фотометров. В видимой области спектра Ta можно определить с *фенилфлуороном* (λ=530 нм) [1246] или *метиловым фиолетовым* (λ=580 нм) [1672]. При использовании последнего метода экстрагируют бензолом *ионный ассоциат метилового фиолетового с фторотанталатом* из раствора с pH=2,3, содержащего HF. Титан, ниобий и бор не мешают определению.

4.2.38. ТЕЛЛУР

Для фотометрического определения теллура, для которого очень характерно сродство к сере, используются только *серусодержащие хелатообразующие реагенты.* Как правило, определению мешают элементы, для которых также характерно высокое сродство к сере и которые часто сопровождают теллур: Ag, As, Au, Cu, Fe, Hg, Se, Tl и платиновые металлы. Поэтому очень часто необходимо предварительное отделение теллура. Для отделения теллура от большинства сопровождающих элементов удобен *диэтилдитиокарбаминат (ДЭДК). При экстракции* $Te(ДЭДК)_4$ хлороформом или четыреххлористым углеродом из раствора с pH=8,5—8,7, содержащего ЭДТА и KCN, вместе с Te экстрагируются только Bi, Cu, Sb и Tl [264, 266]. Bi, Cu и Sb можно предварительно отделить экстракцией хлороформом в виде *купферонатов* из виннокислого раствора с pH=1—2. При экстракции купферонатов Bi, Cu и Sb экстрагируются также Fe^{III}, Mo^{VI}, Sn^{IV}, Ti^{IV} и V^{V}.

Для отделения Te от Tl лучшим методом является осаждение Te восстановлением из 3—4 н. HCl с использованием Se в качестве носителя. *Для отделения теллура от любых количеств селена можно использовать карбаминаты.* Экстракцию $Te(ДЭДК)_4$ хлороформом или четыреххлористым углеродом можно применять и для фотометрического определения теллура (ε_{428}=3160) [266, 1245]. Однако хелат в органической фазе неустойчив к действию света [1607], поэтому все операции необходимо проводить в посуде из коричневого стекла и экстракт следует фотометрировать возможно быстрее после экстракции [1245]. Теллур после экстракции лучше реэкстрагировать раствором азотной кислоты и определять с другим реагентом, например *висмутиолом II.*

Определение Te с ДЭДК [266, 1607]

Количество: 10—150 мкг Te.
Область кислотности: 3—4 н. HCl (при восстановлении Te).
pH=1—2 (при экстракции купферонатов), pH=8,5—8,7 (при экстракции карбаминатов).

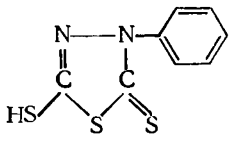
Реактивы. *Купферон.* 2%-ный водный раствор готовят непосредственно перед использованием.
ДЭДК, натриевая соль, 0,2%-ный водный раствор.
Винная кислота, 10%-ный водный раствор.
Буферный раствор, pH=8,6. 5,0 г борной кислоты, 1,0 г Na_2ЭДТА и 1,0 г KH_2PO_4

растворяют в воде, затем к раствору добавляют раствор 2 н. NaOH до pH=8,6 и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор пробы, 3—4 н. по HCl, отфильтровывают от кремневой кислоты и упаривают на водяной бане почти досуха. Если концентрация Te в пробе ниже 0,01% или проба содержит таллий, теллур после добавления к раствору 50—100 мг SeO_2 в качестве носителя осаждают при помощи SO_2 и хлорида гидразина. Осадок отфильтровывают, промывают раствором 2 н. HCl, насыщенным SO_2, растворяют в небольшом количестве конц. HNO_3 и трижды упаривают с конц. HCl досуха. Сухой остаток растворяют в 2 н. HCl, добавляя 5 мл раствора винной кислоты. Затем к раствору добавляют NaOH до достижения pH=1—2 и разбавляют приблизительно до 20 мл. Полученный раствор охлаждают до 15 °C, переносят в делительную воронку на 100 мл и тотчас добавляют раствор купферона до тех пор, пока не будет образовываться осадок (Bi, Cu, Fe, Mo, Sb, Sn, Ti и V). Затем экстрагируют купферонаты до тех пор, пока очередная порция хлороформа не будет оставаться бесцветной. Для проверки полноты отделения к раствору добавляют новую порцию купферона и вновь перемешивают с порцией хлороформа. Если органическая фаза остается бесцветной, водную фазу дважды промывают хлороформом для того, чтобы удалить избыток купферона.

К раствору добавляют 50 мг KCN и 5 мл буферного раствора, чтобы pH раствора было равно 8,5—8,7. Затем добавляют 10 мл раствора Na-ДЭДК и экстрагируют теллур четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл.
Экстракты объединяют и реэкстрагируют теллур HNO_3 (1 : 1) тремя порциями по 5 мл или раствор переносят в коническую колбу и добавляют 1 мл HNO_3 (1 : 1). В обоих случаях раствор упаривают на водяной бане почти досуха, обрабатывают три раза конц. HCl, остаток растворяют в 20 мл HCl (1:1), переносят в мерную колбу на 50 мл и разбавляют водой до метки.

Один из наиболее чувствительных реагентов для определения теллура — *висмутиол II* [415, 955], который в кислых растворах (pH=2—2,2) образует с теллуром желтый комплекс состава 1 : 4. Этот комплекс



плохо растворяется в воде, поэтому при фотометрическом определении к раствору добавляют *поливиниловый спирт* [415] для образования устойчивого золя ($\lambda_{макс}$=395 нм; ε_{395}=14 700) или *экстрагируют* комплекс хлороформом или четыреххлористым углеродом [415]. Бензол, который также рекомендуют для экстракции [995], в этом случае применять нежелательно, так как бензол экстрагирует и избыток реагента, максимум поглощения которого совпадает с максимумом поглощения комплекса теллура. Максимум поглощения комплекса теллура в $CHCl_3$ и CCl_4 расположен при 335 нм (ε_{335}=28 000) [415]. В присутствии лимонной кислоты и ЭДТА определению Te мешают Ag, As^{III}, Au, Cu, Hg^{II}, Fe, платиновые металлы, Se и Tl, так что необходимо проводить отделение этих металлов при помощи купферона и карбамината.

Определение Te с висмутиолом II [415]

Количество: 2,5—50 мкг Te.
pH определения: 2,0—2,2 (при проведении реакции), 6,5 (при экстракции).
λ=335 нм, ε=28 000.
Реактивы. *Висмутиол II,* 1%-ный водный раствор калиевой соли.
Лимонная кислота, 1 М раствор.
$(NH_4)_2SO_4$, 50%-ный водный раствор, pH=2,2 (H_2SO_4).
ЭДТА, 0,1 М раствор.

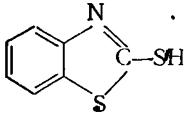
Солянокислый раствор пробы упаривают досуха на водяной бане. После охлаждения остаток растворяют в смеси 1 мл лимонной кислоты и 6 мл сульфата аммония. К полученному раствору добавляют 20 мл воды, 3 мл раствора реагента и оставляют стоять на 20—30 мин для образования комплекса. Если раствор содержит мешающие определению элементы, для маскирования которых используют ЭДТА, то добавляют соответствующее количество ЭДТА, раствор NH_3 (1 : 1) до достижения pH=6,5, переносят раствор небольшим количеством воды в делительную воронку на 100 мл

и перемешивают 1 мин с 10 мл хлороформа. Органическую фазу фильтруют через стеклянную вату в кварцевую кювету и фотометрируют при 335 нм относительно контрольного экстракта пробы.

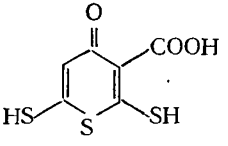
Чувствительность определения можно повысить, если для образования комплекса теллура с висмутиолом II использовать 3 н. HCl. Затем комплекс экстрагируют хлороформом и для отделения избытка реагента органическую фазу промывают буферным раствором с pH=7,5. Коэффициент поглощения реагента при 330 нм равен 35 000 [2417].

Желтый комплекс, который также можно использовать для фотометрического определения, теллур образует с *тиомочевиной* [1014, 1217, 1516, 1518, 1520]. Правда, спектры поглощения комплекса и тиомочевины различаются очень мало, так что измерение поглощения комплекса можно проводить только на краю полосы поглощения при 330 нм [1217]. Удовлетворительные результаты получаются только в том случае, если анализируемые растворы содержат определенные концентрации кислоты и тиомочевины, причем раствор должен содержать кислоту только одного типа. Оптимальные концентрации следующие: 0,6—1,4 н. HNO_3 — 10—12% тиомочевины [1518], 0,7—2,0 н. H_2SO_4 — 9—10% тиомочевины или 0,3—1,5 М H_3PO_4 — 10—12% тиомочевины [1520]. Определению мешают другие металлы, также взаимодействующие с тиомочевиной: Bi, Hg, Os, Pd, Pt, Se, Sb и Sn. Селен при нагревании раствора с тиомочевиной количественно восстанавливается и осаждается [1014]. В присутствии других мешающих элементов необходимо использовать другие методы отделения (см. выше). Определению мешает меньшее число элементов, если *комплекс теллура(IV) с тиомочевиной экстрагировать трибутилфосфатом в присутствии роданида* и затем фотометрировать при 400 нм [896].

Меркаптобензтиазол [1757, 1759] в слабокислых или щелочных растворах образует с теллуром труднорастворимое соединение, которое также можно экстрагировать хлороформом и определять Te, измеряя поглощение органической фазы ($\lambda_{макс}$=330 нм) [1759]. Комплекс растворяется в 6 н. HCl, и в этом случае концентрацию теллура можно определить фотометрированием водного раствора ($\lambda_{макс}$=360 нм) [1759]. Определению мешают Ag, Bi, Cr^{VI}, Cu, Se, Os, Ru, V^{V} и W^{VI}; эти элементы должны быть предварительно отделены.



меркаптобензтиазол



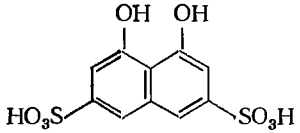
димеркаптотиопирон К

Еще большее число металлов мешает определению теллура с *димеркаптотиопироном К (2,6-димеркапто-4-оксотиопиран-3-карбоновой кислотой)* [1758], которая образует с теллуром в солянокислых растворах комплекс состава 1 : 4 ($\lambda_{макс}$=440 нм; ε_{440}=10 900). Такой же малоселективной является экстракция теллура четыреххлористым углеродом в виде комплекса с *тетраэтилтиурамдисульфидом* из ~3 н. HCl [1760, 2415].

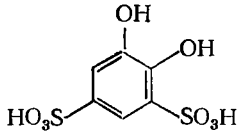
4.2.39. ТИТАН

Титан взаимодействует с реагентами, содержащими *фенольные или спиртовые* OH-группы, с образованием полярных связей металл—кислород. Эти связи стабилизуются благодаря образованию связей вторым донорным атомом кислорода, азота или серы; при этом образуются 5- или 6-членные хелатные циклы. Образующиеся соединения окрашены

только в том случае, если атом кислорода непосредственно сопряжен с π-электронной системой реагента. Поэтому среди реагентов для фотометрического определения титана прежде всего должны быть названы *полифенолы* и *полинафтолы,* а также реагенты, которые наряду с ОН-группой имеют карбоксильную или аминогруппу. Для повышения растворимости в воде в реагенты этого типа часто вводят одну или несколько сульфогрупп [2231]. В растворах, содержащих избыток реагента, в зависимости от значения pH и концентрации компонентов постепенно образуется несколько хелатов, например в случае *орто-* и *пери*-дифенолов — комплексы с соотношением компонентов Ti : R, равным 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 соответственно. Из полифенолов для определения титана наиболее удобна *хромотроповая кислота (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота)* [2034]; этот реагент в зависимости от pH и в присутствии достаточного избытка реагента образует красный $TiOR_2^{8-}$ ($\lambda_{макс}=470$ нм) или оранжевый $TiOR_3^{10-}$ ($\lambda_{макс}=420$ нм) хелатные анионные комплексы. *Изобестическая точка* расположена при 446 нм, так что лучше всего интенсивность поглощения измерять именно при этой длине волны. Хромотроповая кислота образует с рядом других металлов интенсивно окрашенные хелаты, однако выбор соответствующих условий устраняет влияние этих элементов. Например, в концентрированных сернокислых растворах определению мешает только железо [296], которое можно отделить осаждением на ртутном катоде [1806]. В слабокислых растворах определению мешают также ванадий, цирконий и молибден. Однако эти четыре элемента можно отделить экстракцией хлороформом в виде купферонатов [1578]. Более элегантным методом, по-видимому, является восстановление мешающих элементов в слабокислом растворе при помощи аскорбиновой кислоты. Определению мешает также ниобий [2030, 2034, 2036]. Рассмотренный метод особенно часто рекомендуют для определения титана в стали [2024, 2030, 2036].



хромотроповая кислота



тайрон

Тайрон (пирокатехин-3,5-дисульфокислота) образует желтые хелаты с Ti, Mo, Os, Cu и U, синий или красный (в зависимости от pH) хелат с Fe^{III}, винно-красный хелат с Ce^{III} и пурпурно-красный хелат с V [2231]. Сначала тайрон был предложен в качестве реагента на Ti и Fe [2407], однако определению сильно мешают другие элементы. При добавлении к анализируемому раствору восстановителей и таких хелатообразующих реагентов, как дитионат натрия или тиогликолевая кислота, мешающее влияние многих элементов и прежде всего железа можно устранить [1116, 1786, 2407].

Сульфосалициловая кислота в слабокислых растворах образует с Ti интенсивно-желтый, а с Fe^{III} — темно-красный комплексы. Влияние Fe^{III} на фотометрическое определение Ti можно устранить его восстановлением (тиогликолевой кислотой) [2441]. Влияние различных элементов на определение Ti и методы маскирования этих элементов подробно исследованы [1749]. Помимо определения в водных растворах титан можно определять фотометрическим методом в органической фазе после *его экстракции в виде ионного ассоциата, образованного комплексом титана с сульфосалициловой кислотой и три-н-бутиламином* [2445, 2446]. Определению мешают Fe и Mo, которые можно маскировать тиогликолевой кислотой или предварительно отделить экстракцией.

Определение Ti с хромотроповой кислотой в стали [2036]

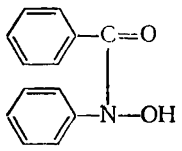
Количество: 0,5—5 мкг/мл Ti.
pH определения: 1,9—2,1.
λ=460—470 нм.

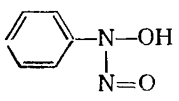
Реактивы. *Хромотроповая кислота,* 3%-ный водный раствор. Раствор готовят ежедневно и хранят в коричневой колбе.
Аскорбиновая кислота, 4%-ный раствор.
Буферный раствор: 189 г монохлоруксусной кислоты и 40 г NaOH на 1 л раствора (pH=2,6).

Анализируемую пробу растворяют, насколько возможно, в серной кислоте, после разбавления водой раствор должен иметь pH=1. Если при растворении образца использовали также HCl, HNO_3 и другие окислители, они должны быть удалены. Аликвотную часть раствора, содержащую 25—250 мкг Ti, помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют 10 мл аскорбиновой кислоты и, если Fe^{III} восстанавливается очень медленно, нагревают до 50 °C. Нагревание раствора выше 70 °C ухудшает воспроизводимость результатов определения. Затем к раствору добавляют 10 мл раствора реагента, 5—10 мл буферного раствора и устанавливают pH=1,9—2,1, добавляя по каплям разбавленный раствор аммиака или серной кислоты. Раствор разбавляют водой до метки и через 15—20 мин измеряют поглощение при 460—470 нм (оптимальная длина волны 466 нм) относительно контрольного раствора пробы.

Закон Ламберта—Бера выполняется в интервале концентраций 0,5—5 мкг/мл Ti. Воспроизводимость результатов 2 отн. %. Определению не мешают следующие металлы (в скобках указан предельный молярный избыток): Fe (11000), V (35), Mo (3), U (5), Nb (<0,1). Если мешающие элементы присутствуют в больших количествах, рекомендуется предварительное отделение Ti вместе с Fe в виде гидроокисей.

Кроме реагентов с хелатообразующей группировкой $^{-}O—C—C—O^{-}$ для фотометрического определения Ti имеют также значение реагенты, у которых в этой группировке один или оба атома углерода замещены на атом азота. Важнейшие из этих реагентов — *N-бензоил-N-фенилгидроксиламин* (O=C—N—O^{-}) и *купферон (N-нитрозофенилгидроксиламин)* (O=N—N—O^{-}).





Оба реагента образуют со многими металлами плохо растворимые в воде и экстрагируемые хлороформом или другими органическими растворителями хелаты [2231]. Однако экстракцией в присутствии маскирующих реагентов или восстановителей можно определить этот элемент с довольно высокой селективностью. Экстракция хелатов, образуемых этими реагентами, определяется pH раствора, поэтому селективность определения может быть повышена подбором оптимального pH.

Купферон в основном используется для гравиметрического определения титана. Корбет [459], правда, описал экстракционный метод отделения Ti от Mo и V, однако для окончательного фотометрического определения титана использовался пероксититанат. Ченг [409] предложил фотометрический метод определения Ti, основанный на экстракции купферона титана *метилизобутилкетоном* (МИБК) из растворов, содержащих ЭДТА, и непосредственном фотометрировании органической фазы. Недостаточно высокая устойчивость реагента делает метод не очень удобным; раствор реагента необходимо готовить непосредственно перед применением и ежедневно строить новый калибровочный график. Однако селективность метода, если строго следовать оптимальным условиям анализа, довольно высокая. Определению мешают только U и Ce^{III}, так-

же образующие окрашенные хелаты, и некоторые другие элементы, которые хотя и образуют бесцветные хелаты с купфероном, но в присутствии которых увеличивается расход реагентов.

N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин (БФГА) образует с титаном желтый или оранжевый хелат состава 1 : 2, который экстрагируется хлороформом из раствора соляной кислоты (>4 н.); оптимальная область кислотности 10—12 н. HCl [13]. При экстракции в присутствии $SnCl_2$ определению мешают очень немногие металлы. Если же проводить экстракцию из растворов, содержащих роданиды, то коэффициент поглощения приблизительно удваивается (ε=11 700) по сравнению с экстракцией из солянокислого раствора, содержащего $SnCl_2$. Однако в этом случае определению мешает железо, так что этот вариант метода нельзя использовать при анализе стали.

Определение Ti с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином [13]

Количество: 1—6 мкг/мл Ti.
Область кислотности: 10 н. HCl.
λ=380 нм, ε=6 700.

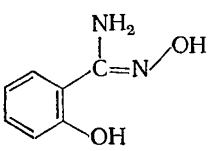
Реактивы. *БФГА,* 0,1%-ный раствор в хлороформе.
$SnCl_2$, 5 *М* раствор в конц. HCl.
HCl, 10 н. раствор.
Хлороформ.

К 1 мл кислого раствора пробы, содержащего 10—50 мкг Ti и помещенного в делительную воронку, добавляют 2,5 мл $SnCl_2$ и разбавляют приблизительно до 25 мл при помощи 10 н. HCl. Затем экстрагируют титан два раза раствором БФГА порциями по 10 мл. Экстракты объединяют, разбавляют хлороформом до 25 мл и измеряют поглощение при 380 нм относительно контрольного раствора реагентов.

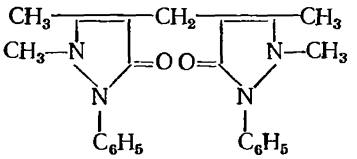
Определению не мешает 1000-кратный молярный избыток Fe и 100-кратный молярный избыток Cr, Mo, Ni, U и V; 30-кратный избыток Zr приводит к ошибке +10%, а 25-кратный избыток Ta — к ошибке +5%. Сильно мешает определению только Nb.

Этим методом можно анализировать стали, Si, Al-сплавы и огнеупорные материалы, содержащие 0,2—3% Ti, с относительной ошибкой 1,3%.

Для фотометрического определения Ti предложены также следующие реагенты [1116, 1384]: *оксин* [397], *салициламидооксим* [108], *диантипирилметан* [1328, 1667, 2454], *метилфлуорон* [1300], *ксиленоловый оранжевый* [1573], *бромпирогаллоловый красный* [2113], *пирокатехиновый фиолетовый* [1315].



салициламидооксим



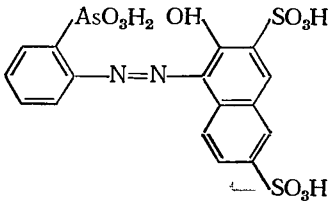
диантипирилметан

4.2.40. ТОРИЙ

Среди удобных для фотометрического определения тория реагентов важнейшие принадлежат к группе *арсенофенилазонафтолов (торин, арсеназо* и др.). Наряду с этими реагентами, но в меньшей степени находят применение реагенты типа *орто-дифенолов (ализарин, морин* и др.). Подходят также реагенты с азотом и кислородом в качестве донорных атомов, такие, как *оксин* и *аминоуксусные кислоты.*

Арсонофенилазонафтолы образуют с Th^{IV} в кислых растворах (pH≈0,5—2) хелаты состава 1 : 1. В менее кислых растворах (pH=

=4,0—8,0) образуются хелаты с соотношением компонентов Th : R=1 : 2 [2231]. *Торин (торон, торонол, АФНС, АФАНС, нафтарсон)* в растворах с pH≈1 дает красно-оранжевый хелат состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 545 нм и коэффициентом поглощения $\varepsilon_{545} \approx 16\,200$. Закон



торин

Ламберта—Бера выполняется в области концентраций 0,1—10 мкг/мл Th [1143]; для развития окраски необходимо ~5 мин; интенсивность окраски не изменяется в течение 24 ч.

С *арсеназо* [*арсеназо I, неоторин, тринатриевая соль 3-(о-арсонофенилазо)-4,5-диоксинафталин-2,7-дисульфокислоты, 3-о(-арсонофенилазо)хромотроповая кислота*] образуется фиолетовый хелат состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 565 нм. Оптимальное pH=1,0—2,3, окраска развивается мгновенно и остается постоянной в течение длительного времени [916, 1116]. Закон Ламберта—Бера выполняется в интервале концентраций 1—9 мкг/мл Th. Ошибка определения тория в концентрации 5 мкг/мл составляет ⩽2% в присутствии не более 1 мкг/мл Ce, Fe^{III}, Ti, Zr, Mo, V^{IV}, W, PO_4^{3-} и оксалата [916, 1116].

Арсеназо III [*2,7-бис-(о-арсонофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота*], в молекуле которого содержится две арсонофенилазогруппы, в сильнокислых растворах в присутствии избытка реагента образует с торием хелат состава 1 : 2. В 9 н. HCl максимум поглощения этого хелата расположен при 665 нм; коэффициент поглощения в максимуме равен 130 000 [1862]. Максимальная чувствительность определения достигается в 8 н. HCl. Определение тория с арсеназо III более чувствительно и меньше зависит от влияния других элементов, чем с торином. В слабокислых растворах мешают UO_2^{2+}, РЗЭ, Fe^{III}, Pb и Be. Цирконий селективно маскируется в 2,5—3 н. HCl щавелевой кислотой (1,6%-ная). Сульфаты, фосфаты и тартраты не мешают определению; U^{IV} необходимо окислить до UO_2^{2+} [1865].

Исследование хелатообразующих свойств *производных арсеназо III* показало, что введением заместителей, например метильной группы в бензольное кольцо, можно повысить чувствительность реагентов по отношению к четырехзарядным катионам, в то время как чувствительность по отношению к катионам РЗЭ и иттрия при этом снижается. Если бензольное кольцо заменить на нафталиновое, то металлохромные свойства индикаторов существенно ухудшаются [327]. Более высокой селективностью по сравнению с арсеназо III обладает соответствующий *дианилид, арсеназо-ДАЛ,* который в бутаноле образует с торием хелат состава 1 : 2. Коэффициент поглощения комплекса 36 000 ($\lambda_{макс}$ = 654 нм). Из 10 мл 1,2 н. HCl, содержащей *титриплекс IV (ДЦТА),* при помощи 10 мл бутанольного раствора реагента можно извлечь 1—25 мкг Th. Определению не мешает присутствие 30—50 мкмоль Cu, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, лантаноидов, Al, Ga, In, Tl^{III}, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn^{IV}, Pb, V^{V}, Nb, Bi, Cr^{III}, Mo, W, UO_2^{2+}, Mn^{II}, Fe^{III}, Co, Ni, Ru^{IV}, Pd^{II}, а также 1 моль ионов щелочных металлов, Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, ацетата, ЭДТА, цитрата и тартрата [328].

Определение Th с торином [1143, 2171]

Количество: 5—80 мкг Th на 10 мл раствора.
pH определения: 0,3—1,0.
$\lambda = 545$ нм, $\varepsilon = 16\,200$.

Реактивы. *Торин,* 0,1%-ный водный раствор.

К 0,1 н. солянокислому раствору пробы, содержащему 5—80 мкг Th, добавляют 1 мл раствора реагента и разбавляют 0,1 н. HCl до 10 мл. Через 10 мин измеряют поглощение раствора при 545 нм относительно контрольного раствора реагента.

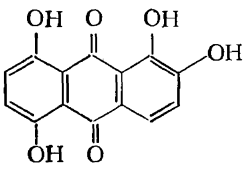
Определению тория мешают комплексообразующие анионы, такие, как фторид, оксалат, фосфат и большое количество сульфата. Если предварительно окислить U^{IV} до U^{VI}, а Fe^{III} восстановить до Fe^{II}, то 50 мкг Th можно определить с ошибкой $<5\%$ в присутствии 1000 мкг U или Fe. Интенсивность поглощения 3 мкг Zr соответствует интенсивности поглощения 1 мкг Th, а 1000 мкг La, Y, Ti и Ce^{III} — 1,3, 15, 2,5 и 2 мкг Th соответственно; Ce^{IV} окисляет реагент. Мешающее влияние UO_2^{2+} зависит от pH раствора: при pH=0,40 1000 мкг UO_2^{2+} соответствуют 1,9 мкг Th, а при pH=0,92—5,2 мкг Th. Цирконий можно маскировать винной кислотой, причем мезовинная кислота является более эффективным маскирующим реагентом [683].

Определение тория с *торином* или *арсеназо* часто требует предварительного отделения от мешающих элементов; особенно большое значение имеют ионообменные методы [1142, 1143]. Торий в присутствии U, Fe, Mo, РЗЭ и Al селективно сорбируется катионообменной смолой из 2—4 н. HCl [1523, 2098]. При использовании *анионообменного метода* и после *экстракции при помощи три-н-октилфосфиноксида (ТОФО)* торий можно определить в пробах, содержащих Pu, Np и U [1024]. От лантаноидов торий можно отделить ионообменным методом в присутствии *диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА)* [1787].

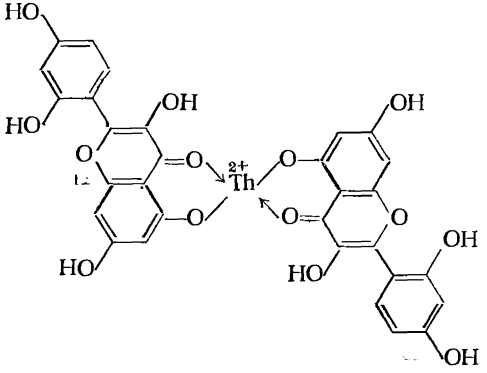
С *ализарином S* при оптимальном pH≈3 торий образует красные хелаты состава 1:1 с максимумом поглощения при 520 нм [1856]. В этих же условиях *хинализарин* образует хелат состава 1:1 с максимумом поглощения 580 нм; при помощи последнего реагента можно определить 0,9—9 мкг/мл Th [1741].

Морин [684] и *кверцетин* [1379] при pH=2,4—3,5 образуют с торием хелаты состава 1:2 (Th:R). Максимумы поглощения этих хелатов расположены при 410 нм ($\varepsilon = 41\,840$) и при 420 нм ($\varepsilon = 33\,000$) соответственно.

В литературе [684] имеются указания на образование хелатной связи между карбонильной группой и OH-группой в *орто*-положении, однако более вероятно, что хелатный цикл образуется с расположенными в *пери*-положениях OH-группами (стр. 89).



хинализарин



хелат Th с морином

Торий экстрагируется при pH=8,0—8,3 раствором *оксина* в смеси хлороформ — изоамиловый спирт (19:1). Хелат можно фотометриро-

вать при 390 нм ($\varepsilon = 10\,000$). Определению сильно мешают Ce, UO_2^{2+} и Mn [789].

Для фотометрического определения тория удобны следующие комплексонометрические металлиндикаторы: *пирокатехиновый фиолетовый* (pH=3,8; λ=480 нм; 4—24 мкг/мл Th; определению мешают Fe^{III} и Bi) [2123]; *эриохром черный Т* в присутствии ЭДТА в качестве вспомогательного реагента (λ=540 нм; ε=35 000; pH≈9; хелат состава 1 : 1) [1232]; *метилтимоловый голубой* (Th : R=1 : 2; pH=2,9—5,8; $\lambda_{макс}$= =580—585 нм; ε=49 000 при pH=4,3—4,9 [2177].

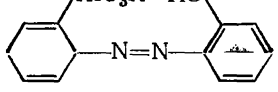
4.2.41. УРАН

Для фотометрического определения урана почти исключительно используют хелатообразующие реагенты, содержащие в качестве донорных атомов азот и кислород или два соседних атома кислорода. В фотометрических реагентах на уран сера в качестве донорного атома играет второстепенную роль.

С точки зрения применимости в качестве фотометрических реагентов для определения урана исследовано очень большое число хелатообразующих реагентов. Однако многие из предложенных методов недостаточно селективны, так что в этих случаях требуется предварительное *отделение* урана. Уран от мешающих элементов можно отделить, например, *экстракцией нитрата урана эфиром, метилизобутилкетоном, трибутилфосфатом,* а также экстракцией при помощи *теноилтрифторацетона, купферона, диэтилдитиокарбамината* и других реагентов [1116].

Большое значение в качестве хелатообразующих реагентов на уран в настоящее время имеют *оксиазосоединения (пиридилазонафтол), оксиазоарсонокислоты (арсеназо),* а также *ароматические оксиаминопроизводные (ГБОА).* В качестве реагентов на уран используются также соединения, которые в качестве донорных атомов содержат только кислород, например *о-дифенолы* и *β-дикетоны.*

Важнейшие хелатообразующие реагенты на уран, содержащие арсоногруппу, — *арсеназо I* [*3-(о-арсонофенилазо)-4,5-диоксинафталин-2,7-дисульфокислота*], *арсеназо III* [*2,7-бис-(о-арсонофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота*] и *торин* [*1-(о-арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислота*]. Хелатоборазующая группировка в этих реагентах:



В арсеназо I и торине содержится только одна такая группировка, в арсеназо III — две. В образовании комплекса всегда принимает участие только одна группировка. Все три реагента взаимодействуют с большим числом ионов, поэтому эти реагенты малоспецифичны. Хотя часть мешающих ионов можно маскировать при помощи вспомогательных комплексообразующих реагентов, однако часто необходимо предварительное отделение урана от сопровождающих элементов.

Арсеназо III образует с ураном очень устойчивый комплекс и взаимодействует с U^{IV} уже в сильнокислых растворах (6—9 н. HCl), а с UO_2^{2+} — в менее кислых (pH=1,5—3,5) [1864]. В этих условиях с реагентом взаимодействуют также Zr, Hf, Th, Np^{IV}, Bi, Fe^{III} и редкоземельные элементы. В слабокислых растворах (pH≈4) образуют хелаты Pb, Cu, Ba, Ca и NpO_2^+. Катионы с ионным радиусом меньше 0,7—0,8 Å

не дают цветных реакций с арсеназо III. В молекуле арсеназо III содержится две арсонофенилазогруппировки, а в комплексообразовании принимает участие только одна, поэтому симметричность хромофорной системы в хелате нарушается. Это приводит не только к сильному сдвигу максимума поглощения (от 540 нм для реагента до 665 нм в случае хелата), но и к появлению второй, более слабой полосы поглощения при ~610 нм.

С двух- и трехзарядными катионами металлов (в том числе с UO_2^{2+}) образуются хелаты с соотношением R : Me = 1 : 1, а с четырехзарядными (U^{4+}) — состава 1 : 1 и 2 : 1. Коэффициент поглощения хелата U^{IV} состава 2 : 1 в максимуме поглощения (665 нм) равен 100 000, а хелата UO_2^{2+} состава 1 : 1 при этой же длине волны — 53 000 [1864].

Было показано [1501], что ион UO_2^{2+} уже в сильнокислом растворе (6 н. HCl) образует с арсеназо III комплекс состава 1 : 1 ($\varepsilon = 60\,000$ при 656 нм; константа нестойкости $1{,}04 \cdot 10^{-4}$). Образование этого комплекса позволяет определять 10—250 мкг U^{VI} без предварительного отделения в присутствии 5000-кратного избытка Fe^{III}, Fe^{II}, Al, Pb, Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ba, Sr, Ni, In, Ca, La, 1000-кратного избытка Ca, Cu, Be, Hg, 500-кратного избытка Bi, Sb, Sc, Cr^{III}, 100-кратного избытка W, Sn^{IV}, Ce^{III} и 25-кратного избытка Ti. Сильно мешают определению только Th, Zr, Hf и Pu.

Хелаты, образуемые *арсеназо I,* приблизительно в 100—1000 раз менее устойчивы по сравнению с хелатами арсеназо III и образуются только в приблизительно нейтральных или слабощелочных растворах. Оптимальное pH определения UO_2^{2+} равно $8{,}5 \pm 0{,}5$ [1116, 1864].

Очень подробно исследованы реакции солей уранила с *фенольными хелатообразующими реагентами* [132, 134, 2042, 2043]. При прибавлении к растворам солей уранила *пирокатехина, пирогаллола, тайрона (пирокатехиндисульфокислоты), хромотроповой кислоты (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты)* и других соединений этого типа растворы приобретают красно-оранжевую, красно-коричневую или коричневую окраску. При этом чаще всего образуются одноядерные хелаты. С *пирогаллолом* (H_3R) при pH = 3—4 сначала образуется двухъядерный комплекс $(UO_2)_2R$, а затем — одноядерные комплексы $(UO_2)R$ и $(UO_2)R(H_2R)$ [131]. Фотометрическим методом было показано, что *пирокатехиндисульфокислота* (H_2R), если она присутствует в избытке, в кислых растворах сначала образует комплекс $(UO_2)RH$, который при pH = 3—5 гидролизуется с образованием комплекса $(UO_2)_2(OH)R_2$ [132]. Сообщалось также об образовании комплексов $(UO_2)R$ и $(UO_2)_3(OH)_2R_3$ [819]. Исследование системы UO_2^{2+} — *пирокатехин* фотометрическим методом показало, что в этой системе образуется ряд одноядерных комплексов с отношением компонентов UO_2 : R, равным 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. При исследовании системы с *тайроном* при pH = 1—3,5 был обнаружен только комплекс состава 1 : 1 [2042]. Для фотометрического определения урана эти комплексообразующие реагенты малоудобны. Образование многоядерных, частично гидролизованных комплексов наблюдалось в системах со слабыми комплексообразующими реагентами (резорцином, фенолом), а также в системах с низкой концентрацией пирокатехина. Хромотроповая кислота (1,8-диоксинафталинсульфокислота), а также пирокатехин кроме обычных комплексов образуют протонированные комплексы [133].

Для фотометрического определения урана удобен комплекс *1,8-диоксинафталин-6-сульфокислоты состава* 1 : 3 $(UO_2)R_3^{7-}$ (pH > 8,5; λ = = 420 нм; $\varepsilon = 4300$). При использовании в качестве фотометрического реагента *хромотроповой кислоты* образуется комплекс $(UO_2)R_2^{6-}$ (pH = = 8; $\lambda = 450$ нм; $\varepsilon = 2800$) [2043].

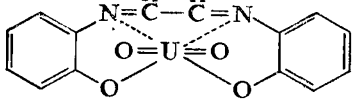
Из хелатообразующих реагентов, которые содержат окси- и кето-группу, следует отметить следующие: *дибензоилметан* (UO_2 : R = 1 : 2, pH = 6,5—8,5, 1—10 мкг/мл U, λ = 395 нм) [924, 1116, 2073, 2414]; *дитеноилметан* (UO_2 : R = 1 : 2, 0,02—0,8 мкг/мл U, λ = 420 нм) [1742]; *бензоилтрифторацетон* [1973]; *фенилфлуорон* (0,4—4 мкг/мл U, pH = 5—6, λ = 536 нм, ε = 14 000) [1873]; *диоксифенилкумарин* (UO_2 : R = 1 : 1 при pH = 5,4—6,0, $\leqslant$9 мкг/мл U, λ = 430 нм) [989]; *хинализарин* (UO_2 : R = = 1 : 1, 4—20 мкг/мл U, $\lambda_{макс}$ = 630 нм) [1756].

В случае *ксиленолового оранжевого* в образовании хелата участвует аминодиуксусная группировка (20—200 мкг U^{IV}; λ = 568 нм; ε = 51 000; UO_2 : R = 1 : 1 при pH = 1,2 и UO_2 : R = 1 : 2 при pH = 3,5—3,7) [1568].

Комплексообразующие реагенты на уран с донорными атомами кислорода и азота представляют собой в основном ароматические *амины* и *оксиазосоединения*. Сравнительно небольшое значение имеют *гидроксамовые кислоты* и *оксимы*, среди которых следует отметить следующие: *бензгидроксамовая кислота* (UO_2 : R = 1 : 1 при pH = 3,5 или UO_2 : R = 1 : 2 при pH > 5,5, хелат экстрагируется гексанолом при pH = =6,2, λ = 380 нм) [1377]; *N-фенилбензгидроксамовая кислота* [570]; *никотинилгидроксамовая кислота* (UO_2 : R = 1 : 1 при pH = 7, образуются также комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2 при pH = 3, $\lambda_{макс}$ = 380 нм при pH = 6—8) [1811]; *фурилдиоксим* (2,5—40 мкг/мл U, pH = 6,25—8,60, λ = 428 нм, ε = 3224) [2050]; *салицилальдоксим* (UO_2 : R = 1 : 1, 10—60 мкг/мл U, pH = 8,5—9,3, λ = 400 нм) [1795].

При помощи *8-оксихинолина* уран можно количественно экстрагировать хлороформом (pH = 5,7—9,8) в виде оксината уранила. В зависимости от концентрации урана интенсивность поглощения измеряют при 400, 420 и 440 нм. Мешающее определению Fe^{III} можно восстановить при помощи KI. В присутствии NaCN определению 10 мкг U не мешают 500 мкг Fe, 50 мг Cu, 20 мг Ni или Co [1995]. Если измерять поглощение экстракта при 425 нм, то возможно определение 50—600 мкг U [908]. Хлороформ экстрагирует также и хелаты урана с *галогенопроизводными оксина (5,7-дихлор-, 5,7-дибром-, 5,7-дииод- и 5-хлор-7-иодоксином)*. Область экстракции дихлороксината урана сдвигается на 0,58 единицы pH в более кислую область по сравнению с оксинатом [571]. С *7-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислотой (ферроном)* UO_2^{2+} в водном растворе (оптимальное pH = 4,5—5,5) образует коричневый хелат состава UO_2 : R = 1 : 2. Спектр поглощения соединения имеет максимумы при 360 и 520 нм. Однако для определения урана это соединение малопригодно, так как феррон сам имеет максимум поглощения при 360 нм, а хелат феррона с Fe сильно поглощает при ~600 нм [1397].

Глиоксаль-бис-2-оксианил (ГБОА) образует в щелочных растворах с двухзарядными катионами металлов (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn), а также с UO_2^{2+} [141] красно-фиолетовые хелаты состава 2 : 1. В координационной сфере комплексов этих металлов, кроме урана, два координационных места сохраняются свободными и бывают заняты двумя молекулами воды или спирта [2231] (см. также стр. 76).



Байер с сотр. [143] описал чувствительный фотометрический метод определения малых количеств урана с ГБОА, который, однако, в большинстве случаев требует предварительного отделения урана от сопут-

ствующих металлов. Необходимость отделения урана можно избежать, если, следуя Умланду и сотр. [2237], проводить определение в сильнощелочном (pH=12,5—13), содержащем винную кислоту водно-метанольном растворе (1 : 1) при комнатной температуре. Для маскирования меди, которая с ГБОА образует более устойчивый комплекс, чем комплекс уранила, добавляют ЭДТА. Определению UO_2^{2+} не мешает присутствие ЭДТА в 1500-кратном молярном избытке. ГБОА, присутствующий в избытке, образует комплексы со многими двухзарядными катионами металлов, давая интенсивно окрашенные растворимые, но несколько менее устойчивые комплексы, которые при добавлении соли свинца разрушаются. Сначала свинец также образует интенсивно окрашенное голубое соединение, которое через 10—20 с разлагается с образованием бесцветного комплекса свинца и *о*-аминофенола. Этот комплекс настолько устойчив, что в присутствии большого количества свинца только медь быстро и уран несколько медленнее образуют хелаты с ГБОА, а такие металлы, как Zn, Cd, Co, Ni и другие вообще не взаимодействуют с этим реагентом.

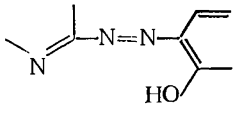
Определение U с ГБОА [2237]

Количество: 1—30 мкг/мл U.
pH определения: 12,5—13.
λ=565 нм.

Реактивы. *ГБОА,* 0,008 М (~0,2%-ный) раствор в метаноле. Раствор готовят ежедневно.
Тартрат калия и натрия, 0,5 М раствор.
ЭДТА, 0,25 М раствор.
Ацетат свинца, 0,01 М раствор.

К анализируемому раствору, содержащему 50—150 мкг урана и помещенному в мерную колбу на 50 мл, добавляют 2 мл тартрата калия и натрия, 1—3 мл ЭДТА, 2 мл ГБОА и 1 н. раствор NaOH до достижения pH=12,5—13. После этого к раствору прибавляют 23 мл метанола и спустя 5 мин 2 мл ацетата свинца. Через 50 мин раствор разбавляют водой до метки и измеряют поглощение при 560—590 нм относительно контрольного раствора реагентов. (Этот метод в отсутствие урана и ЭДТА можно использовать для специфического определения *меди.*)

Некоторые оксиазокрасители общей формулы



образуют с уранил-ионом интенсивно окрашенные хелаты состава 1 : 1. Образующийся в щелочных растворах хелат *1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН)* не растворяется в воде [408, 418], но в присутствии большого количества нейтральных солей (NaCl, Na_2SO_4) экстрагируется хлороформом [1967]; коэффициент поглощения хелата 23 000 ($\lambda_{макс}$=560 нм) [685]. Для устранения влияния ряда металлов в качестве вспомогательных комплексообразующих реагентов можно использовать ЭДТА или KCN, однако ЭДТА в некоторой степени препятствует образованию комплекса урана с ПАН.

Хелат уранил-иона с *4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР)* в противоположность хелату ПАН растворим в воде. Коэффициент поглощения этого комплекса равен 38 700 в максимуме поглощения при 530 нм. Состав комплекса соответствует соотношению компонентов 1 : 1 по данным [685] и 1 : 2 по данным [737]. Довольно селективное определение урана возможно в присутствии *ЦДТА, сульфосалициловой кислоты* и *фторидов*; однако определение можно проводить в присутствии не более 50-кратного избытка тория.

Определение U с ПАР [685]

Количество: <6 мкг/мл U.
pH определения: 8.
λ=530 нм, ε=38 700.

Реактивы. *ПАР*, 0,2%-ный водный раствор.
Маскирующий раствор. 50 г циклогександиаминтетрауксусной кислоты (ДЦТА), 5 г NaF и 130 г сульфосалициловой кислоты суспендируют в 500 мл воды, добавляют раствор NaOH до достижения pH=8 и разбавляют водой до 1 л.
Триэтаноламиновый буферный раствор (1 М). 149 г триэтаноламина растворяют в 800 мл воды, добавляют HCl до достижения pH=8 и разбавляют водой до 1 л.

К нейтральному или слабокислому раствору пробы, содержащему <300 мкг урана(VI), добавляют 5 мл маскирующего раствора, 5 мл буферного раствора, 2 мл раствора ПАР и разбавляют водой до 50 мл. Поглощение раствора измеряют при 530 нм относительно контрольного раствора реагентов. В присутствии более 200 мкг Fe измерение проводят через 10—15 мин.

Ошибка определения 103 мкг U составляет $\leqslant$1% в присутствии не более 1 мг следующих металлов: Al, Be, Bi, Ca, Cd, Ce^{III}, Co, Hg, Li, Mg, Mn, Mo, NH_4^+, Nd, Ni, Pb, Sb^{III}, Th, W, Zn и PO_4^{3-}.

Ошибка составляет $\leqslant$3% в присутствии металлов (мг): Cr^{VI} (1), Cu (1), Sn (1), Th (5), Ti (1), а также 2 мг Fe (если измерение проводить через 10—15 мин).

Сильно мешают V^V, Zr, Fe^{III}, Cr^{III} и SiO_3^{2-}. Влияние циркония (не более 2 мг) можно устранить добавлением винной кислоты, а ванадия — восстановлением аскорбиновой кислотой. Для повышения селективности определения можно использовать предварительное выделение урана при помощи хелатной смолы дауэкс-A1; однако ванадий мешает определению и в этом случае.

Уранил-ион образует с *4-(2-тиазолилазо)резорцином (ТАР)* комплексы с соотношением компонентов 1:1 состава $UO_2(TAP)H^+$ при pH<3 и $UO_2(TAP)$ при pH>3,5. Определение урана при помощи ТАР в триэтаноламиновом буферном растворе (pH=7,5—7,8) в присутствии небольшого избытка реагента несколько менее чувствительно по сравнению с применением ПАР, но более селективно. Метод позволяет определять 0,4—2,4 мкг/мл U (λ=530—545 нм). Для маскирования мешающих металлов используют циклогександиаминтетрауксусную кислоту (ДЦТА, титриплекс IV) [2041].

Серусодержащими хелатообразующими реагентами, удобными для фотометрического определения урана, являются *тиогликолевая кислота* (желто-оранжевый комплекс, $\lambda_{макс}$=350—400 нм, pH=7,6—10,7, сильно мешает Fe) [499], *тиомалеиновая кислота* (5—110 мкг/мл U, pH=8,5—10,5, λ=430 нм) [211] и *диэтилдитиокарбаминат (ДЭДК)* [824]. ДЭДК взаимодействует с ураном в водном растворе (pH=5—14) с образованием желто-оранжевого хелата ($\lambda_{макс}$=423 нм). При помощи этого реагента возможно определение 2—25 мкг/мл U.

4.2.42. ФОСФОР

Для фотометрического определения фосфора (фосфатов) пригодна всего только одна реакция — реакция образования *гетерополикислот*. В слабокислых растворах при добавлении молибдатов образуется желтая *додекамолибдатофосфорная кислота* $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, которая ниже будет сокращенно обозначаться PMo и рассматривается как чисто неорганический хелат. Таким же образом образуется бесцветная *додекавольфраматофосфорная кислота (PB)* и желто-красная *молибдатованадатофосфорная кислота (PBMo)*. Эти кислоты можно использовать для

определения фосфора; особенно удобна РМо, которая применяется также для гравиметрического и титриметрического определения [1004—1006].

Механизм образования додекагетерополикислот из мономерного молибдата или соответственно вольфрамата, несмотря на многочисленные и интенсивные усилия, до сих пор еще достоверно не известен [764—766, 988, 2047]. В системе с *вольфраматом* сначала образуется паравольфрамат А $[W_6O_{20}(OH)]^{5-}$, который постепенно, через несколько промежуточных форм, превращается в додекаметавольфрамат $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$. Однако гетерополивольфрамат, по-видимому, образуется не из своего структурного аналога, метавольфрамата, замещением гетероатома, а из низшей конденсированной изополикислоты, вероятно из паравольфрамата.

В *системе с молибдатом,* возможно, имеет место та же последовательность реакций, как и в системе с вольфраматом. Однако в этой системе скорость установления равновесий конденсации очень велика, а различия в свойствах продуктов конденсации очень малы. Многочисленные работы по этому вопросу противоречивы, и пока нет возможности выбрать бесспорный механизм образования изо- и гетерополимолибдатов.

В высокосимметричную координационную сферу центрального атома гетерополикислоты (разд. 1.3.10) могут входить Mo, W и до известной степени V. Можно постепенно замещать один или два «донорных атома» гетерополикислоты; при этом образуются молибдатовольфрамато-, молибдатованадато-, вольфраматованадато- и молибдатовольфраматованадатокислоты.

Наконец, донорные атомы поликислоты можно частично восстановить до Mo^V или до W^V соответственно с образованием интенсивно окрашенного в синий цвет соединения. Существенно, что гетерополикислота восстанавливается легче соответствующей изополикислоты, использующейся в качестве реагента.

Фотометрическое определение гетерополикислот или центрального атома гетерополикислот возможно различными методами; с этой точки зрения молибдатофосфорная кислота наиболее исследована. Широко распространен так называемый *метод фосфорномолибденовой сини,* при котором сначала образующаяся желтая РМо восстанавливается каким-либо восстановителем (например, $SnCl_2$) в *синее гетерополисоединение,* содержащее частично пятивалентный молибден. Преимущество этого метода — высокий коэффициент поглощения комплекса в видимой области спектра ($\varepsilon = 22\,700$ при 725 нм) [1239], а недостаток — плохая воспроизводимость, особенно при не очень строгом соблюдении условий эксперимента.

Определение, основанное на измерении интенсивности окраски РМо в водном растворе при 365 нм (Hg), менее чувствительно ($\varepsilon = 3850$), но в гораздо меньшей степени зависит от условий работы. Особенно удобны *экстракция РМо кислородсодержащими органическими растворителями* и фотометрирование желтого экстракта. При этом удается устранить многие помехи, а благодаря измерению в более коротковолновой области спектра, например при 313 нм (Hg), можно определить фосфор с такой же чувствительностью, как в методе с использованием синего гетерополисоединения ($\varepsilon = 24\,400$ при 310 нм) [2304].

Фотометрическое определение желтой *РМо в водных растворах* в коротковолновой области едва ли возможно, так как присутствующий в большом избытке молибденовый реагент очень сильно поглощает в этой области спектра; при использовании же экстракционного метода молибденовый реагент остается в водной фазе.

Измерение в видимой области спектра возможно также, когда в гетерополикислоте часть молибдена замещена на ванадий. *Молибдатованадатофосфорная кислота* $PV_2Mo_{10}O_{40}^{5-}$ достаточно сильно поглощает в более длинноволновой области и используется для визуального колориметрического определения. Методика в этом случае особенно проста. При увеличении длины волны измерения чувствительность определения снижается, но одновременно снижается влияние примесей. Определению сильно мешают Fe^{III} и Cr^{VI} (из-за собственной окраски), Si и As (благодаря образованию гетерополикислот, которые, правда, образуются очень медленно), восстановители, а также фториды и органические комплексообразующие кислоты. Рекомендуется проводить измерения при следующих длинах волн (нм): 460 [1097], 436 [750], 405 [1740], 400 [1748] и 315 [1401]. Измерение при наиболее короткой длине волны (315 нм) удобно только при применении очень разбавленных растворов проб и реагентов. Во всех остальных случаях можно выбрать любую длину волны в дальней УФ-области спектра, так как спектр поглощения PVMo в этой области представляет собой широкую полосу и характеризуется слабым равномерным снижением коэффициента поглощения при переходе в более длинноволновую область.

Определение PO_4^{3-} с ванадатомолибдатофосфатом [1740]

Количество: 0,2—9 мкг/мл P.
Область кислотности: 5—10 мл 3,6 н. H_2SO_4 на 50 мл раствора.
λ=405 нм.

Реактив для определения фосфора. *Раствор А:* приблизительно 0,25%-ный раствор ванадата аммония. 2,5 г ванадата аммония растворяют в 500 мл слабокипящей воды, после охлаждения к раствору добавляют 20 мл конц. HNO_3 и разбавляют до 1000 мл. *Раствор Б:* приблизительно 10%-ный раствор молибдата аммония. 100 г молибдата аммония растворяют в 500 мл воды при 50 °С. Раствор охлаждают, осторожно смешивают с 100 мл конц. H_2SO_4, вновь охлаждают и разбавляют до 1000 мл.
Равные объемы растворов А и Б смешивают; полученный реактив устойчив в течение нескольких месяцев.
Серная кислота, ~3,6 н. (~10%-ный) раствор.

К нейтральному водному раствору пробы добавляют 10 мл серной кислоты и при помешивании 10 мл реактива для определения фосфора. Полученный таким образом раствор разбавляют водой до 50 мл и через 5 мин измеряют поглощение при 405 нм относительно контрольного раствора реагентов.

Если анализируемый раствор пробы уже содержит серную кислоту, то добавляют соответственно ее меньше. Помимо серной кислоты, которая вносится вместе с реактивом для определения фосфора, анализируемый раствор должен содержать 5—10 мл разб. H_2SO_4 (0,5—1 мл конц. H_2SO_4 на 50 мл). Интенсивность окраски постоянна в течение 2 ч. Стандартное отклонение 0,5%.

Метод используется при анализе биологических материалов после вскрытия образцов по Кьельдалю. Определению не мешают следующие ионы [в скобках указаны предельно допустимые количества (мг) на 50 мл]: Na (250), K (250), Ca (125), Mg (125), Al (125), Fe^{III} (0,125), AsO_4^{3-} (0,25), SiO_2 (5), F^- (25), оксалат (50), тартрат (50), лактат (100), цитрат (500), пируват (0,5), трихлорацетат (750).

Очень чувствительное определение фосфора в виде *фосфорномолибденовой сини* после восстановления желтой PMo можно провести в водном растворе [832, 1889]. Однако в этом случае определению мешают другие элементы, также образующие гетерополикислоты (Si, As, Ge), избыток молибденового реагента, так как он в этих условиях восстанавливается, а также ионы тяжелых металлов из-за собственной окраски. Поэтому целесообразнее образующуюся в водном растворе PMo экстрагировать органическим растворителем и проводить восстановление только в органической фазе [2088]. По сравнению с обычно использующимся бутанолом *для экстракции* более удобен, по-видимому,

бутилацетат, поскольку этот реагент практически не извлекает молибдат [2396]. В зависимости от эффективности восстановителя можно восстановить 2 или 4 атома молибдена из 12 атомов гетерополикислоты. Спектры поглощения образующихся при этом соединений различаются по окраске, поэтому следует тщательно соблюдать условия работы. Интенсивность синей окраски соединения зависит также от природы растворителя, ионов тяжелых металлов (которые играют роль катализаторов) и минеральной кислоты в водном растворе [474, 1107, 1582].

Для получения воспроизводимых результатов лучше всего использовать *метод стандартных добавок.* При этом измеряют интенсивность поглощения собственно анализируемого раствора и части раствора, к которой добавляют известное количество фосфора (например, 10 мкг). Обе пробы фотометрируют относительно одного и того же контрольного раствора реагентов. Поглощение, обусловленное добавленным количеством фосфора, используют в качестве исходной величины при расчете содержания фосфора по поглощению анализируемого раствора. Необходимость в построении калибровочного графика отпадает.

Определение PO_4^{3-} в виде фосфорномолибденовой сини [1572]

Количество: $\leqslant$30 мкг P.
Область кислотности: $\geqslant$0,45 н. H_2SO_4 (при экстракции).
$\lambda = 725$ нм, $\varepsilon = 16\,300$.

Реактивы. *Стандартный раствор фосфора,* 0,4395 г KH_2PO_4 растворяют в 1000 мл воды (содержание фосфора 0,1 мг/мл). Рабочий раствор готовят разбавлением 5 мл исходного раствора до 250 мл (содержание фосфора 2 мкг/мл).
Молибдат аммония, 5%-ный раствор. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.
Хлорид олова(II). 10 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 25 мл конц. HCl.
Раствор восстановителя. 1,3 г аскорбиновой кислоты растворяют в 20 мл воды, к полученному раствору добавляют 1,3 мл раствора $SnCl_2$, 15 мл 9 н. H_2SO_4 и разбавляют водой до 100 мл.
изо-Бутилацетат.

К 25 мл кислого раствора пробы добавляют H_2SO_4 или раствора NH_3 до достижения pH=0,35 (по pH-метру), 5 мл 5%-ного раствора молибдата аммония и спустя 10 мин 2,5 мл 9 н. H_2SO_4. Полученный раствор переносят в делительную воронку на 100 мл, разбавляют водой до $\sim$50 мл и экстрагируют PMo *изо*-бутилацетатом порциями по 8 и 5 мл, перемещивая фазы каждый раз 1 мин. Экстракты помещают в другую делительную воронку, тщательно отделяя остатки водной фазы, и перемешивают в течение 45 с с 3 мл раствора восстановителя и оставляют стоять на 5 мин. После этого обе фазы переносят в мерную колбу на 25 мл, ополаскивают делительную воронку метанолом и метанолом же разбавляют раствор до метки для гомогенизации смеси.
Аналогично готовят вторую пробу, к которой добавляют 5 мл стандартного раствора фосфора (10 мкг P). Обе пробы фотометрируют при 725 нм относительно контрольного раствора реактивов. Значение коэффициента поглощения, обусловленное добавлением 10 мкг P, используют для расчета содержания P в анализируемой пробе.
Поглощение раствора остается постоянным в течение 24 ч, однако в присутствии Fe^{III} или Cu^{II} — только в течение 30 мин или 1 ч соответственно. Стандартное отклонение составляет 0,8% при анализе раствора с концентрацией фосфора 0,4 мкг/мл.

Определению фосфора не мешают 2 г солей натрия, $\leqslant$250 мг Cu^{II}, $\leqslant$100 мг Fe, $\leqslant$200 мг винной кислоты, $\leqslant$500 мкг Ti, $\leqslant$500 мкг W. Ce^{IV} и V^{V} следует предварительно восстановить; для этого к раствору добавляют 1 мл 10%-ного раствора гидроксиламина и нагревают. На каждые 250 мг Th добавляют 1 г Na_2SO_4 для предотвращения образования осадка; Zr, Nb и Ti маскируют, добавляя 0,4 мл 40%-ного раствора HF, причем избыток HF перед установлением pH связывают в комплекс добавлением 30 мл насыщенного раствора борной кислоты. Определению фосфора мешают As^{V}; 1 мг As^{V} соответствует 1 мкг P. Кремний также мешает определению, но в гораздо меньшей степени.

Наиболее сильно определению фосфора в виде PMo мешают Si, As и Ge — элементы, которые сами образуют поликислоты. Для устранения

влияния этих элементов можно использовать *различие в скоростях образования и разложения гетерополикислот в водном растворе.* Еще более эффективны методы отделения, основанные *на различии коэффициентов распределения этих кислот при экстракции кислородсодержащими органическими растворителями.* PMo и AsMo образуются в слабокислых растворах очень быстро, но и быстро разрушаются при добавлении к раствору маскирующих реагентов на молибден (лимонная и винная кислоты) или подкислении раствора. Напротив, *молибдатокремневая и молибдатогерманевая кислоты (SiMo, GeMo)* образуются медленнее, но они более устойчивы. Молибдатогетерополикислоты фосфора и мышьяка количественно экстрагируются уже из слабокислых растворов относительно малоактивными органическими растворителями (простыми и сложными эфирами). Для извлечения SiMo и GeMo необходимы более активные органические растворители (спирты, кетоны) и более кислые растворы. Разделение молибдатокислот хорошо исследовано. Для практических целей особенно большое значение имеет *селективная экстракция PMo* в присутствии SiMo бутилацетатом, а также смесью хлороформ — бутанол (4 : 1) [33, 2262, 2304, 2396].

Фотометрическое измерение интенсивности поглощения PMo в органической фазе можно проводить при 313 нм (Hg) или 310 нм (положение максимумов поглощения), а также на плато спектра при длине волны 366 нм или в более длинноволновой области. При этом коэффициент поглощения и чувствительность определения немного снижаются.

Определение P в стали в виде желтой молибдатофосфорной кислоты [2263, 2304]

Количество: 10—100 мкг P (λ=310 нм),
40—400 мкг P (λ=360 нм).
Область кислотности: 1 н. HNO_3.
λ=310 нм, ε=24 400.
λ=366 нм (Hg), ε=6100.

Реактивы. *HNO_3*, 5 н. раствор.
Молибденовый реагент. 1,5 г $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 мл воды и хранят в полиэтиленовой посуде.
Экстрагент. 100 мл *н*-бутанола смешивают с 400 мл хлороформа.
$(NH_4)_2S_2O_8$, 2%-ный раствор в воде. Раствор готовят ежедневно.

Навеску стали растворяют при нагревании в 5 мл 5 н. HNO_3, добавляют 10 мл раствора $(NH_4)_2S_2O_8$, кипятят 5 мин и после охлаждения добавляют 10 мл молибденового реагента. Раствор переносят в делительную воронку на 100 мл и добавляют 10 мл экстрагента, используя экстрагент для ополаскивания сосуда, в котором растворялись пробы. Смесь перемешивают в течение 1 мин, переносят органическую фазу в мерную колбу на 25 мл, повторяют экстракцию еще раз с 10 мл экстрагента, разбавляют экстракты до 25 мл и измеряют поглощение при 310 или 366 нм относительно раствора экстрагента. Определению 25 мкг P не мешают (до 25 мг) NH_4^+, Ba, Be, Cd, Ca, Cr^{III}, Co, Cu^{II}, Li, Mg, Mn^{II}, Hg, Ni, Se^{IV}, Sr, ацетат, борат, тартрат, Br^-, Cl^-, IO_3^-, I^-, а также до 50 мг Fe^{III}.
Определению не мешают следующие ионы [в скобках приведено максимально допустимое количество (мг)]: Al (12,5), As^V (4), цитрат (5), F^- (11), формиат (10), Ce^{IV} (1), IO_4^- (1), MnO_4^- (1), Si (5), WO_4^{2-} (10), VO_3^- (1), Zn (1). Определению мешают и должны быть удалены следующие ионы: Au^{III}, Bi^{III}, Cr^{VI}, Pb, NO_2^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, Th^{IV}, UO_2^{2+}, ZrO^{2+}. Стандартное отклонение при определении 25 мкг P в чистой воде составляет 1,1%.

Использующиеся в аналитической химии «предельные» гетерополикислоты на каждый центральный атом имеют 12 «донорных» атомов. Поэтому если определять не гетерополикислоту в целом, а элемент, являющийся донорным атомом, то можно повысить *чувствительность определения* центрального атома гетерополикислоты в 12 раз [1240, 2262, 2395]. Такой подход предполагает полное отделение гетерополикислоты

от избытка реагентов. При анализе следов элементов для отделения гетерополикислот обычно используют *селективную экстракцию органическими растворителями.* После реэкстракции водным щелочным раствором молибден можно определить различными методами. Лучшие методы определения фотометрические. Современные фотометрические реагенты обеспечивают коэффициенты поглощения $\sim 1 \cdot 10^4$—$5 \cdot 10^4$ и позволяют легко определять фосфор при содержании $1 \cdot 10^{-6}$%.

На рис. 19 [2262] показана зависимость экстракции PMo и молибденовой кислоты от концентрации соляной кислоты в водной фазе при использовании в качестве экстрагента смеси диэтиловый эфир — изобутанол (5 : 1). Вид кривой экстракции PMo приблизительно зеркально-симметричен по отношению к кривой экстракции молибденовой кислоты. При концентрации HCl 0,25—0,5 н. наблюдается максимум экстракции PMo и минимум экстракции реагента. Для количественного извлечения PMo достаточно однократной экстракции приблизительно равным объемом смеси эфир — изобутанол (5 : 1). Чтобы избежать лишней операции по промыванию экстракта для удаления избытка реагента, делительную воронку после отделения основного количества водной фазы несколько раз осторожно встряхивают и удаляют остатки водной фазы. Из-за высокой концентрации молибденового реагента органическую фазу, несмотря на относительно небольшой коэффициент распределения молибденовой кислоты ($C_o : C_в = 1 : 1100$), необходимо дважды промыть 0,4 н. HCl.

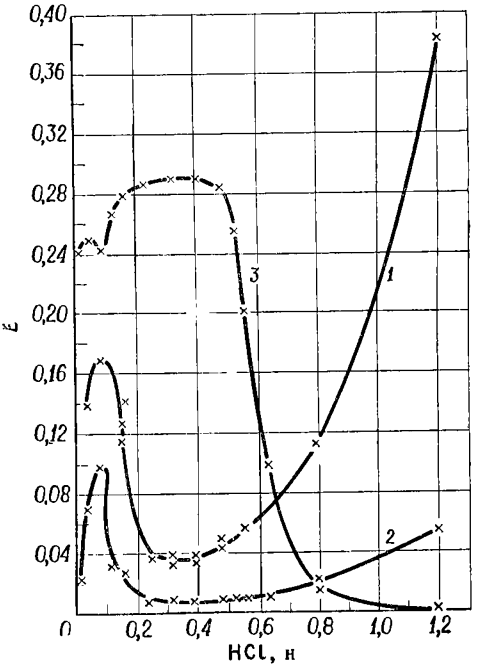


Рис. 19. Экстракция молибденовой и молибдатофосфорной кислот смесью эфир — изобутанол (5 : 1) в зависимости от кислотности среды [*Umland F., Wünsch G.*, Z. analyt. Chem., **213**, 189 (1965)].

1 — $5 \cdot 10^{-3}$М молибденовая кислота (определение с роданидом); *2* — $5 \cdot 10^{-3}$М молибденовая кислота (прямое определение при 365 нм); *3* — $5 \cdot 10^{-3}$М молибдатофосфорная кислота.

Косвенное определение P [2262]

Количество: 0,02—0,2 мкг/мл P.
Область кислотности: 0,25—0,5 н. HCl.
$\lambda = 470$ нм, $\varepsilon = 150\,600$ (формальное значение).

Реактивы. *Молибденовый реагент.* 1,51 г $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 250 мл воды. *Экстрагент.* Диэтиловый эфир и изобутанол смешивают в отношении 5 : 1 (по объему). *Сульфат меди,* 0,04%-ный раствор. 0,4 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 1 мл разбавленной серной кислоты растворяют в 1 л воды.
NH_4SCN, 50%-ный раствор.

15 мл нейтрального раствора, содержащего 1—10 мкг фосфора в виде ортофосфата, помещают в делительную воронку на 100 мл, добавляют 5 мл 2 н. HCl, 5 мл 0,025 М молибдата натрия и разбавляют водой до 25 мл. Спустя 5—10 мин экстрагируют фосфор при помощи 25 мл экстрагента, перемешивая фазы 1 мин. После отделения

водной фазы делительную воронку несколько раз осторожно встряхивают и тщательно отделяют остатки водной фазы. Эта операция имеет большое значение для получения надежных результатов. Органическую фазу промывают при помощи 20 мл 0,4 н. HCl, перемешивая фазы 1 мин, причем, как и прежде, тщательно отделяют водную фазу. После этого из органической фазы реэкстрагируют PMo сначала 10 мл, а затем дважды 5 мл 0,1 н. раствора NaOH (перемешивая в течение 1 мин и 30 с соответственно).

Объединенные щелочные вытяжки помещают в мерную колбу на 50 мл и добавляют 1 мл 0,04%-ного сульфата меди, 8,5 мл конц. HCl (12 н.), 7 мл метанола, 10 мл 50%-ного раствора роданида аммония и разбавляют 3 н. HCl до метки. Через 40—50 мин после добавления роданида аммония измеряют поглощение раствора при 470 нм в 1-сантиметровой кювете относительно контрольного раствора пробы.

Стандартное отклонение при использовании этого метода ($n=14$) составляет $2{,}8\cdot10^{-8}$ моль/л (s_c) для определения концентрации фосфора и 0,0045 (s_E) для измерения поглощения. Это соответствует отклонению $\pm0{,}5$—$\pm4{,}6\%$ в рабочем интервале концентраций фосфора. Определению 3 мкг P не мешают 1000-кратный молярный избыток Al, Fe, NH_4^+, BO_3^{3-}, F^- и SO_4^{2-}. Определению мешает 100-кратный избыток ванадата, силиката и германата, 10-кратный избыток вольфрамата и арсенит в равном количестве. *Арсенат-ион* почти количественно определяется вместе с фосфором и должен быть предварительно отделен.

Помимо определения молибдата с роданидом можно использовать другие удобные методы определения Mo и еще повысить чувствительность определения фосфора.

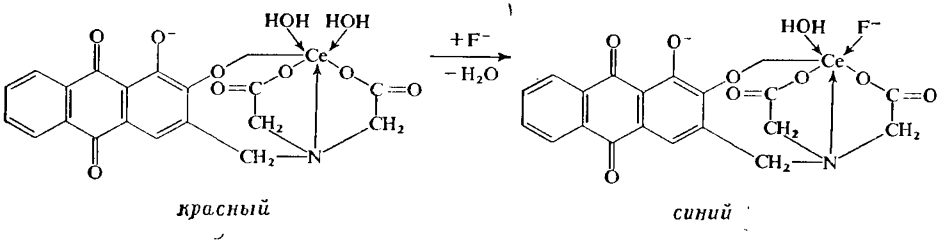
Вольфраматофосфорная кислота $H_3PW_{12}O_{40}$ образуется с бо́льшим трудом и медленнее, чем PMo, но более устойчива к разложению под действием щелочей или комплексообразующих реагентов. Эта кислота достаточно сильно поглощает лишь в УФ-области спектра ($\lambda<300$ нм), поэтому для измерения поглощения необходимы чувствительные фотометры и кварцевые кюветы. Чувствительность определения в максимуме поглощения больше, чем в случае PMo ($\varepsilon=48\,200$ при $\lambda_{макс}=265$ нм) [2259].

В заключение следует упомянуть еще один удобный метод — *экстракцию PMo органическими растворителями в виде ионных ассоциатов* с интенсивно окрашенными катионами. В этом случае концентрацию фосфора определяют фотометрически по окраске катиона; можно использовать *сафранин* ($\varepsilon=190\,000$; $\lambda=532{,}5$ нм; 0,2—2 мкг/мл P) [546] и *кристаллический фиолетовый* ($\varepsilon=81\,000$; $\lambda=582$ нм; $>0{,}01$ мкг/мл P) [91].

4.2.43. ФТОР

Принципиальное значение для всех фотометрических методов определения фтора имеет то, что трех- и четырехзаряженные катионы таких металлов, как *Al, Ge, Fe, La, Th, Zr,* образуют устойчивые *фторокомплексы.* Поэтому добавление фторид-ионов к раствору окрашенных хелатов этих металлов приводит к образованию фторокомплекса, сопровождающемуся изменением окраски раствора.

Хелатообразующие реагенты с менее чем тремя кислотными атомами водорода, такие, как *морин, эриохромциан, ализарин S* и др., при образовании комплекса вытесняются полностью. Напротив, в *хелатах Ce или La,* образованных тетрадентатным лигандом — *ализаринкомплексоном (ализарин-3-метиламин-N,N-диуксусная кислота,* АК) с тремя кислотными атомами водорода, фтором вытесняется один из двух аквалигандов [168]:



красный *синий*

В настоящее время хелаты АК с церием и лантаном считаются лучшими реагентами для фотометрического определения небольших количеств фтора; эти реагенты были предложены Белчером, Леонардом и Вестом [163].

Метод многократно модифицировался [162, 168, 169, 844, 1216, 2404]. При добавлении ацетона к реакционной смеси чувствительность определения возрастает приблизительно в два раза.

Определение F с Ce-АК-хелатом [2404]

Количество: 5—25 мкг F.
pH определения для реагента I: 4,1—4,6;
pH определения для реагента II: 4,3—4,4.
λ=617, ε=13 400.

Реактивы. *Нитрат церия,* 0,0167 М. 3,626 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в 500 мл воды. *0,0167 М раствор АК.* 0,643 г АК суспендируют в 50 мл воды, для растворения АК добавляют 0,25 мл концентрированного раствора аммиака, 0,25 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Раствор устойчив в течение двух недель. *Буферный раствор.* 60 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в 500 мл воды, к раствору добавляют 115 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1000 мл. *Реагент I.* При перемешивании смешивают 330 мл ацетона, 68 мл буферного раствора, 10 мл раствора АК, 10 мл нитрата церия и 75 мл воды. Раствор разбавляют водой до 500 мл и хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор устойчив в течение 5 дней. *Реагент II.* Готовят как и реагент I, но используют 25 мл раствора АК. Раствор устойчив в течение 2 дней.

Раствор пробы в колбе на 50 мл нейтрализуют раствором NaOH или HCl по фенолфталеину, добавляют 15 мл реагента I или II (см. ниже влияние посторонних ионов), разбавляют до 50 мл и через 20 мин фотометрируют относительно контрольного раствора пробы. Калибровочную кривую строят, используя раствор NaF.

Мешающее влияние анионов очень невелико и при использовании реагента II практически полностью устраняется. На определение фтора не влияют (в скобках приведено предельно допустимое молярное соотношение соответствующего аниона к фтору) SO_4^{2-} (77), Cl^- (770), NO_3^- (1540), PO_4^{3-} (2), борат (38), силикат (38); сильно мешают анионы NO_2^- и SO_3^{2-}.

В присутствии мешающих определению катионов более удобен реагент I. В этом случае допустимо присутствие Fe до соотношения 1 : 1, Mg (1 : 190 мкг), Ca (1 : 770 мкг). В любом случае определению мешает Al.

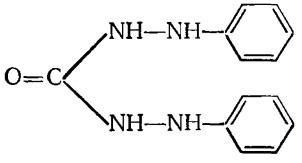
Помимо описанного выше прямого метода фотометрического определения фтора используют многочисленные *косвенные методы,* основанные на том, что окрашенные хелаты при добавлении фтора более или менее полно переходят в бесцветные фторокомплексы центрального иона. При этом уменьшение оптической плотности раствора пропорционально содержанию фтора. Определению фтора при помощи этих методов в большей или меньшей степени мешают все ионы, которые также образуют устойчивые фторокомплексы, такие, как Al, Be, Fe, Th, Zr, B

и др. Во всех этих случаях фтор рекомендуется предварительно отделять дистилляцией в виде H_2SiF_6.

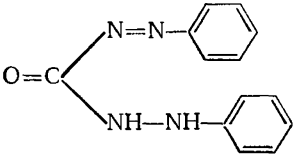
Для определения фтора (с большой или меньшей чувствительностью) используется *его обесцвечивающее действие на окрашенные лаки и окрашенные хелаты* следующих многозарядных катионов с органическими красителями: *тория с ализарином S* [942, 1231], *хромазуролом S* [1775], *тороном (торином)* [803, 923], *неоторином* [601], *фенилфлуороном* [307] и *ксиленоловым оранжевым* [1777]; *циркония с ализарином S* [61, 338, 1779, 1963], *эриохромцианом R* [9, 1374, 1855, 1952, 2000, 2162, 2275] и *ксиленоловым оранжевым* [2274]; *алюминия с хромазуролом S* [1371] и *эриохромцианом R* [1369, 1780, 2176]; *бериллия с хромазуролом S* [1996], а также *железа с салициловой* [1799] и *сульфосалициловой* [1199] *кислотами* и *ферроном* [7, 2271].

4.2.44. ХРОМ

В качестве реагента для фотометрического определения хрома, особенно небольших количеств, наиболее широко применяют *дифенилкарбазид*. В этом случае хром должен находиться в растворе в виде *хромат-иона*. Данные о реакции хрома с этим реагентом противоречивы. По мнению Мачата [1337], происходит окислительно-восстановительная реакция с последующим комплексообразованием. При реакции Cr^{VI} и дифенилкарбазид переходят соответственно в Cr^{III} и *дифенилкарбазон*. Оба продукта взаимодействуют друг с другом с образованием фиолетового хелата, который, по-видимому, представляет собой катион, стабилизирующийся за счет энергии резонанса.



дифенилкарбазид



дифенилкарбазон

Спектр поглощения соединения, образующегося из Cr^{VI} и дифенилкарбазида, совпадает со спектром соединения Cr^{III} с дифенилкарбазоном, так что, по-видимому, оба соединения идентичны [1337]. Однако раствор Cr^{III} нельзя использовать для анализа, так как устойчивые аквo- и галогеноаквокомплексы хрома взаимодействуют с хелатными лигандами очень медленно. В то же время с хромат-ионом хелат образуется мгновенно. Окраска в растворе $\sim$0,2 н. H_2SO_4 довольно устойчива, но медленно разрушается H_3PO_4. Если эта кислота используется для маскирования Fe, то раствор следует фотометрировать сразу же после ее добавления.

Определению хрома с дифенилкарбазидом в водном растворе мешают многие ионы, особенно Mo и V. Fe, Cu, W и Hg мешают, если присутствуют в 10—100-кратном избытке. Мешают также большие количества Na_2SO_4. Однако даже большие количества Ni, Co, Mn, Ti, Zn, Cd, Bi не мешают определению. Перед определением хрома с дифенилкарбазидом W, Mo и V можно отделить распределительной хроматографией, а Nb, Ta и W — ионообменным методом [95]. Al, Fe, V, Mo и Ti уже на холоду образуют с ацетилацетоном экстрагируемые хелаты. Эти металлы можно отделить от хрома, так как гидратированный ион Cr^{III}, напротив, взаимодействует с ацетилацетоном только при нагревании раствора до кипения [1365].

При определении *следов хрома в чистом тантале* его экстрагируют в виде ацетилацетоната и после разрушения органического комплекса проводят реакцию с дифенилкарбазидом [912]. Однако в этом случае перед добавлением реагента весь хром следует перевести в хромат. Если необходимо окончательное определение в этом же растворе, то избыток окислителя надо разрушить продолжительным нагреванием раствора при температуре кипения.

Поэтому целесообразно перед определением отделить хром в виде *хромата экстракцией метилизобутилкетоном (МИБК)*. В этом случае образование окрашенного хелата и фотометрическое определение можно провести непосредственно в органической фазе [506].

При помощи МИБК хромат лучше всего экстрагировать из ~1 н. раствора соляной кислоты. Для полного отделения вполне достаточно однократной экстракции при температуре 0—10 °С, поэтому необходимо предварительное охлаждение раствора на ледяной бане; МИБК предварительно насыщают 1 н. HCl.

Определение Cr с раствором дифенилкарбазида в метилизобутилкетоне [506]

Количество: 30—500 мкг или 0,25—1 мкг/мл Cr.
λ=540 нм, ε=27 000.

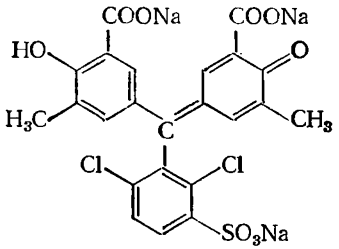
Реактивы. *МИБК (метилизобутилкетон)*, насыщенный 1 н. HCl. МИБК непосредственно перед использованием встряхивают с равным объемом 1 н. HCl.
Дифенилкарбазид, 0,25%-ный раствор в МИБК. Раствор устойчив лишь непродолжительное время и может использоваться только до тех пор, пока не приобретет желто-коричневую окраску.
Раствор 0,072 н. H_2SO_4 в МИБК. 1 мл конц. H_2SO_4 растворяют в МИБК и разбавляют МИБК до 500 мл.
$AgNO_3$, 0,1 М раствор.
$K_2S_2O_8$.

К раствору пробы, содержащему 30—500 мкг Cr, добавляют 30 мл воды, 10 мл конц. HNO_3 и нагревают до полного растворения пробы. Затем прибавляют 2 мл 85%-ной H_3PO_4 и разбавляют водой до 40 мл. Для окисления хрома добавляют 1—2 мл 0,1 н. раствора $AgNO_3$ и при помешивании раствора — небольшими порциями 2 г $K_2S_2O_8$. Раствор кипятят 15 мин и после охлаждения переносят в мерную колбу на 250 мл. Аликвотную часть полученного раствора (5—15 мл) помещают в делительную воронку на 50—60 мл, разбавляют водой до 18 мл, прибавляют 2 мл 10 М H_3PO_4 и точно 10 мл МИБК, насыщенного 1 н. HCl. Смесь в делительной воронке помещают на 5 мин в ледяную баню. После этого добавляют 2 мл 10 н. HCl, перемешивают 1 мин и отбрасывают водную фазу. В присутствии более 8 мг железа экстракт промывают при помощи 20 мл 1 н. HCl.
Точно 5 мл экстракта, содержащего хром, помещают в кювету, в которой находится 1 мл раствора дифенилкарбазида, перемешивают и оставляют стоять на 15 мин. Затем фотометрируют в течение 10 мин при 540 нм относительно контрольного раствора.

Даже без добавления H_3PO_4 к водному раствору пробы, а также без промывания органического экстракта определению хрома не мешает присутствие 2 мг Fe, 0,5 мг V и по 50 мкг Hg^{II}, Mo^{VI} и Sn^{IV} в анализируемой части раствора. При использовании описанной методики влияние металлов значительно меньше, например определению не мешает присутствие до 320 мг железа.

Особенно с высокой чувствительностью возможно *определение трехвалентного хрома с эриохромцианом R, ксиленоловым оранжевым, тирином и хромазуролом S* [1312, 1317]. С последним реагентом при комнатной температуре хром образует красно-фиолетовый комплекс очень медленно, однако при температуре кипения (на водяной бане) комплекс образуется в течение 30 мин. Комплекс имеет максимум поглощения

при 560 нм и состав Cr : R = 1 : 2. Закон Ламберта—Бера выполняется в области концентраций хрома 0,04—0,4 мкг/мл.



хромазурол S

Определение Cr с хромазуролом S [1317]

Количество: 2—20 мкг Cr.
pH определения: 3,6.
λ=570 нм.

Реактивы. *Хромазурол,* $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор. 0,6050 г в 1000 мл воды. Раствор устойчив. *Ацетатный буферный раствор,* pH=3,6 (0,2 М по ацетат-иону).
Метиловый оранжевый, 0,01%-ный водный раствор.

К 10—15 мл раствора пробы, содержащего 2—20 мкг Cr, добавляют 4 капли метилового оранжевого и NH_3 или HNO_3 до красно-оранжевой окраски раствора (pH=3,6). Затем прибавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, 2 мл раствора хромазурола S, разбавляют водой до 20—30 мл и нагревают 30 мин. После охлаждения раствор разбавляют до 50 мл и измеряют поглощение при 570 нм относительно контрольного раствора пробы.

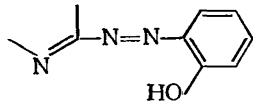
Определению мешают Cu^{2+}, Hg_2^{2+}, Al^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-} и комплексообразующие реагенты. Если необходимо, хром сначала можно отделить от мешающих элементов *экстракцией в виде голубой пероксохромовой кислоты* [309]. Определению не мешает присутствие Zn^{2+} и Ag^+ в 50-кратном, Pb^{2+}, Mn^{2+} и Co^{2+} в 250-кратном, Ni^{2+}, SO_4^{2-}, I^- в 500-кратном и AsO_3^{3-}, Br^-, Cl^-, NO_3^-, Cd^{2+}, щелочных и щелочноземельных металлов в 2000-кратном избытке.

Помимо указанных многие другие реагенты образуют с Cr^{III} окрашенные, пригодные для фотометрического определения хелаты, которые экстрагируются органическими растворителями. Были предложены, например, *растворы 8-оксихинолина и 8-оксихинальдина в хлороформе* [2148], *теноилтрифторацетона в бензоле* (8—20 мкг/мл Cr) [1310] и *ацетилацетона в хлороформе* [1356].

4.2.45. ЦИНК

Для фотометрического определения цинка применяются в основном хелатообразующие реагенты, которые в качестве донорных атомов содержат кислород и азот. Среди серусодержащих реагентов используют только *дитизон и диэтилдитиокарбаминат натрия (ДЭДК).*

Из реагентов первой группы наибольшее значение имеют *азокрасители с группировкой*

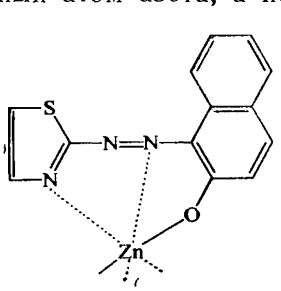


которые со многими металлами образуют красные хелаты [418]. Селективность определения можно повысить, если использовать вспомогательные комплексообразующие реагенты. Чувствительность опреде-

ления (практически независимо от типа ионов металлов) снижается в следующем ряду реагентов: *2-пиридин-1-азонафтол (ПАН)>2-пиридин-4-азорезорцин (ПАР)>2-пиридин-1-азо-2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота>2-пиридиназоорцин>2-пиридиназохромотроповая кислота>>2-пиридин-1-азоамино-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота* [902]. Особенно большое значение для определения Zn имеет ПАН [203, 2436], меньшее — производные с *тиазолазогруппировкой,* например *1-(2-тиазолазо)нафтол-2(ТАН)* [1063]. В качестве реагентов на цинк исследовали *4-(тиазолазо)резорцин(ТАР)* [902] наряду с другими *производными тиазолазофенолов* [1063]. *N-Метиланабазин-α-азо-β-нафтол* при pH=6—6,5 образует с цинком хелат состава 1 : 1 (ε=40 000 при λ=570 нм), при помощи которого можно определять 1—70 мкг Zn на 10 мл [2141]. *Реагенты с анабазин[3-(2-пиперидил)-пиридин]-* и *тиазольной* группировкой образуют с цинком голубые или красно-фиолетовые хелаты, большинство из которых экстрагируются хлороформом. Растворы хелатов в хлороформе обладают максимумом поглощения при ~ 600 нм и коэффициентами поглощения 11 500—52 900 [1063].

Состав хелата цинка с ТАН соответствует соотношению компонентов R : Zn=2 : 1.

Из-за менее основных свойств тиазола по сравнению с пиридином цинк образует с ТАН менее устойчивый хелат, чем с ПАН [1063]. Считают, что и в случае производных тиазола координационную связь с цинком образует тиазольный атом азота, а не атом серы:



ПАН образует с цинком при pH=4,5—10 и с кадмием при pH=6—10 (стр. 311) красные устойчивые хелаты, которые экстрагируются хлороформом. Комплекс кадмия быстро разрушается диэтилдитиокарбаминатом (ДЭДК), в то время как соответствующий комплекс цинка устойчив в этих условиях. Определению цинка мешают Ni, Cu, Co, Mn и Fe, которые можно маскировать, за исключением марганца, цианидом и затем демаскировать цинк формальдегидом. Марганец следует предварительно отделить [203].

Цинк в резине определяют с ПАН после предварительного *экстракционного отделения метилизобутилкетоном в виде роданидного комплекса* [2436].

Определение Zn с ПАН [203]

Количество: 5—30 мкг Zn на 25 мл раствора.
pH определения: 10.
λ=550 нм.

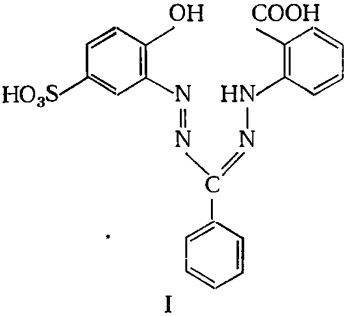
Реактивы. *Буферный раствор,* 70 мл 25%-ного NH_3 и 10 г NH_4Cl растворяют в 1 л воды.
KCN, 0,2 н. раствор.
ПАН, 0,1%-ный раствор в этаноле.
Формальдегид, 20%-ный раствор.
Диэтилдитиокарбаминат натрия. 0.225%-ный раствор.

К слабокислому раствору пробы добавляют 2 мл буферного раствора, разбавляют приблизительно до 20 мл и добавляют, соблюдая указанную последовательность, 0,5 мл 0,2 н. KCN, 2 мл ПАН, 0,2 мл формальдегида. Затем смесь быстро перемешивают и экстрагируют цинк хлороформом порциями по 15 и 5 мл. Экстракты объединяют и, если присутствует кадмий, промывают в течение 30 с 10 мл раствора карбамината, разбавляют до 25 мл хлороформом и измеряют поглощение при 550 нм относительно контрольного раствора реагентов.

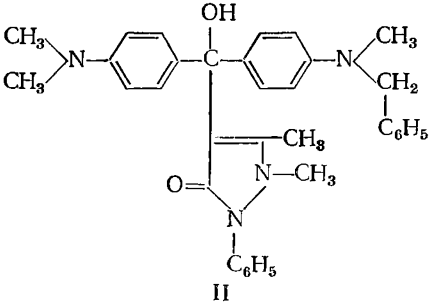
Ксиленоловый оранжевый, реакция которого малоселективна, образует при pH=5,8—6,2 красный хелат состава 1:1 с константой устойчивости $\sim 1{,}4 \cdot 10^6$ и коэффициентом поглощения 12000 при 570 нм. Окраска комплекса устойчива через 10 мин в течение 6—8 ч. При помощи этого реагента можно определить 5—40 мкг/мл Zn. До 10 мкг Pb можно маскировать тиосульфатом, мешающую определению Cu можно предварительно отделить экстракцией в виде дитизоната, Fe^{III} и Mn^{IV} необходимо предварительно восстановить. Определению мешают никель, большинство органических комплексообразующих реагентов и продукты гидролиза ионов металлов. Ксиленоловый оранжевый использовался при анализе бронзы и воды [814, 2102].

Циркон (2-карбокси-2′-окси-5′-сульфоформазилбензол (I) при pH= =8,5—9,5 образует с цинком в водном растворе синий хелат состава 1:1 с максимумом поглощения при 620 нм. Этот реагент позволяет определять 0,5—2,0 мкг/мл Zn [1823].

Определению цинка мешают присутствующие в таком же количестве Al, Be, Bi, Cd, Co, Cr^{III}, Cu^{II}, Fe^{III}, Mn^{II}, Mo, Ni и Ti. Поэтому необходимо его предварительное отделение от мешающих ионов, что можно выполнить ионообменным методом [1823] или *экстракцией цинка из солянокислых растворов раствором триизооктиламина в метилизобутилкетоне* [1933]. В последнем случае цинк можно определить с цинконом непосредственно в органической фазе.



I



II

Очень селективным методом определения цинка, особенно в присутствии большого количества кадмия, является определение с *4-диметиламинофенил-4-метилбензиламинофенилантипирилкарбинолом* (II) [2455]. Этот реагент с Zn, In, Mo, W и Sn образует труднорастворимые соединения. Чувствительность и селективность реакции повышаются в

присутствии роданидов. От 1 до 8 мкг Zn можно определить в присутствии 40 000—100 000-кратного избытка Cd без предварительного обогащения и отделения. Если к насыщенному роданидному раствору добавить насыщенный раствор комплекса кадмия с реагентом и отфильтровать осадок, полученный таким образом насыщенный раствор комплекса кадмия с реагентом осаждает в присутствии кадмия только соединение цинка. Это соединение можно стабилизовать в виде *золя* добавлением желатины и сразу же фотометрировать при 610 нм относительно контрольного раствора реагентов. Определению не мешают следующие металлы (мг): Cd (200), Pb (10), Ti (1,3), Ca (2), Ba (7), KBr (10), Cu в присутствии тиомочевины (0,8), Ga ($\leqslant$0,006), Bi ($\leqslant$0,08), Sb ($\leqslant$0,012), Ge (7), Mn^{II} (1,4), Co ($\leqslant$0,024), Ni ($\leqslant$0,14), Fe^{II} в присутствии аскорбиновой кислоты (0,69).

8-Оксихинолин (оксин) при pH=4,6—13,4 образует не растворимый в воде и экстрагируемый хлороформом хелат состава 2:1. Большая чувствительность определения достигается при pH=8,8—9,5. Возможно определение приблизительно 1—10 мкг/мл Zn; измерение поглощения следует проводить при 400 нм. Вместе с цинком экстрагируется кадмий [1372]. Из водного раствора осаждается комплекс состава $ZnOx_2 \cdot 2H_2O$ (Ox=оксин), обе молекулы гидратной воды которого принадлежат к координационной оболочке комплекса и занимают два противоположных угла октаэдра так, что комплекс представляет собой диакводиоксинатный комплекс. Молекулы гидратной воды обуславливают низкую растворимость комплекса, и экстрагируемость может быть значительно улучшена, если гидратную воду вытеснить полярными органическими лигандами (спиртом или первичным или вторичным алкиламином). Образующиеся соединения состава $ZnOx_2 \cdot 2ROH$, $ZnOx_2 \cdot H_2O \cdot NH_2R$, $ZnOx_2 \cdot ROH \cdot NH_2R$ или $ZnOx_2 \cdot H_2O \cdot R_2NH$, особенно комплексы, содержащие амины, хорошо растворяются в хлороформе. Эти соединения можно использовать для экстракционно-фотометрического определения цинка, однако этот метод не обладает высокой селективностью [2228].

Смешанные комплексы образуются также при экстракции цинка хлороформом в присутствии *оксина* (Ox) и *1,10-фенантролина* (phen). При pH=5 из перхлоратных растворов в присутствии phen цинк экстрагируется в виде комплекса $[Zn(phen)_3(ClO_4)_2]$ на 97%, а в присутствии Ox — только на 2%. В присутствии обоих реагентов цинк экстрагируется с коэффициентом распределения $1 \cdot 10^3$ в виде $[Zn(Ox)(phen)ClO_4]$ [425]. Экстракция цинка в виде такого смешанного комплекса представляет собой хороший пример эффективности *синергетических реакций* (разд. 1.3.7).

Диэтилдитиокарбаминовая кислота (ДЭДК), которая в качестве донорных атомов содержит серу, образует с цинком комплекс состава 2:1. Экстракция этого комплекса используется для обогащения и отделения цинка; окончательное определение проводят с каким-либо другим реагентом после отгонки растворителя и обработки остатка перекисью водорода.

Отделение цинка с ДЭДК использовали при его определении в ниобии с ПАН [806]. Возможно прямое турбидиметрическое определение Zn в виде $Zn(ДЭДК)_2$ при 448 нм после стабилизации коллоидного раствора комплекса гуммиарабиком или фотометрическое определение при 262, 280 или 295 нм после экстракции хелата эфиром [1163]. Эти методы позволяют определять 0,2—3,5 мкг/мл Zn (λ=262 нм).

Важнейший хелатообразующий реагент для обогащения и определения цинка — *дитизон* [974, 1116]. В нейтральных растворах образуется *первичный дитизонат* $Zn(HDz)_2$, который растворяется в органических растворителях ($CHCl_3$, CCl_4) с пурпурно-красным окрашиванием рас-

творов. Оптимальная область его экстракции при помощи CCl_4 pH= =6,5—7,5 при продолжительности встряхивания 30 с; при увеличении продолжительности перемешивания, так же как и при увеличении концентрации дитизона, границы pH экстракции расширяются. Раствор $Zn(HDz)_2$ в CCl_4 относительно устойчив по отношению к кислотам, щелочам, а также к осадителям и комплексообразующим реагентам, что используется для удаления экстрагирующихся вместе с цинком мешающих ионов.

При перемешивании экстракта в течение 10 мин с водным раствором с pH=10,5 $Zn(HDz)_2$ не разрушается, в то время как реагент переходит в водную фазу. Этот метод используется для определения цинка по методу «одноцветной окраски». Если щелочной раствор к тому же содержит умеренные количества сульфидов, то экстрагирующиеся вместе с цинком дитизонаты Ag, Hg, Cu, Pb и Cd разлагаются с образованием соответствующих сульфидов, в то время как $Zn(HDz)_2$ остается в хлороформе практически без изменения [974]. Однако при перемешивании раствора $Zn(HDz)_2$ в CCl_4 с водным раствором с pH>13 или pH$\leqslant$4 дитизонат быстро разрушается. Такой прием можно использовать для селективной реэкстракции цинка из экстракта, в котором остаются устойчивые к действию кислот дитизонаты, например $Cu(HDz)_2$ и $Co(HDz)_2$.

Мешающее влияние Ag, Hg^{II}, Pd^{II}, Au^{III} и Cu^{II} можно устранить предварительной экстракцией соответствующих дитизонатов при pH<2. Медь и железо можно предварительно отделить экстракцией хлороформом в виде купферонатов.

Кадмий экстрагируется вместе с цинком в виде дитизоната, однако при перемешивании экстракта с щелочным сульфидным раствором разлагается значительно быстрее по сравнению с дитизонатом цинка. Таким способом можно разделить цинк и кадмий при соотношении 1 : 100.

Очень хорошими маскирующими реагентами для селективной экстракции цинка при pH$\approx$5, особенно при определении цинка в присутствии Ag, Hg, Cu, Bi, Co, Pb, Tl и других металлов, являются $S_2O_3^{2-}$, CN^- и щавелевая кислота. Если эти маскирующие реагенты, а также лимонная, винная и фосфорная кислоты присутствуют в больших количествах, то они препятствуют экстракции $Zn(HDz)_2$; поэтому не следует добавлять маскирующих реагентов больше, чем необходимо.

Когда раствор содержит одновременно $S_2O_3^{2-}$, CN^- и оксалат-ионы, определение становится очень специфичным. Определению не мешают V, Mo и W даже в 1000-кратном избытке.

Определение Zn с дитизоном [705]

Количество: 1—10 мкг Zn.
pH определения: 4,5—5,0.
λ=538 нм, ε=95 000.

Реактивы. *Дитизон.* а) Основной раствор. 100 мл 0,02%-ного раствора дитизона в CCl_4 четыре раза встряхивают с раствором аммиака (1 мл 10%-ного раствора NH_3 на 200 мл воды) порциями по 50 мл. Полученные таким образом водные растворы дитизона объединяют и фильтруют через бумажный фильтр. К раствору добавляют 100 мл CCl_4 и 1 мл 25%-ной HCl и тотчас экстрагируют. Зеленую органическую фазу три раза промывают водой порциями по 50 мл и еще раз фильтруют. б) 0,001%-ный раствор. 10 мл основного раствора разбавляют четыреххлористым углеродом до 200 мл непосредственно перед использованием.

Маскирующий раствор. Соблюдая указанную последовательность, смешивают 10 мл 2 н. раствора аммиака, 3 мл 5%-ного раствора оксалата аммония, 30 мл 5%-ного раствора KCN, 90 мл 10%-ного раствора ацетата натрия, 70 мл 1 н. HCl, 240 мл 50%-ного раствора $Na_2S_2O_3$ и 150 мл 10%-ного раствора ацетата натрия. Полученный раствор разбавляют водой до 1 л.

Тиосульфатно-ацетатный раствор. 5 г $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и 20 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ растворяют в растворе 10 мл 65%-ной HNO_3 в 500 мл воды.

К 10 мл нейтрального или слабокислого раствора пробы в делительной воронке добавляют 20 мл маскирующего раствора и раствор NH_3 или HCl до pH=4,5—5,0. После этого экстрагируют цинк последовательно несколько раз раствором дитизона порциями по 5 или 10 мл, пока последний экстракт после перемешивания в течение 5 мин не будет оставаться изумрудно-зеленым. Экстракты объединяют и промывают два раза тиосульфатно-ацетатным раствором порциями по 5 мл, затем один раз 10 мл воды и три раза 2 н. раствором NH_3 порциями по 10 мл, перемешивая фазы 30 с. Последняя порция промывной жидкости не должна иметь желтую окраску. Органическую фазу разбавляют до 25 мл CCl_4 и измеряют поглощение при 538 нм относительно контрольного экстракта. Определению не мешают миллиграммовые количества Au, Ag, As, Co, Cu, Cd, Fe, Hg, In, Mn, Ni, Pb и Tl.

4.2.46. ЦИРКОНИЙ

Для фотометрического определения циркония используют только *кислородсодержащие* хелатообразующие реагенты. Особенно большое значение имеют соединения типа *орто-дифенолов* и *оксихинонов.* Наиболее удобны *ализарин, ализарин S (ализаринсульфокислота), фенил-, нитрофенил-* и *метилфлуорон, хлораниловая кислота, пирокатехиновый фиолетовый* и *полиоксифлавоны.* При взаимодействии с этими хелатными лигандами цирконий образует связи с соседними кислородсодержащими хелатными группировками.

Прочные хелаты с цирконием образуют также хелатные лиганды, которые в качестве донорных атомов наряду с кислородом содержат азот. К реагентам этого класса относятся *алифатические* и *ароматические амины,* а также *азокрасители.* Часто используется *арсеназо,* который содержит также арсоногруппу в качестве хелатообразующей группы.

Все известные хелатообразующие реагенты на цирконий являются одновременно реагентами на *гафний,* так что при определении циркония в присутствии гафния всегда требуется предварительное разделение этих элементов экстракционным, хроматографическим или ионообменным методами (разд. 4.2.9).

Ализарин и *ализарин S* (*ализаринсульфокислота*) образуют с цирконием в водном растворе красный окрашенный лак, который устойчив в более кислых растворах по сравнению с подобными окрашенными лаками других элементов, например алюминия.

Окрашенный лак Al с ализарином S в 0,1 н. HCl образуется уже при комнатной температуре, в 1—1,5 н. HCl необходимо нагревание при 70—90 °C. В 1,5 н. HCl определению мешают меньше элементов. Измерение поглощения при 520 нм позволяет определять 0,35—8 мкг/мл Zr [1116, 1354, 1384].

Определение Zr с ализарином S [1116, 1354]

Количество: 35—800 мкг Zr.
Область кислотности: 1,5 н. HCl.
λ=560 нм.

Реактивы. *0,15%-ный водный раствор ализаринсульфоната натрия.*
10 мл слабокислого раствора пробы смешивают в колбе на 100 мл с 5 мл 7 н. HCl и 10 мл раствора реагента. (При определении 35—150 мкг Zr используют 2 мл раствора реагента.) Полученный раствор разбавляют водой приблизительно до 25 мл (концентрация HCl должна быть равна 1,5 н.) и нагревают 3 ± 0,5 мин на кипящей водяной бане. После охлаждения добавляют воды до метки и измеряют поглощение при 560 нм относительно контрольного раствора реагентов.

Определению не мешают следующие металлы (мкг/мл): Ag (500) в растворе $HClO_4$, Ba (500), Bi (500), Ca (500), Cd (1000), Cu (500), Fe^{II} (1000), In (110), K (1000), Li (500), Mg (1000), Mn (1000), Na

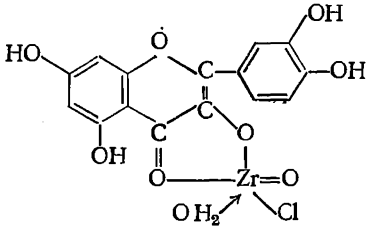
(1000), Ni (22), Pb (500), РЗЭ (500), Si (35), Sr (500), Th (100), Tl^{III} (500) и Zn (500). Интенсивность окраски в присутствии 1000 мкг/мл Al или Sn соответствует 0,075 или соответственно 0,3 мкг/мл Zr. Fe^{III} необходимо предварительно восстановить. Фосфаты, фториды и органические оксикислоты мешают определению.

Метилфлуорон [1301] при pH=2 образует с цирконием красный коллоидный раствор, который стабилизуется в присутствии желатины. Состав хелата отвечает соотношению 1:1, константа устойчивости $9{,}3\cdot10^5$ ($pK_{ML}=5{,}97$) и коэффициент поглощения 24 810 ($\lambda_{макс}=500$ нм).

Нитрофенилфлуорон ($\lambda=550$ нм) [1853] и *фенилфлуорон* ($\lambda=540$ нм; $\leqslant$0,7 мкг/мл Zr) [1080] также образуют с Zr красные *золи,* которые имеют значение для фотометрического определения циркония.

Робинитин в водном растворе, содержащем 20% этанола и 1 н. по соляной кислоте, образует с цирконием хелат с соотношением компонентов Zr:R=1:2 и константой устойчивости $\bar{K}=1{,}5\cdot10^9$ ($\lg\beta_2=p\bar{K}_{ML_2}=9{,}17$). Максимум поглощения хелата расположен при длине волны 415 нм. Определению циркония с этим реагентом мешают Cu, Fe^{II}, Ce^{IV}, MoO_4^{2-}, F^- и IO_3^- [1055].

Другие *полиоксифлавоны,* например *флавонол* [910], *морин* [2203] и *кверцетин* [802], взаимодействуют с Zr, как и *робинитин.* Хелат циркония с кверцетином, по-видимому, имеет следующую структуру [802]:

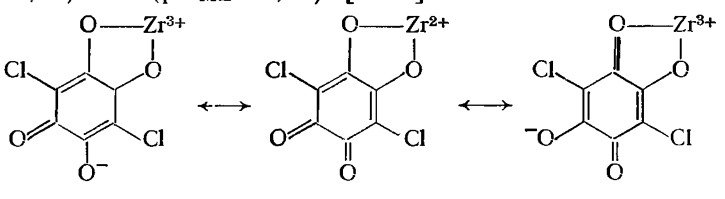


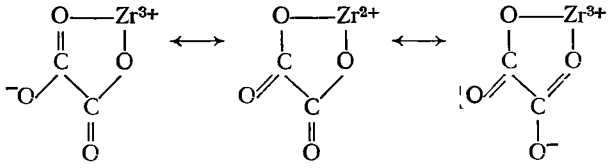
Более вероятна связь с OH-группой, находящейся в *пери*-положении (см. также стр. 89 и сл.).

Чувствительное и довольно селективное определение циркония основано на образовании голубого хелата циркония с *пирокатехиновым фиолетовым* [669, 2423]. Если реагент добавить к раствору циркония с pH < 3, содержащему желатину, то образуется комплекс с соотношением компонентов Zr : R = 1 : 2; коэффициент поглощения комплекса 32 600 ($\lambda=650$ нм) [2423].

Селективность определения циркония может быть повышена, если в качестве вспомогательных комплексообразующих реагентов использовать *ЭДТА* [669] или *тиогликолевую кислоту* [2423]. Определению циркония сильно мешают лимонная, винная и щавелевая кислоты, фториды, Al, Ti и V^{IV} [2423]. При определении циркония в стали с пирокатехиновым фиолетовым железо отделяют экстракцией с *метилизобутилкетоном* (0,18—3,2 мкг/мл Zr; $\varepsilon=10\,500$ при 570 нм; стандартное отклонение 0,0010% ($n=12$) при содержании циркония 0,070%) [2062].

Хлораниловая кислота в 1—2 н. $HClO_4$ образует с Zr, присутствующим в избытке, хелат состава 1:1 с константой устойчивости $K_{ML}=(5{,}69\pm0{,}08)\cdot10^5$ ($pK_{ML}=5{,}75$) [2161].





Приблизительно одинаковый по устойчивости хелат цирконий образует с *щавелевой кислотой* ($K \approx 1 \cdot 10^6$), строение которого, вероятно, подобно строению комплекса с хлораниловой кислотой [2161]. В присутствии избытка хлораниловой кислоты образуется комплекс с соотношением компонентов Zr : R = 1 : 2. Константа устойчивости комплекса приблизительно равна 6000, $pK_{ML_2} \approx 3{,}8$. Этот реагент образует окрашенные комплексные соединения с большим числом других ионов, так что цирконий должен быть предварительно отделен [299, 837].

Образование связей с *кислородом* и *азотом* характерно для комплексов циркония с оксином и комплексонометрическими металлиндикаторами — *ксиленоловым оранжевым* и *метилтимоловым голубой*. Последнее соединение образует с Zr и Hf при pH = 1,6—3,3 фиолетовый хелат с соотношением компонентов Zr : R = 1 : 2; коэффициент поглощения комплекса $4{,}1 \cdot 10^4$ ($\lambda_{макс} = 590$—595 нм) [417, 2177, 2231].

Поведение *ксиленолового оранжевого* напоминает поведение метилтимолового синего. Этот реагент в слабокислых растворах образует с Zr красный хелат с соотношением компонентов Zr : R = 1 : 2 и коэффициентом поглощения 33 840 ($\lambda_{макс} = 535$ нм). Определение с этим реагентом довольно селективно даже в отсутствие вспомогательных комплексообразующих реагентов. Помимо Hf, особенно мешают Mo, Nb и Sn^{II}, а также ЭДТА, фториды, винная, лимонная и щавелевая кислоты, тиосульфаты и фосфаты [411, 1116]. Ксиленоловый оранжевый использовали для определения Zr в пищевой поваренной соли [1167] и металлическом ниобии [590].

Хелат циркония с *оксином* при pH = 8,9 ± 0,1 экстрагируется хлороформом из растворов, содержащих фториды, оксалаты и тартраты. Коэффициент поглощения 14 700 ($\lambda = 386$ нм); закон Ламберта—Бера сохраняется до концентрации Zr 6 мкг/мл. В противоположность многим другим методам в этом случае не мешают большие количества хлоридов, сульфатов, перхлоратов, тартратов, оксалатов, цитратов и фторидов [1854].

Кроме отмеченных выше реагентов, для определения циркония удобны *азокрасители — ПАН (пиридилазонафтол)* [1116, 1800] и *арсеназо III* [1862], содержащий две арсоногруппы в молекуле.

Арсеназо III образует с двух- и трехзарядными катионами металлов (в том числе с ZrO^{2+}) комплексы состава 1 : 1, а с четырехзарядными (в том числе с Zr^{4+}) — комплексы составов 1 : 1 и 1 : 2 (Zr : R). Образующийся в присутствии избытка реагента в 0,1—10 н. HCl зеленый хелат обладает очень высоким коэффициентом поглощения, равным 120 000 ($\lambda = 665$ нм). Определению не мешает 1000-кратный избыток Ti; такие количества Ti мешают определению Zr с большинством других реагентов. Возможно определение 2—40 мкг/мл Zr. Арсеназо III использовали при анализе Al—Mg-сплавов после обогащения Zr соосаждением с TiO_2 [1862], а также для его определения в сталях и чугунах [1869].

5. ХЕЛАТЫ В ФЛУОРЕСЦЕНТНОМ МЕТОДЕ*

5.1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Поглощение веществом световой энергии может привести к различным термодинамическим изменениям системы: повышению температуры вещества (световая энергия⟶термическая энергия), эндотермическим химическим реакциям (световая энергия⟶химическая энергия) или поглощенная световая энергия может выделиться в виде люминесцентного излучения. В принципе люминесценция может быть обусловлена электрическим, химическим или световым возбуждением; в последнем случае говорят о *фотолюминесценции*. Фотолюминесценция, как и другие типы люминесцентного излучения, излучается во всех направлениях независимо от направления возбуждающего света. Спектр люминесцентного света характерен для данного излучающего тела и не зависит от спектра возбуждающего света. Именно этим фотолюминесценция отличается от рассеивания света Тиндаля, для которого характерно изменение направления, но не частоты рассеивающегося света.

В зависимости от скорости затухания фотолюминесценции после прекращения возбуждающего излучения различают *флуоресценцию* и *фосфоресценцию*. Под флуоресценцией понимают такой тип фотолюминесценции, когда период затухания составляет менее 10^{-8} с. Она наблюдается, когда при поглощении световой энергии электроны переходят в обычные возбужденные состояния (разрешенные переходы), так как время жизни таких возбужденных состояний составляет 10^{-9}—10^{-8} с. Если же электроны переходят в метастабильное долгоживущее возбужденное состояние, период затухания может быть больше (до нескольких секунд). Люминесценция этого типа называется фосфоресценцией.

Если вся энергия поглощенного света излучается в виде однократного флуоресцентного излучения, то в этом случае энергия флуоресцентного света равна поглощенной энергии и флуоресценцию такого типа называют *резонансной флуоресценцией*. Однако при флуоресцентном возбуждении больших молекул излучение резонансной частоты очень маловероятно, так как в этом случае очень велика вероятность перехода энергии возбуждения в энергию колебания атомов. Если часть энергии возбуждения трансформируется в колебательную энергию, то энергия флуоресцентного излучения будет меньше и, таким образом, сдвинется в длинноволновую область по сравнению с энергией поглощенного излучения *(правило Стокса)*. Однако иногда, особенно при повышенной температуре, электроны возбуждаются с относительно более высокого колебательного уровня основного электронного состояния и затем переходят на более низкий колебательный уровень, что приводит к флуоресцентному излучению большей энергии и, следовательно, с более короткой волной по сравнению с энергией излучения. При таком *антистоксовом поведении* дополнительная тепловая энергия преобразуется в энергию излучения. Антистоксово флуоресцентное излучение для аналитических целей не используется, так как энергия такого излучения очень мала.

---

* Флуоресцентный метод подробно изложен, например, в книгах: *Божевольнов Е. А.*, Люминесцентный анализ неорганических веществ, изд-во «Химия», М., 1966; *Schenk G. H.*, Absorption of Light and Ultraviolet Radiation; Fluorescence and Phosphorescence Emission, Allyn and Bacon, Inc., College Order Dept., Rockleigh, N. Y., 07647, 1973. — *Прим. перев.*

5.1.1. СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

При комнатной температуре поглощение световой энергии приводит к возбуждению с основного колебательного уровня основного электронного состояния на возбужденный колебательный уровень возбужденного электронного состояния (рис. 20, слева). Флуоресценция может также сопровождаться переходом электрона на возбужденный колебательный уровень основного электронного состояния. Переход из возбужденного

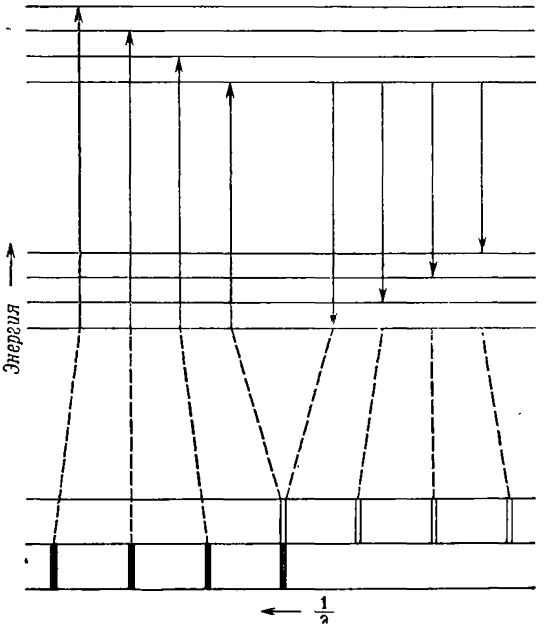


Рис. 20. Схема уровней энергии для поглощения и флуоресценции света двухатомной молекулой при низкой температуре.

состояния на основное в большинстве случаев происходит с нижних колебательных уровней возбужденного электронного состояния (рис. 20, справа), так как при увеличении числа столкновений в жидкой фазе колебательная энергия возбужденного состояния за время жизни возбужденной молекулы передается окружающим невозбужденным молекулам благодаря столкновениям этих молекул. Так же, как тонкая структура спектра поглощения (рис. 21) дает сведения о колебательных уровнях возбужденного электронного состояния, спектр флуоресценции дает информацию о колебательных уровнях основного электронного состояния. Поэтому полосы спектра поглощения *зеркально-симметричны* полосам испускания в спектре флуоресценции. В качестве примера на рис. 21 приведены спектры поглощения и флуоресценции антрацена [1147].

Такой количественный *спектр флуоресценции* удается получить спектральным разложением флуоресцентного излучения и сравнением интенсивности излучения при различных длинах волн с подходящими стандартными источниками излучения. Однако таким образом получают только «внешний» спектр флуоресценции. «Внутреннее» флуоресцентное излучение, возбуждаемое в каждом единичном элементарном объеме вещества, на своем пути к поверхности тела претерпевает более или менее сильное (в зависимости от длины волны) поглощение, которое может в свою очередь привести к вторичной флуоресценции. Вто-

ричное поглощение со всеми последующими явлениями можно практически полностью исключить соответствующим расположением кюветы.

Флуоресценция является характеристическим свойством вещества, а также мерой выхода флуоресценции. Различают *энергетический* и *квантовый выход флуоресценции*. Энергетический выход всегда меньше квантового выхода, так как квант флуоресцентного света в соответствии с правилом Стокса в среднем обладает меньшей энергией по сравнению

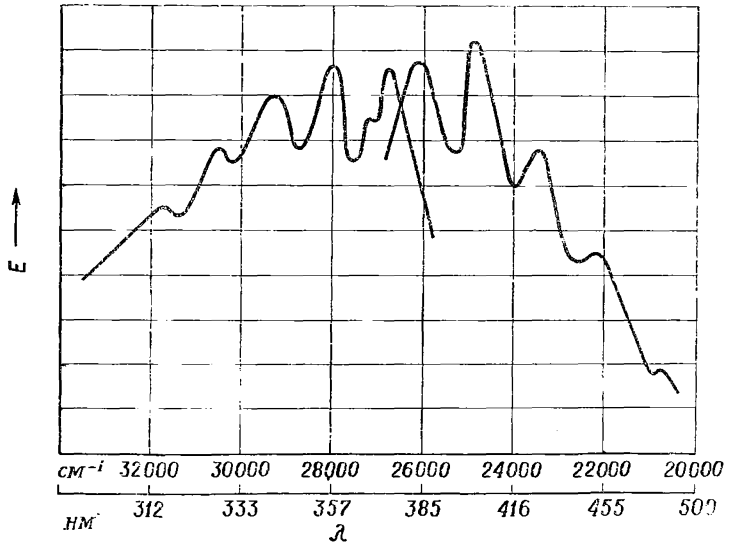


Рис. 21. Спектры поглощения и флуоресценции антрацена.

с квантом возбуждающего излучения. Квантовый выход (η_Q) определяется как отношение кванта излученного света (n_e) к кванту поглощенного света (n_a). Это отношение равно 1, если возбужденная молекула дезактивируется исключительно благодаря световому излучению. Значения квантового выхода меньше 1 объясняются наличием безызлучательных процессов дезактивации (n_1).

$$\eta_Q = \frac{n_e}{n_a} = \frac{n_e}{n_e + n_1}.$$

Однако для аналитической химии имеет значение не квантовый выход и не спектральный состав флуоресцентного излучения, а *зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации флуоресцирующего вещества* в исследуемом растворе. При измерении флуоресценции для определения концентрации вещества следует учитывать, что интенсивность флуоресценции зависит не только от природы, но и от интенсивности возбуждающего излучения и что очень часто может происходить более или менее сильное вторичное поглощение флуоресцентного излучения. Именно поэтому при определении концентрации вещества постоянно имеют дело с *относительными измерениями*. Флуоресценцию ряда растворов с известными концентрациями вещества измеряют по отношению к раствору подходящего стандартного флуоресцирующего вещества с близкими флуоресцентными спектральными свойствами. Очень часто в *качестве стандарта* используют *сульфат хинина*. Таким образом, получают калибровочный график, при помощи которого определяют содержание вещества в исследуемом растворе, измеряя его флуоресценцию. *Калибровочный график* никогда не представляет собой прямую. Только для растворов с очень небольшими концентрациями интенсивность

флуоресценции в первом приближении пропорциональна интенсивности поглощенного света. Так как для излучения, прошедшего через раствор, справедлив закон Ламберта—Бера

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon c d},$$

то поглощенная часть света определяется следующим выражением:

$$1 - \frac{I}{I_0} = 1 - e^{-\varepsilon c d}.$$

Если экспоненциальную функцию разложить в ряд и пренебречь всеми членами ряда, кроме первых двух, что допустимо при небольших коэффициентах экстинкции, концентрации и небольших слоев поглощения, то можно получить следующее выражение:

$$1 - \frac{I}{I_0} \approx \varepsilon c d.$$

Величина $1 - \frac{I}{I_0}$ пропорциональна *интенсивности флуоресценции* F, поэтому ее значение пропорционально концентрации флуоресцирующего вещества в области малых концентраций:

$$F \approx k\varepsilon c d \quad \text{для малых значений } c.$$

При увеличении концентрации соответствие с интенсивностью флуоресценции становится менее точным, как и для вышеприведенной функции. Калибровочный график искривляется и при более высокой концентрации проходит через максимум. Относительное снижение интенсивности флуоресценции с ростом концентрации называется *концентрационным,* или *собственным, гашением флуоресценции.* Это явление возникает благодаря тому, что отдельные флуоресцирующие молекулы образуют ассоциированные комплексы и теряют способность к флуоресценции (*статическое гашение*), или благодаря тому, что возбужденные молекулы дезактивируются при соударении с невозбужденными молекулами (*динамическое гашение*).

При высокой концентрации флуоресцирующего вещества *гашение флуоресценции* представляет собой не только собственное гашение, а очень часто обуславливается также присутствием непоглощающих веществ (*гашение посторонними соединениями*). Поэтому к чистоте реагентов, использующихся для флуорометрических исследований, предъявляются особенно высокие требования; кроме этого, необходимо применять негасящие растворители.

Несмотря на то что для флуорометрии по сравнению с фотометрией характерно гораздо более сильное влияние условий эксперимента, флуорометрия имеет существенные преимущества. Прежде всего *чувствительность* флуорометрических методов определения гораздо выше чувствительности фотометрических. В этом случае измеряют абсолютную величину излучения, т. е. отношение полезного сигнала к шуму очень велико, поэтому в противоположность фотометрическому дифференциальному измерению флуоресцентное излучение можно усилить с использованием электронных усилителей почти насколько угодно. Предельная граница определяется собственной флуоресценцией раствора, которая колеблется в известных пределах.

Второе, более важное преимущество состоит в относительно высокой *селективности* метода, так как только сравнительно немногие элементы образуют соединения, флуоресцирующие при облучении. Подробные исследования, целью которых было бы сопоставление электронной структуры катионов металлов, являющихся центральными атомами, со спо-

собностью к флуоресценции образованных ими хелатов, до сих пор не проводились. Исследование *флуоресценции оксинатов металлов* [821, 822, 2083а], правда, подтверждает гипотезу Юстера и Вейсмана [2430] о том, что *способностью к флуоресценции должны обладать только хелаты диамагнитных ионов.* Однако при низкой температуре наблюдается и флуоресценция хелатов парамагнитных ионов [2325], что можно объяснить тем, что в этих условиях отсутствует возможность к безызлучательной дезактивации в результате соударений молекул.

5.1.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Так же как и спектрофотометрические исследования, исследование спектра флуоресценции можно использовать как для определения структуры и идентификации соединений (флуоресцентная спектрометрия), так и для определения концентрации люминесцирующих веществ *(флуоресцентная фотометрия,* или *флуорометрия)*, однако в последнем случае необходима специальная техника. Необходимо тщательно следить, чтобы измерять интенсивность флуоресцентного излучения и не измерять одновременно часть непоглощенного возбуждающего излучения. Это достигается прежде всего тем, что непоглощенную часть возбуждающего света задерживают, помещая на пути луча света после пробы *вторичный фильтр;* флуоресцентное излучение большей длины волны полностью пропускается этим фильтром. Однако лучше всего измерять *флуоресцентное излучение в направлении, перпендикулярном направлению возбуждающего излучения,* так как в этом случае благодаря геометрии системы возбуждающий свет не может попасть в приемник флуоресцентного излучения. Если же флуоресцентное излучение пробы заметно сорбируется вновь, то лучше всего измерять флуоресцентное излучение под острым углом к направлению возбуждающего света, поместив *кювету под углом к источнику первичного излучения.* При этом необходимо тщательно следить, чтобы флуоресцентное излучение, проходя через поверхность облучения, попадало в монохроматор и, следовательно, в приемник излучения. При использовании такого метода часть первичного излучения, отраженного от расположенной под углом стенки кюветы, может попасть в приемник излучения, так что и в этом случае рекомендуется при особенно точных измерениях дополнительный защитный фильтр. Результаты всех трех методов могут искажаться за счет отражения флуоресцентного излучения от мениска жидкости, поскольку очень редко удается компенсировать эту ошибку. Наиболее воспроизводимы *измерения в кюветах с крышками, которые могут быть заполнены без образования воздушного пузырька.*

Все три возможных варианта размещения кюветы, приемника излучения и источника возбуждающего излучения схематически показаны на рис. 22.

Флуоресцентное излучение в любом случае *распределяется равномерно в пространстве,* и приемник регистрирует часть излучения в направлении приемника, поэтому *регистрируется только меньшая часть* флуоресценции. Чтобы излучение было достаточно интенсивным, необходимо использовать мощные источники *возбуждения флуоресценции.* Помимо обычной *ртутной лампы* с дискретным излучением применяют *ксеноновые лампы высокого давления* с непрерывным излучением в широкой области спектра. Такая лампа с удобным фильтром или монохроматором может использоваться как источник света с необходимой длиной волны.

Очевидно, что для измерения флуоресценции в принципе можно использовать любой *светоэлектрический фотометр,* если позади кюветы по-

местить *вторичный фильтр* для поглощения прошедшей части возбуждающего излучения, если приемник излучения расположить *в стороне* или *выше* кюветы или направить флуоресцентное излучение к приемнику при помощи *системы зеркал.*

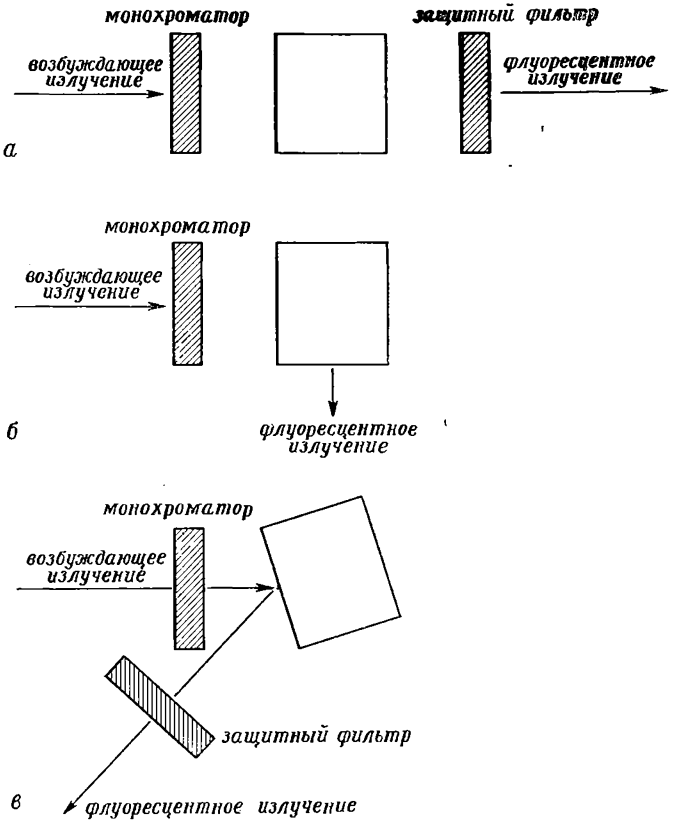
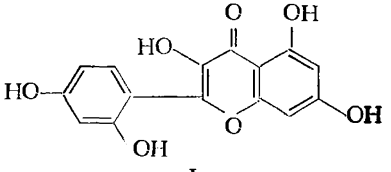


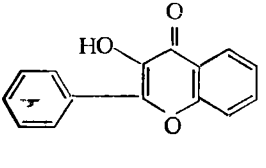
Рис. 22. Методы измерения флуоресценции.
а — в направлении возбуждающего излучения с защитным фильтром; *б* — под прямым углом к направлению возбуждающего излучения через дно кюветы; *в* — при помощи кюветы, расположенной под углом к направлению возбуждающего излучения.

5.1.3. РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА

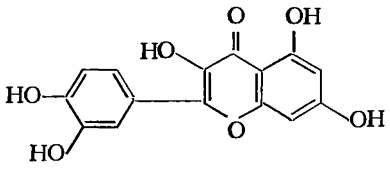
Флуоресцентные методы, как правило, применяются для определения элементов II, III и IV групп периодической системы, т. е. в основном для определения *А-катионов* (стр. 59). Поэтому реагенты представляют собой соединения, содержащие *в качестве донорных атомов кислород.* Наиболее чувствительно определение с *оксипроизводными флавона.* Важнейший реагент этой группы — *морин* (I). Наряду с морином применяют *флаванол* (II) и *кверцетин* (III).



I



II



III

Морин образует флуоресцирующие желтым или желто-зеленым свечением хелаты с Be, Ga, Sn^{IV}, Sc, Zr, Th, Al, In, Ce^{III} и Y; чувствительность определения снижается в последовательности перечисления элементов [401]. Интересно отметить, что титан, который обладает бо́льшим сродством к кислороду, не образует флуоресцирующих соединений, хотя часто сильно мешает фотометрическому определению приведенных элементов.

В табл. 29 [401] приведены элементы, которые определяют флуорометрическими методами, чувствительность определения (моль/л) и оптимальные условия для водных растворов.

Таблица 29

Элементы, которые можно определить флоуресцентным методом при помощи морина

Элемент	10 н. HCl	6 н. HCl	1 н. HCl	pH=3	pH=4,5	pH=9,0	2 н. NaOH	Литература
Zr^{IV}	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	—	—	401, 739
Th^{IV}	—	—	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$	—	—	401, 1618, 1991
Ga^{III}	—	$1\cdot10^{-1}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-5}$	—	—	401
Al^{III}	—	—	$1\cdot10^{-1}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4}$	—	—	401, 2132
In^{III}	—	—	—	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$		401
Sc^{III}	—	—	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-4,3}$	$1\cdot10^{-4,3}$	—	$1\cdot10^{-4}$	401
Y^{III}	—	—	—	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-3}$	—	—	401
Ce^{III}	—	—	—	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-4}$	—	—	401
Be^{II}	—	—	—	1	$1\cdot10^{-1}$	—	$1\cdot10^{-4,7}$	401, 682, 1876, 1990, 1992
Sb^{III}	—	—	$1\cdot10^{-3}$	—	—	—	—	401
Sn^{IV}	—	—	—	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$	—	—	401

Однако в большинстве случаев требуется предварительное тщательное отделение определяемого элемента, так как флуоресцирующие соединения образуют многие элементы. Без предварительного отделения *можно определять* только *цирконий* в сильнокислых и *скандий* в сильнощелочных растворах.

Более высокую селективность имеет метод определения *циркония с кверцетином* [885], который может быть вообще специфичным, если цирконий предварительно отделить от мешающих элементов экстракцией *2-теноилтрифторацетоном* из 2 н. соляной кислоты [885].

Простейшее производное флавона, *флавонол,* находит применение для определения *олова* [466], *тория* [289], *вольфрама* [290] и *циркония* [22]; однако, пожалуй, только определение вольфрама имеет большое значение.

Так же как и с флавонами, диамагнитные ионы II, III и IV групп образуют флуоресцирующие хелаты с *8-оксихинолином (оксином)*. Интенсивность флуоресценции в растворе в хлороформе снижается в следующем ряду:

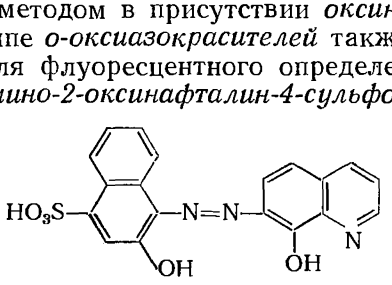
$$Zn > Al > Mg > Sc > Y > Zr > Cd > Hf.$$

Наиболее интенсивно флуоресцирующим хелатом является смешанный хелат $[ZnOx_2(H_2O)(C_4H_9NH_2)]$ [822]. Достаточно интенсивной флуоресценцией для определения следов элементов обладают также *оксинаты галлия* [292, 454, 1840, 1842], *индия* [256] и *олова* [470, 963, 2354]; некоторые другие элементы образуют с оксином слабофлуоресцирующие хелаты.

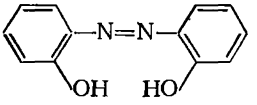
После экстракции из нейтральных или слабощелочных растворов органическая фаза содержит флуоресцирующие оксинаты Al, Zr и Hf и слабее флуоресцирующие оксинаты Y, Ga и In. Флуоресцентное определение при помощи оксина применяется для определения *алюминия* [638, 776, 1527, 1768] и, по-видимому, особенно удобно при анализе проб, не содержащих Zr и большого количества Y. Для флуоресцентного анализа можно использовать также растворы оксинатов циркония, галлия и индия в хлороформе. Оксинаты редкоземельных элементов не флуоресцируют, но гасят флуоресценцию оксинатов других элементов. Поэтому в таких пробах можно определить содержание *иттрия* при помощи измерения интенсивности флуоресценции оксината только после отделения Al, Zr и Sc.

В определенных условиях представляет интерес флуоресцентное определение *оксинатов магния* [822, 1877] и *цинка* [822], так как максимумы интенсивности в случае *оксината магния* расположены в коротковолновой, а *оксината цинка* (в присутствии бутиламина), наоборот, в длинноволновой области спектра. К тому же оксинат магния экстрагируется только в присутствии бутиламина [2227], и поэтому большинство сопровождающих элементов можно отделить экстракцией в отсутствие амина (стр. 331). В водной фазе магний можно определить флуоресцентным методом в присутствии *оксин-5-сульфокислоты* [1602].

В группе *о-оксиазокрасителей* также есть несколько реагентов, пригодных для флуоресцентного определения А-катионов. *Диазотированием 1-амино-2-оксинафталин-4-сульфокислоты и сочетанием с оксином*



VI

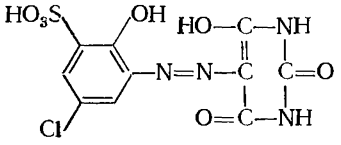


VII

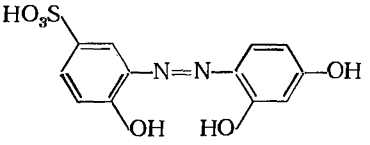
можно получить азокраситель (VI), который образует с Al и Mg флуоресцирующие хелаты. При pH = 10 в присутствии цианидов, триэтаноламина и аскорбиновой кислоты этот реагент специфичен на *магний* [96]. Еще более селективный реагент на магний — простейший *о,о'-диоксиазобензол* (VII) [515, 520] при pH = 11—12. Кальций и другие металлы можно в этом случае маскировать при помощи ЭДТА. Определению магния с *2-окси-2-сульфо-5-хлорбензол-1-азобарбитуровой кислотой* (VIIa) [1958] мешает только большое количество меди, которая гасит флуоресценцию хелата магния, и галлий, который также образует с этим реагентом слабофлуоресцирующий хелат.

Меньшее значение имеют *2,2',4'-триоксиазобензол-5-сульфокислота* (VIII), которая образует флуоресцирующий хелат с цирконием [681], и *галлион* (IX) [1140, 1258, 1874], предложенный в качестве реагента

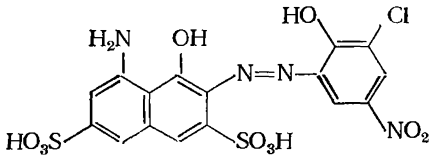
на галлий. Однако *люмогаллион* (X) представляет собой исключительно селективный реагент для определения *галлия* [1214, 1254] и *ниобия* [25].



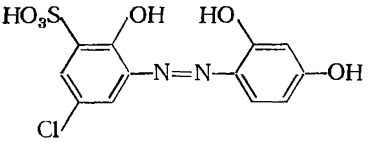
VIIa



VIII

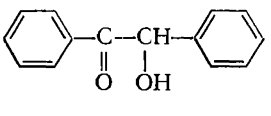


IX

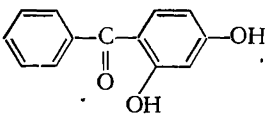


X

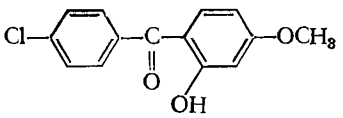
о-Оксикарбонильные производные в значительной степени взаимодействуют только с бором и кремнием. Для флуоресцентного определения бора удобны *бензоин* (XI) [595, 1591] и *о-оксипроизводные бензофенона* [1333], особенно *2,4-диоксибензофенон* (XII) [1436] и *2-окси-4-метокси-4'-хлорбензофенон* (XIII) [1335, 1435]. Бензоин можно использовать также для определения кремния, причем в этом случае As и P не мешают, а бор можно маскировать маннитом [596].



XI

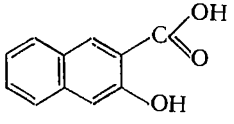


XII

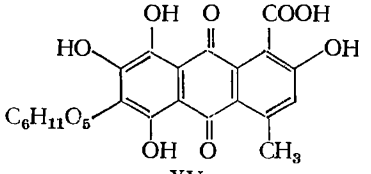


XIII

Бериллий можно определить при помощи *3-окси-2-нафтойной кислоты* (XIV) [389], а *карбаминовая кислота* (XV) очень удобна для определения *молибдена* и *вольфрама* [1091].



XIV



XV

В некоторых специальных случаях для флуоресцентного определения используют комплексообразующие реагенты, содержащие в качестве донорных только атомы *азота*. При помощи *1,10-фенантролина* [115, 1139] или *5-метил-1,10-фенантролина* [2282] можно с очень высокой чувствительностью и точностью определить *рутений*. Определению мешают железо, серебро, марганец, палладий, большое количество осмия и сильные окислители. Палладий образует плохо растворимый осадок, который можно отделить центрифугированием. Другие платиновые металлы не мешают. На образование флуоресцирующего соединения рутения не влияет изменение pH от 1,0 до 13,0. *Определение рутения* интересно также как очень редкий пример определения катиона переходного металла, образующего флуоресцирующие хелаты (стр. 59 и сл.).

о-Диамины, при помощи которых *фотометрическими методами* можно определять *селен* (стр. 378), позволяют определять селен флуорометрически с еще большей чувствительностью. При этом *2,3-диаминонафталин* [41, 477, 1233, 1595] в сильнокислых растворах приблизительно в 20 раз более чувствителен по сравнению с *3,3'-диаминобензидином* [258, 566, 1593, 2315]. В этом случае чувствительность приблизительно соответствует чувствительности нейтронно-активационного анализа. Эти реагенты особенно удобны для определения селена в биологических образцах и позволяют определять с хорошей точностью до нескольких десятых микрограмма селена.

5.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

5.2.1. АЛЮМИНИЙ

Для флуоресцентного определения алюминия используют *оксин* (HOx). При этом хелат $AlOx_3$ экстрагируют хлороформом в тех же условиях, что и при фотометрическом определении алюминия (стр. 272). Измеряют интенсивность флуоресценции экстракта; интенсивность флуоресценции возрастает с увеличением концентрации алюминия в экстракте. Метод позволяет определять до 0,004 мкг/мл алюминия [776]. Мешающие ионы можно отделить с катионитом, если добавить фторид для маскирования алюминия. Перед определением к раствору для демаскирования алюминия добавляют аммонийно-ацетатный буферный раствор [1527]. Оксинат алюминия экстрагируется в этих условиях при pH=5,7. Определению не мешает присутствие следующих металлов в 20-кратном избытке: Fe^{III}, Zn, Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Bi, Tl, Mo и U. In и Ga мешают определению [1768].

Определение Al с оксином [2202]

Количество: >0,01 мкг Al.
pH определения: 8—11.
а) Возбуждение: λ=365 нм.
б) Измерение: λ=560 нм.

Реактивы. *Оксин,* 0,2%-ный раствор в хлороформе.
Стандартный раствор, 0,2 мг флуоресцеина в 150 мл воды.

Приблизительно 40 мл анализируемого раствора пробы, не содержащего нитратов и слабокислого по серной кислоте, перемешивают с 10 мл раствора оксина в течение 2 мин и затем добавляют раствор аммиака до достижения pH=8—11. Фазы энергично перемешивают в течение 30 с, отделяют хлороформ, водную фазу промывают два раза хлороформом порциями по 4 мл. Затем экстракты объединяют, разбавляют хлороформом до 20 мл и сушат при помощи 1 г Na_2SO_4. Для снижения поглощения в УФ-области спектра перед измерением флуоресценции аликвотную часть раствора разбавляют по крайней мере в четыре раза. Флуоресценцию измеряют при 365 нм относительно стандартного раствора; для возбуждения используют излучение длиной волны 560 нм.

Оксинаты железа и других элементов, которые экстрагируются при pH=8—11, тушат флуоресценцию оксината алюминия и мешают определению. Чтобы полнее исключить их влияние, требуется 20-кратное разбавление экстракта.

Следующие элементы, присутствующие каждый в количестве до 50 мкг, не мешают определению: Ag, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Th, Tl, U, V и W. Be, Cd и Zn мешают определению.

2-Метилоксин образует с алюминием хелат состава 1 : 1, который в растворе абсолютного спирта флуоресцирует зелено-голубым свечением ($\lambda_{макс}$=478 нм); интенсивность флуоресценции выше по сравнению

с оксинатом алюминия. Однако этот комплекс значительно менее устойчив и разлагается в присутствии уже небольшого количества воды [1540].

Флуоресцентное определение Al в водных растворах с pH=4,8 может быть выполнено с *эриохромом темно-синим R (понтахромом темно-синим R)*. Определению не мешает Be и мешают Fe, Cr, Cu, Ni, Co и фториды. Флуоресцирующий красным свечением комплекс экстрагируется амиловым спиртом [491, 2324].

5.2.2. БЕРИЛЛИЙ

В сильнощелочных растворах бериллий образует с *морином* флуоресцирующий желто-зеленым свечением хелат, состав которого, по данным разных авторов, отвечает соотношению Be : R = 1 : 1 [1992] или 3 : 2 [303]. Так как реагент чувствителен к действию кислорода воздуха или присутствующих в пробе окислителей, в раствор необходимо добавить станнит или сульфит.

Добавление хелатообразующих реагентов, таких, как *ДТПА (титриплекс V)* или *триэтаноламин*, уменьшает чувствительность морина к окислителям, поскольку эти реагенты связывают в комплекс тяжелые металлы, которые катализируют окисление. Добавление ДТПА или ЭДТА приводит к маскированию ряда мешающих ионов. В качестве вспомогательных комплексообразующих реагентов используют также *аскорбиновую* и *лимонную кислоты* [1876]. Добавление нейтральных солей, таких, как NaCl, $NaClO_4$, Na_2SO_4 [1202] и $Al_2(SO_4)_3$ [1999], усиливает интенсивность флуоресценции комплекса Be с морином и уменьшает интенсивность флуоресценции реагента и поэтому позволяет поддерживать концентрацию морина высокой и постоянной. Напротив, добавление этанола повышает интенсивность флуоресценции морина и снижает интенсивность флуоресценции хелата, поэтому количество этанола, вносимого вместе с раствором реагента, должно быть возможно меньшим и постоянным [1353].

Определение Be с морином [1990, 1992]

Количество: 2—40 нг/мл Be.
pH определения: 11,6.
а) Возбуждение: λ=490 нм.
б) Измерение: λ=562 нм.

Реактивы. *Маскирующая щелочная смесь.* 60 г NaOH и 320 г $NaClO_4$ растворяют в 250 мл воды. 13 г диэтилтриаминпентауксусной кислоты, перекристаллизованной из воды, и 10 мл 20%-ного раствора триэтаноламина растворяют в смеси 50 мл воды и 20 мл щелочного раствора соли $NaClO_4$. Затем к раствору добавляют остальной раствор и разбавляют водой до 500 мл.
Восстанавливающая буферная смесь. К раствору 15 г диэтилентриаминпентауксусной кислоты в 200 мл воды добавляют 75 мл пиперидина и охлаждают. Затем добавляют раствор 20 г Na_2SO_3 в 150 мл воды, разбавляют водой до 500 мл и сохраняют в хорошо закрытом сосуде.
Морин, 0,0075%-ный раствор. 7,5 г морина растворяют в 40 мл этанола и разбавляют водой до 100 мл.
Раствор алюминия. 4,9 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и 1 мл 72%-ной $HClO_4$ растворяют в 100 мл воды.
Стандартный раствор бериллия. 196,4 мг $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ и 10 мл 72%-ной $HClO_4$ растворяют в 1 л воды. 5 мл этого раствора и 1 мл 72%-ной $HClO_4$ разбавляют водой до 1 л. Концентрация бериллия в таком растворе 50 нг/мл.
Хинин, 0,01%-ный раствор в 1%-ной $HClO_4$. Используется в качестве раствора сравнения.

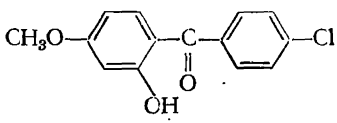
К анализируемому перхлоратному раствору добавляют 1 мл раствора алюминия, 3 мл щелочного раствора для маскирования и 3 капли раствора хинина. Раствор нейтрализуют 72%-ной $HClO_4$ до появления флуоресценции при УФ-облучении и добавляют

еще одну каплю $HClO_4$ избытка. Сосуд тщательно встряхивают для того, чтобы растворить весь бериллий, который сильно сорбируется на стеклянной поверхности. Полученный раствор переносят в мерную колбу на 25 мл, добавляют 1 н. NaOH до исчезновения голубой флуоресценции, 5 мл буферного раствора, 1 мл раствора морина и воды почти до метки. Затем выдерживают на водяной бане 20 мин для термостатирования при комнатной температуре, добавляют воды до метки и помещают в термостатированный держатель кюветы. (Чтобы избежать изменения температуры кюветы, не следует ее трогать пальцами.)
Точно так же измеряют флуоресценцию стандартного раствора, содержащего 250 нг Be, и контрольного раствора, включающего все используемые реагенты, относительно раствора хинина.

При определении 500 нг Be присутствие мешающих элементов (в количестве 1 мг) вызывает следующую ошибку (%): Ce^{III} (0,4), Fe (—0,4), Bi (+0,3), Hg (+1,2), Ag (—5), Cu (—3), Ni (—1), Co (—6), Mo (—0,2). Pr, Nd и Sm в количестве по 0,86 мг каждый приводят к ошибке $\leqslant 0{,}3\%$, а 0,1 мг U — к ошибке —10%.

5.2.3. БОР

В концентрированной серной кислоте борная кислота образует с *2-оксибензофеноном* флуоресцирующий комплекс. При возбуждении излучением длиной волны 370—390 нм максимум спектра флуоресценции расположен в области 470—550 нм. Для определения B особенно удобен *2-окси-4-метокси-4'-хлорбензофенон (ОМХБ)* [1333]. Комплекс образуется при 70 °C в течение 30 мин. Для возбуждения используют излу-



чение длиной волны 365 нм, люминесценцию измеряют при 490 нм. Калибровочный график представляет собой прямую. От 0,36 до 36 нг Be можно определять с точностью ±21 и ±1,5% соответственно. Определению не мешает присутствие (по 10 мкг/мл) следующих элементов: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Ce^{IV}, Th, Pr, Er, Ti, Zr, V^{V}, Ta, Nb, Cr^{III}, Mo, W, Mn^{II}, Re^{VII}, Fe^{II}, Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Hg, Cd, Al, In, Tl^{III}, Sn^{II}, Pb, As^{III}, Sb и Bi.

ОМХБ использовался при анализе NaOH (ч. д. а.) [1335] и стали [1435].

В щелочных этанольных растворах бор образует с *бензоином* флуоресцирующий хелат с соотношением компонентов B : R = 1 : 1 [2355]. Преимущество этого реагента состоит прежде всего в том, что можно использовать водные растворы, в то время как большинство других методов определения бора можно выполнить только в концентрированных растворах H_2SO_4. Интенсивность флуоресценции достигает максимума через 4—5 мин, однако в щелочных растворах быстро уменьшается вследствие окисления реагента. При использовании буферного раствора, содержащего едкий натр и глицин, с pH = 12,8 интенсивность флуоресценции остается постоянной в течение ~10 мин. В диметилформамиде и при использовании алифатических аминов в качестве оснований интенсивность выше по сравнению с водно-этанольными растворами [595].

Для возбуждения флуоресценции можно использовать излучение длиной волны 310—400 нм, а интенсивность флуоресценции измерять при длинах волн 450—520 нм [2355].

Определение B с бензоином [1591]

Количество: 0,6—5 нг/мл B.
pH определения: щелочные растворы.
а) Возбуждение: λ=405 нм.
б) Измерение: λ=483 нм.

Реактивы. *Бензоин,* 0,5%-ный раствор в этаноле. Раствор необходимо хранить в темноте.
Na_2CO_3, 0,6%-ный раствор.
Хинин, раствор в 0,1 н. H_2SO_4, концентрация хинина 2 мкг/мл.
Этанол, абсолютный, получают перегонкой в кварцевой посуде над NaOH.

К 3 мл раствора пробы добавляют 1 мл раствора Na_2CO_3 и 9 мл этанола. Для определения флуоресценции анализируемого раствора, обусловленной загрязнениями этанола и пробы, измеряют интенсивность флуоресценции, используя раствор сульфата хинина в качестве раствора сравнения. Затем к анализируемому раствору пробы добавляют 4 мл раствора бензоина и через 10 мин измеряют флуоресценцию относительно раствора сульфата хинина. Поглощение раствора пробы до добавления реагента учитывают при расчете концентрации бора.
Так же определяют флуоресценцию контрольного раствора реагентов, не содержащего бора, и учитывают ее при расчете результатов анализа. Калибровочный график представляет собой прямую. Концентрация реагентов должна быть постоянной во всех растворах.

Окисление бензоина кислородом воздуха ухудшает воспроизводимость определения. Поэтому рекомендуют раствор реагента и спиртощелочной раствор пробы промывать в токе азота в течение 20 мин и после добавления раствора реагента к анализируемому раствору перед измерением флуоресценции продувать ток азота еще в течение 20 мин. То же следует проделать с контрольным раствором реагентов [1590].

Zn, Sb и Be, если они присутствуют в количестве, равном содержанию бора, приводят к ошибке $<1\%$. При определении бора в сталях, магнии и высокочистом кремнии его предварительно отделяют дистилляцией в вакууме в виде триэтилэфира. При определении в морской воде удобно отделение мешающих ионов при помощи катионообменников.

Для флуоресцентного определения бора помимо выше отмеченных реагентов можно использовать следующие: *1-амино-2-оксиантрахинон* [598], *1,8-диоксиантрахинон* [1819] и *торин (1-арсонофенилазо-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота)* [1336, 1785] (этот реагент позволяет определять от 5 нг до 5 мкг B в 3 мл концентрированной серной кислоты; максимум флуоресценции расположен при 586 нм).

5.2.4. ЦИРКОНИЙ

В кислых растворах цирконий образует с *кверцетином* флуоресцирующий хелат неопределенного состава. Возможно, образуются два хелата различного состава. Результаты фотометрического и флуоресцентного исследования свидетельствуют об образовании хелатов циркония с соотношением компонентов Zr : R, равным 1 : 1 и 1 : 2 [802], а также 1 : 1 и 1 : 3 [1207]. Максимум спектра флуоресценции расположен при 505 нм; для возбуждения используют излучение длиной волны 440 нм [885]. Интенсивность флуоресценции сильно зависит от кислотности раствора: интенсивность максимальна при концентрации HCl 2,5 н. [885] и при концентрации кверцетина 0,35 мг на 25 мл раствора. Чувствительность определения 2 нг/мл; верхний предел определения $\sim$3 мкг/мл Zr. Калибровочный график, однако, не прямолинеен. Поэтому количество воды, которое вносится вместе с пробой и соляной кислотой, должно быть возможно меньшим и постоянным.

Определение Zr с кверцетином [885]

Количество: 0,02—3 мкг/мл Zr.
Кислотность раствора: 2,5 н. HCl.

а) Возбуждение: λ=440 нм.
б) Измерение: λ=505 нм.

Реактивы. *Кверцетин,* 0,035%-ный раствор в этаноле.

К раствору пробы в 5 мл 12 н. HCl добавляют 1 мл раствора кверцетина и разбавляют этанолом до 25 мл. Интенсивность флуоресценции достигает максимума через 12 мин. Для возбуждения используют излучение длиной волны 440 нм, а интенсивность флуоресценции измеряют при 505 нм относительно раствора с известным содержанием циркония и вычитают интенсивность флуоресценции холостого раствора.

Для обогащения циркония и отделения его от мешающих элементов цирконий экстрагируют из 10 мл 2 н. HCl равным объемом 9%-ного раствора *теноилтрифторацетона (TTA)* в ксилоле, перемешивая фазы 10 мин. Органическую фазу отделяют, разбавляют ксилолом до 25 мл и реэкстрагируют цирконий, встряхивая полученный раствор в течение 15 мин с 5 мл 12 н. HCl [885, 1438]. С использованием предварительного отделения при помощи TTA цирконий можно определять в присутствии Al, Mg, Ti, V, Fe, Sn, Ni, Co, Cr, U, Th, Bi и Nb.

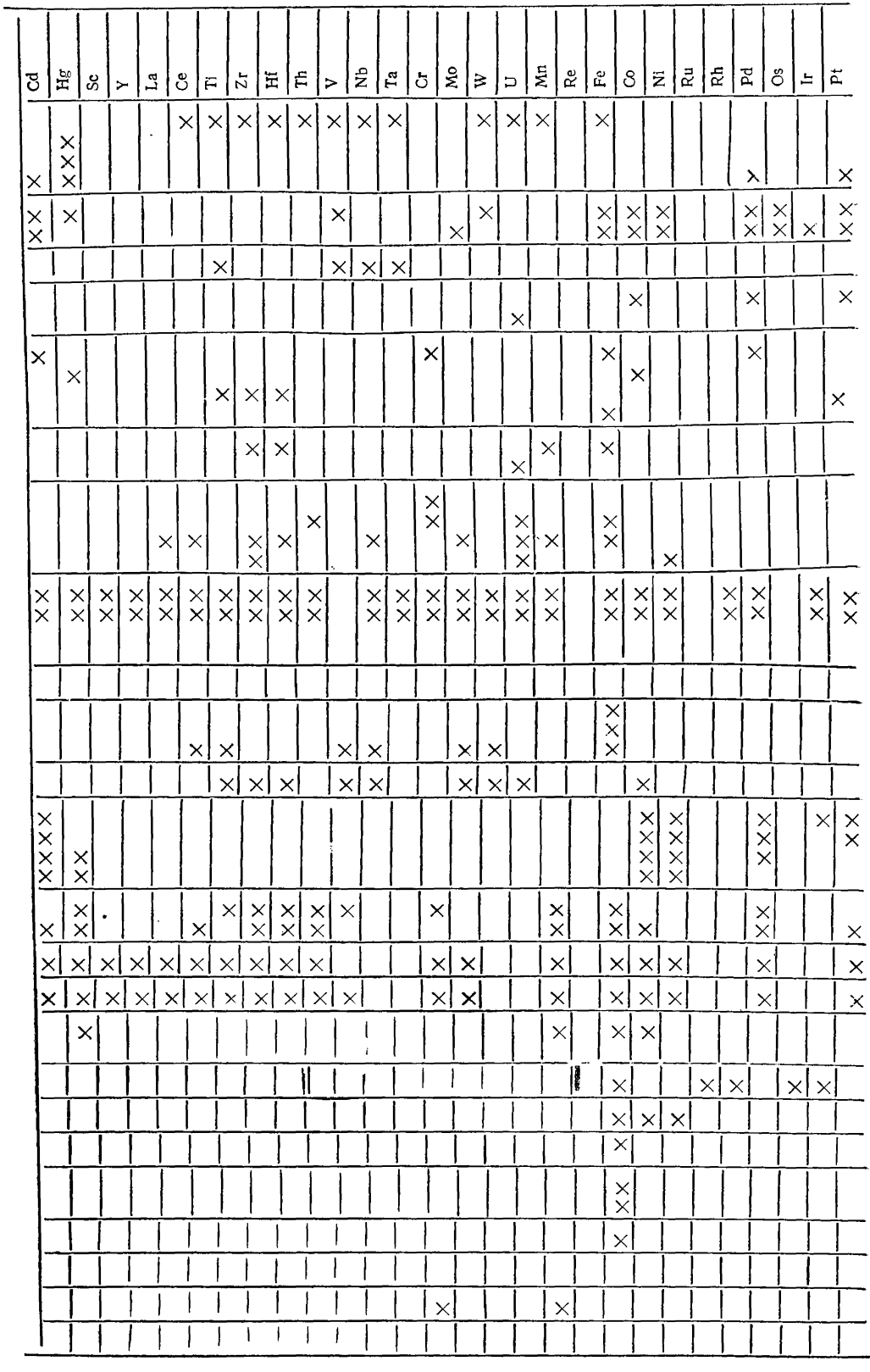
В условиях определения циркония с кверцетином можно использовать также *морин.* Максимум интенсивности достигается при концентрации соляной кислоты 1,8—2,2 н. Максимум спектра флуоресценции расположен при 525 нм, а для возбуждения используют излучение длиной волны 436 нм. Калибровочный график линеен при концентрации циркония 0,01—1,5 мкг/мл Zr. Мешающее влияние Al, Ga, Sb, Sn, Tl и U можно учесть, добавляя к раствору ЭДТА; при этом хелат Zr разрушается, а флуоресценция мешающих определению ионов не изменяется. Разность флуоресценции соответствует концентрации циркония. Определению помимо Hf мешают Nb и Ta [739, 1116].

ПРИЛОЖЕНИЕ

Обычные маскирующие

Маскирующие реагенты	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	B	Al	Ga	In	Tl	Ge	Sn	Pb	As	Sb	Bi	Se	Te	Cu	Ag	Au	Zn
1. F^-	×					×	×				×	×			×		×					
2. Cl^-										×						×				×		
3. Br^-																				×	×	
4. I^-												×	×		×	×	×	×	×	×		
5. CN^-										×									×	×	×	×
6. SCN^-																			×			×
7. OH^-	×						×					×		×	×							×
8. NO_2^-																						
9. NO_3^-																						
10. $S_2O_3^{2-}$													×			×			×	×	×	
11. SO_3^{2-}																	×					
12. SO_4^{2-}				×	×								×									
13. S^{2-} и S_n^{2-}														×	×		×		×			
14. PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$		×	×																			
15. CO_3^{2-}				×	×																	
16. Формиат-ионы							×															
17. Ацетат-ионы							×															
18. Оксалат-ионы		×					×				×	×										
19. Малонат-ионы																						
20. Тартрат-ионы	×	×	×	×	×	×	×			×		×	×		×	×	×		×			×
21. Цитрат-ионы	×	×	×	×	×	×	×			×		×	×		×	×	×		×			×
22. Оксикарбоновые кислоты						×																
23. Гликолевая кислота		×				×																
24. Гликоли						×																×
25. Салицилаты	×																					
26. Сульфосалицилаты							×												×			
27. Тайрон																						
28. H_2O_2																						
29. NH_3																			×	×		×
30. en																			×	×		×
31. tren																			×			×
32. penten																			×			×
33. Триэтаноламин						×	×			×		×				×			×			
34. N,N-(2-Оксиэтил)глицин		×	×	×	×								×			×			×			×
35. НТА		×	×	×	×					×			×			×			×			×
36. ЭДТА		×	×	×	×		×			×			×			×			×			×
37. 2,3-Димеркаптопропанол-1												×		×	×				×			×
38. Тиомочевина																×			×			
39. Тиогликолевая кислота																			×			
40. Диэтилдитиокарбаминат																			×			
41. *o*-Фенантролин																			×			
42. α,α′-Дипиридил																			×			
43. Аскорбиновая кислота																	×					
44. Восстановители																	×					
45. Окислители																						
46. Диаминобензидин																	×					

реагенты


Cd
Hg
Sc
Y
La
Ce
Ti
Zr
Hf
Th
V
Nb
Ta
Cr
Mo
W
U
Mn
Re
Fe
Co
Ni
Ru
Rh
Pd
Os
Ir
Pt

Методы определения элементов

Элемент	Реагент		
	гравиметрический	объемный	фотометрический
Алюминий[а]	Оксин	ЭДТА ДЦТА	Алюминон Оксин
Барий		ЭДТА	Диметилсульфоназо-ДАЛ
Бериллий[б]	Диметилгександион		Ацетилацетон Эриохромциан R Карминовая кислота
Бор[в]			Куркумин
Ванадий	Купферон		Бензоилфенилгидроксиламин ПАР
Висмут	Диметилглиоксим Висмутиол II	ЭДТА	Дитизон ДЭДК
Вольфрам	Бензоилфенилгидроксиламин		Дитиол
Галлий	Дибромоксин	ЭДТА	Ксиленоловый оранжевый
Гафний	Бромминдальная кислота		Арсеназо I
Германий			Фенилфлуорон
Железо	Дибромоксин	ЭДТА	Фенантролин Батофенантролин Феррон
Золото	Тиогликолевая кислота	ЭДТА (косвенный метод)	Пиридинальдоксим
Индий	Оксин		ПАР Ксиленоловый оранжевый
Иттрий			Оксин
Кадмий	Оксифенилбензоксазол	ЭДТА ДГТА	Дитизон ПАН
Кальций		ЭДТА ДГТА	Оксин—бутиламин ГБОА
Кобальт	1-Нитрозонафтол-2 Антраниловая кислота	ЭДТА	1-Нитрозонафтол-2 2-Нитрозонафтол-2 Нитрозо-*R*-соль ПАР
Кремний			Молибдатокремневая кислота (в водном растворе) Кремнемолибденовая синь Молибдатокремневая кислота (в присутствии Р) Кремнемолибденовая синь (в присутствии Р)
Лантаноиды		ЭДТА	Ализарин S
Магний	Оксин	ЭДТА ДГТА	Титановый желтый Оксин—бутиламин
Марганец	Антраниловая кислота	ЭДТА	ДЭДК Бензгидроксамовая кислота
Медь	Салицилальдоксим о-(*n*-Толилсульфонамидо)анилин	ЭДТА	Pb-ДЭДК Батокупроин Капризон
Молибден	Оксин	ЭДТА	Фенилгидразин Тиогликолевая кислота Тиооксин
Мышьяк		ЭДТА (косвенный метод)	ДЭДЭДК ДЭДК Арсеномолибденовая синь

Продолжение

Элемент	Реагент		
	гравиметрический	объемный	фотометрический
Натрий		ЭДТА (косвенный метод)	
Никель	Диметилглиоксим	ЭДТА	Диметилглиоксим (в водном растворе) Диметилглиоксим (в хлороформе)
Ниобий	Пирогаллол Оксин		Бромпирогалловый красный
Олово	Фениларсоновая кислота	ЭДТА	Фенилфлуорон Бромпирогаллоловый красный Гематеин
Платиновые металлы			
Иридий	Меркаптобензтиазол		ПАН
Осмий	Тионалид		Нафтиламинтрисульфокислота Меркаптобензимидазол
Палладий	Ниооксим	ЭДТА	α-Фурилдиоксим 2-Нитрозонафтол-1
Платина	Меркаптобензтиазол		Дитизон
Родий	Меркаптобензтиазол		2-Меркапто-4,5-диметилтиазол
Рутений	Тионалид		Дифенилтиосемикарбазид Нитрозо-R-соль
Рений			α-Фурилдиоксим
Ртуть	Тионалид Оксифенилбензимидазол	ЭДТА	Дитизон
Свинец	Тионалид	ЭДТА	Дитизон
Селен			Диаминобензидин Диаминонафталин
Сера		ЭДТА (косвенный метод)	
Серебро	Метилмеркаптобензимидазол	ЭДТА (косвенный метод)	Пиридиндикарбоновая кислота Дитизон
Скандий	Бензоилфенилгидроксиламин		Ализарин S Оксин
Стронций		ЭДТА	Диметилсульфоназо-ДАЛ
Сурьма	Тионалид		ДЭДК Фенилфлуорон Бромпирогаллоловый красный
Таллий	Тионалид	ЭДТА	ДЭДК Дитизон
Тантал	Пирогаллол Бензоилфенилгидроксиламин		Пирогаллол
Теллур			ДЭДК Висмутиол II
Титан	Купферон		Хромотроповая кислота Бензоилфенилгидроксиламин
Торий	Диметилоксалат Тетрахлорфталевая кислота	ЭДТА ДТПА ТТГА	Торин
Уран	Оксин		ГБОА ПАР
Фосфор			Молибдатофосфорная кислота (косвенный метод)

Продолжение

Элемент	Реагент		
	гравиметрический	объемный	фотометрический
			Молибдатофосфорная кислота
			Ванадатомолибдатофосфат
			Фосфорномолибденовая синь
Фтор			Се-Ализаринкомплексонат
Хром			Дифенилкарбазид
			Хромазурол S
Цинк	Оксалат	ЭДТА	ПАН
	Хинальдин		Дитизон
Цирконий[г]	Бромминдальная кислота	ЭДТА	Ализарин S

[а] При определении флуоресцентным методом используют оксин.
[б] При определении флуоресцентным методом используют морин.
[в] При определении флуоресцентным методом используют бензоин.
[г] При определении флуоресцентным методом используют кверцетин.

Комплексообразующие реагенты для гравиметрического и фотометрического анализов

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
1	Азур С (см. № 332)		
2	Ализарин S		Al, F, **РЗЭ**, Mo, **Sc**, **Th**, **Y**, **Zr**
3	Ализаринкомплексон		**F**
4	Алюминон		**Al**, Be, Fe, Ga, РЗЭ Pd, Y
5	*n*-Аминогиппуровая кислота		Au
6	5-Амино-2-меркаптобензимидазол		Rh, Pd
7	Аминометилазо III		Cu
8	2-Амино-6-метилтио-4-пиримидинкарбоновая кислота		Ag
9	2-Аминонафталид тиогликолевой кислоты	**Sb**, **Pb**, Au, Pt, **Ru**, **Os**, Rh, Ir, **Hg**, Ag, **Tl**, Bi	Pd
10	1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота		Os
11	β-Аминоникотиновая кислота		Fe
12	*n*-Аминосалициловая кислота		Os, Ru
13	о-Аминофенол-*n*-сульфокислота		Pt
14	2-Амино-4-хлортиофенол		Mo
15	*n*-Анизидид-1-меркаптопропионовая кислота		Pd
16	Антранилдиуксусная кислота		РЗЭ, Y
17	Антраниловая кислота	Pd, Cd, **Co**, **Mn**, Hg, Zn	Os, Ru, Pt
18	Антраруфиндисульфокислота		Sc
19	Арсаниловая кислота	Bi	
20	Арсеназо I (арсеназо)		Be, **Hf** In, РЗЭ, Nb, Sc, Th, F, U, Y, Zr
21	Арсеназо III		Hf, РЗЭ, Sc, Th, U, Y, Zr
22	Арсеназо-ДАЛ		Th
23	1-(Арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (см. № 332)		
24	Ацетоацетанилид	Be	
25	Ацетилацетон		**Be**, Cr, Fe, Mo, Ru
26	Батокупроин		**Cu**
27	Батокупроиндисульфокислота		Cu
28	Батофенантролин		**Fe**
29	Бензгидроксамовая кислота		**Mn**, U, V
30	α-Бензилдиоксим	Ni, Pd	Ni, Pd
31	Бензиловая кислота	Zr, Hf	
32	α-Бензоил-β-карбэтоксиметилселенотиомочевина		Pd
33	Бензоилметилглиоксим	Pd	
34	Бензоилтрифторацетон		U
35	N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин	**Al**, Be, Fe, Ga, Co, Cu, Mo, **Ta**, Hg, **Sc**, **Ti**, **W**, Sn, **Zr**, **Hf**	Hg, **Ti**, **V**
36	α-Бензоиноксим	Cu, Mo, Pd	Cu, Mo, W
37	Бензойная кислота	V	
38	(Бензол-2-арсоновая кислота)-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (см. № 20)		
39	2-Бензотиазолилальдегид-2-бензотиазолгидразон		Co

Продолжение

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
40	2-Бензотиазолилфенилкетонтиосемикарбазон		Co
41	Бериллон II		Be
42	Бериллон III		Be
43	Бериллон IV		Be
44	*бис*-Азохромотроповой кислоты производные		Sc
45	4,4′-*бис*-(Диметиламино)тиобензофенон (см. № 311)		
46	N,N-*бис*-(3-Диметиламинопропил)дитиооксамид		Co, Rh, Ru, Pd, Pt
47	*бис*-(Метилбензиламино)фенилантипирилкарбинол		Sb
48	*бис*-Циклогексаноноксалилдигидразон		**Cu**
49	Бихинолин		Cn
50	БПМ		Mg
51	Бриллиантовый желтый		Mg
52	Бриллиантовый зеленый		Sb
53	*п*-Бромминдальная кислота	**Zr, Hf**	
54	Бромпирогаллоловый красный		**Sb**, РЗЭ, **Nb**, Ag, Ta, Ti, Bi, Y, **Sn**
55	*н*-Бутиламин		**Ca, Mg**, Ag
56	Быстрый серый RA (см. № 382)		
57	Быстрый новый 2R		Co
58	Ванадатомолибдат (см. № 71)		
59	Вариаминовый синий[R]		Au, V
60	Версен[R] (см. № 383)		
61	Вольфрамат (см. № 74)		
62	Висмутиол I		Pd
63	Висмутиол II	**Tl, Bi**	Pd, Se, **Te**
64	Галлеин		Bi, Sn
65	Галлион		Ga
66	Галловая кислота		Ta
67	ГБОА		**Ca**, Sc, **U**
68	Гематеин		**Sn**
69	Гематоксилин		Sn
70	Гептоксим (см. № 376)		
71	Гетерополиванадатомолибденовая кислота		**P**
72	Гетерополимолибденовая синь		**As, P, Si**
73	Гетерополимолибденовая кислота		As, **Si, P, P** (косвенный метод)
74	Гетерополивольфрамовая кислота		P
75	Гидрохинон		W
76	Глиоксаль-*бис*-(2-оксианил) (см. № 67)		
77	Глицинтимоловый голубой		Ag
78	Дальцин		Bi
79	Ди-(аллилтиокарбамидо)гидразин (см. № 78)		
80	3,3′-Диаминобензидин		**Se**
81	3,4-Диаминобензойная кислота		Pt
82	2,3-Диаминонафталин		**Se**
83	Диаминохризазин		**B**
84	1,2-Диаминоциклогексантетрауксусная кислота (см. № 141)		
85	Дианизидин		**Au**
86	Диантипирилметан		**Ti**
87	Диантримид		**B**
88	Диацетилдиоксим (см. № 106)		

Продолжение

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
89	Дибензиламмонийдитиокарбаминат		**Cu**
90	Дибензилдитиокарбаминат		Pd, Cu
91	Дибензилдитиооксамид		Pd, Pt
92	Дибензоилметан		U
93	5,7-Дибром-8-оксихинолин	Pb, **Fe**, **Ga**, Cu, **Ti**, U	Ga, In, U
94	O,S-Дибутилдитиокарбонат		Pd
95	Дидодецилдитиооксамид	Cu, V	Pd
96	5,7-Дииод-8-оксихинолин		U
97	Дикарбоксиарсеназо III		РЗЭ, Y
98	Димеркаптопропионовая кислота		Mo
99	2,5-Димеркапто-1,3,4-тиодиазол (см. № 62)		
100	Димеркаптотиопирон К		Te
101	Диметиламинобензилиденроданин		Au, Hg, Ag
102	4-Диметиламинофенил-4′-метилбензиламинофенилантипирилкарбонил		Zn
103	Диметиламинофенилфлуорон		Ge
104	3,3′-Диметилбензидин		Au
105	2,2-Диметилгександион-3,5	**Be**	
106	Диметилглиоксим	Au, **Ni**, Pd, Pt, **Bi**	Fe, **Ni**, Pd
107	Диметилмеркаптотиазол		**Rh**
108	5-(2,6-Диметил-4-пиранилиден)родани		Ag
109	Диметилсульфоназо-ДАЛ		**Ba**, **Sr**
110	Ди-β-нафтилтиокарбазон (см. № 207)		
111	*o,o′*-Диоксиазобензол		Mg
112	6,7-Диокси-2,4-дифенилбензопирилийхлорид		Mo, W
113	2,3-Диоксинафталин-6-сульфокислота		U
114	1,4-Диокси-*n*-нафтохинон (см. № 204)		
115	2,4-Диокси-3-нитрозохинолин		Os
116	Диоксифенилкумарин		U
117	2,2′-Дипиридил		Fe, Cu, Ag
118	Дитеноилметан		U
119	Дитизон		**Pd**, **Cd**, **Au**, In, Co, Cu, Ni, Pd, **Pt**, **Hg**, **Se**, **Ag**, **Tl**, **Bi** **Zn**
120	Дитиогликолевая кислота		Mo
121	Дитиол		**Mo**, Ag, **W**, Sn
122	Дитиооксамид		Co, Cu, Ni, Pd, Ru, Os
123	Дитиосалициловая кислота		Ni
124	Дитиофосфат		Pd
125	Дифенилглиоксим (см. № 30)		
126	Дифенилкарбазид		**Cr**, Cu, Hg
127	Дифенилкарбазон		Cr, In, Hg
128	*симм*-Дифенилкарбазон		Rh
129	Дифенилтиомочевина		Ru
130	1,4-Дифенилтиосемикарбазид		**Ru**, Pt
131	2,4-Дифенилтиосемикарбазид		Ru
132	8,8′-Дихинолилдисульфид		Cu
133	5,7-Дихлор-8-оксихинолин	Fe, Cu, Ti	РЗЭ, U
134	Диэтиламинобензилиденроданин		Au, Ag
135	Диэтиламинофенилфлуорон		Sb
136	Диэтиламиноэтантиол		Rh, Pd
137	Диэтиламмонийдиэтилдитиокарбаминат		As, Cu

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
138	Диэтилдитиокарбаминат	In	**Sb**, **As**, Pb, Cd, Co, **Cu**, **Mn**, Mo, Ni, **Hg**, Se, Ag, **Te** **Tl**, U, **Bi**, Zn
139	Додекамолибдат (см. № 73)		
140	Додекавольфрамат (см. № 74)		
141	ДЦТА		Co
142	ДЭДЭДК (см. № 137)		
143	ДЭДК (см. № 138)		
144	Изонитрозодимедон		Co
145	Изонитрозодиметилдиоксирезорцин (см. № 144)		
146	Изопропилниооксим[R]		Ni
147	7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота (см. № 350)		
148	Кадион		Cd, Hg
149	Какотелин		Sn
150	Кальцийхром		Ca
151	Капризон (см. № 48)		
152	α-Карбокси-N,N-циклотетраметилендитиокарбаминат		Hg
153	2-Карбокси-2′-окси-5′-сульфоформазилбензол (см. № 388)		
154	Карбокси-2-изонитрозоацетанилид		Co
155	7-[α-(Карбометоксианилино)бензил]-8-оксихинолин (см. № 381)		
156	Карминовая кислота		**B**
157	Кверцетин		Ge, Mo, Sc, Th, Bi, Zr
158	Н-Кислота (см. № 10)		
159	Н-Кислоты производные		Многие элементы
160	Кислотный хромовый голубой К		Ca
161	Комплексон I[R] (см. № 230)		
162	Комплексон III[R] (динатриевая соль) (см. № 383)		
163	Комплексон IV[R] (см. № 141)		
164	Коричная кислота	Th, V	
165	*о*-Крезолфталеинкомплексон		Ca, Ag
166	Кристаллический фиолетовый		Sb, Au, P, Si
167	Ксантогенат		As, Co, Mo
168	Ксиленоловый оранжевый		Al, Pb, Cd, Cr, Fe, F, **Ga**, Hf, **In**, Cu, РЗЭ, Mn, Nb, Pd, Sc, Ti, U, V, Bi, Zr
169	Купраль (см. № 138)		
170	Купроины		
171	Купрон (см. № 36)		
172	Купферон	Sb, Fe, Ga, Cu, Nb, Ta, **Ti**, **V**, Sn, Zr, Hf	Sb, Ti
173	Куркумин		**B**
174	Люмогаллион		Sc
175	Магнезон		Mg
176	Малахитовый зеленый		Sb, Au
177	Мальтол		Mo
178	Меркапто- (см. также *тио-*)		
179	Меркаптобензимидазол		**Os**, Pd, **Se**
180	Меркаптобензоксазол	Rh, Ir	Pd
181	2-Меркаптобензтиазол	Au, **Pt**, **Rh**, **Ir**, Hg, Ag, Tl, Bi	Os, Te
182	β-Меркаптопропионовая кислота		Co

Продолжение

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
183	2-Меркаптохинолин		Pd
184	8-Меркаптохинолин (см. № 316)		
185	2-Меркапто-4.5-диметилтиазол		Pd
186	β-Меркапто-β-фенилпропиофенон		Pd
187	5-Меркапто-3-фенил-2-тион-1,3,4-тиодиазол (см. № 63)		
188	Меркупраль		Hg, Ag
189	N-Метиланабазин-α-азо-β-нафтол		Zn
190	Метиленовый голубой		B
191	Метилфлуорон		Sb, Mo, Ti, Zr
192	2-Метилмеркаптобензимидазол	**Ag**	
193	Метилниооксим[R]		**Ni**, Pd
194	Метиловый фиолетовый (см. № 166)		
195	2-Метил-8-оксихинолин	Pb, **Th**	Cr, РЗЭ
196	Метилтимоловый голубой		Fe, Ca, Th, Zr
197	9-Метил-2,3,7-триокси-6-флуорон	**Sb**	
198	Миндальная кислота	Sc, Zr, Hf	
199	Молибдатокислота (см. № 73)		
200	Молибденовая кислота (см. № 73)		
201	Монометилтионин		**B**
202	Морин		Th, Zr
203	Мурексид		Ca, РЗЭ
204	Нафтазарин (1,4-диокси-*n*-нафтохинон)		Be
205	Нафтилазоксин		Sc
206	1-Нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота		**Os**
207	Нафтилтиокарбазон		Pb, Bi
208	2-Нафтогидроксамовая кислота		V
209	Неокупроин		Cu
210	Неокупферон	Fe	
211	Неоторин (см. № 20)		
212	Никотинамидооксим		Co
213	Никотинилгидроксамовая кислота		U
214	Ниооксим[R]	Ni, **Pd**	Ni, Pd
215	Нитрилотриуксусная кислота (см. № 230)		
216	*м*-Нитробензойная кислота	**Th**	
217	*n*-Нитробензол-*n*-азо-*n*-нафтол (см. № 175)		
218	*n*-Нитробензолдиазоаминобензол-*n*-азобензол (см. № 148)		
219	*o*-Нитрозокрезол		Co
220	N-Нитрозо-1-нафтилгидроксиламин (см. № 210)		
221	1-Нитрозонафтол-2	Ga, **Co**, Pd	Fe, **Co**, Rh, Pd
222	2-Нитрозонафтол-1		**Co**, Ru, **Pd**
223	1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (см. № 226)		
224	2-Нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота		Co, Pd
225	3-Нитрозосалициловая кислота		Co
226	Нитрозо-R-соль		Fe, **Co**, Rh, **Ru**, Pd
227	N-Нитрозофенилгидроксиламин (см. № 172)		
228	Нитрозофенолы		Co; многие элементы
229	Нитрофенилфлуорон		Mo, Zr
230	НТА		Co
231	Оксалат	**Th**, **Zn**	Ru
232	Оксалендиамиддиоксим	Ni, Pd	Co
233	Оксалендиурамиддиоксим	Ni	
234	Оксамидоксим (см. № 232)		

Продолжение

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
235	2-Окси-1,3-дифенилтриазин	Cu	
236	3-Окси-3-метил-γ-пирон (см. № 177)		
237	3-Окси-3-метил-1-(*n*-толил)триазин	Cu	
238	2-Окси-1-нафтальдегид	Be, Mg	
239	Оксин (см. № 244)		
240	*n*-Оксифениларсоновая кислота	Zr, Hf	
241	2-(*o*-Оксифенил)бензимидазол	**Hg**	
242	2-(*o*-Оксифенил)бензоксазол	**Cd**, Cu	
243	8-Оксихинальдин (см. № 195)		
244	8-Оксихинолин	**Al**, Sb, Pb, Cd, Fe, Ga, Au, **In**, Cu, **Mg**, **Mo**, Nb, Pd, Tl, Ti, V, Zn, W, **U**, Zr, Hf	**Al**, **Ca**, Cr, Ga, Au, In, Cu, **РЗЭ**, Mg, Mo, **Sc**, Th, Ti, U, V, **Y**, Zn, Zr
245	ПАН		**Cd**, Fe, Ga, Co, РЗЭ, Ni, **Ir**, Rh, Pd, Sc, Ag, U, V, Y, **Zn**, Zr
246	ПАР		Pb, Ga, **In**, **Co**, Ni, Nb, Pd, Ag, **U**, **V**, Zn
247	Пентаэтиленгексамин (penten)		Cu
248	РуДТК (см. № 273)		
249	α-Пиколиновая кислота		Fe
250	Пикролоновая кислота	Pb	
251	Пиперидиндитиокарбаминат		Cu, Mn
252	Пиразин-2,3-дикарбоновая кислота		Mo
253	1-(2-Пиридилазоамино)-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота		Zn
254	1-(2-Пиридилазо)-2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота		Zn
255	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (см. № 245)		
256	2-Пиридилазоорцин		Zn
257	4-(2-Пиридилазо)резорцин (см. № 246)		
258	Пиридилазохромотроповая кислота		Co, Ni, Zn
259	2-(2-Пиридил)бензимидазол		Cu
260	2-(2-Пиридил)имидазол		Cu
261	Пиридилфлуорон		Sb
262	Пиридин		Ag
263	Пиридин-2-альдоксим		Fe, **Au**, Co, Cu, Mn Pd
264	Пиридин-2,6-ацетоксим		Mn
265	Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота		Co, **Ag**
266	Пиридин-2-карбоновая кислота		Ag
267	Пирогаллол	Sb, **Nb**, Ta, Ti	**Ta**, U
268	Пирогаллоловый красный		Mo, Ag
269	Пирогаллолсульфокислота		Mo
270	Пирокатехин		Mo, Os, Ta, U
271	Пирокатехиндисульфокислота (см. № 323)		
272	Пирокатехиновый фиолетовый		Al, Sb, Ga, Hf, In, Cu, РЗЭ, Sc, Ag, Th, Ti, Bi, W, Y, Zr, Sn
273	Пирролидиндитиокарбаминат	Ga	Sb, As, Cu, Mn, Bi
274	*n*-Пропиларсоновая кислота	Ta, Zr, Hf	
275	Робинитин		Zr
276	Родамин В		Sb, Au
277	Рубеановодородная кислота (см. № 122)		
278	Салицилальдоксим	Pb, **Cu**, Ni, Pd, Bi, Zn	Cu, U

Продолжение

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
279	Салициламидооксим		Ti
280	Салицилгидроксамовая кислота	U	
281	Салицилиденамино-2-тиофенол		Sn
282	Салициловая кислота		F, Ag
283	Салицилфлуорон		РЗЭ
284	Сафранин		P
285	Себациновая кислота	Th	
286	Селеномочевина		Os
287	Серный черный F		Ee
288	Солохромовые красители[R]		Многие элементы
289	Солохромовый черный[R]		Mg, Ag
290	Стильбазо		Al, W
291	Стильбазо хромовый		Sc
292	Сульфосалициловая кислота		Fe, F, Ti
293	Таннин	Al, Be, Ga, Nb, Ta, Ti, W, Sn, Zr, Hf	
294	N-(2-Теноил)-(*n*-толил)гидроксиламин		V
295	Теноилтрифторацетон		Cr, Fe, Lu, Cu, Rh, Sc
296	N-(2-Теноил)-N-фенилгидроксиламин		V
297	Терозин, терозит, терозол, терроин		Fe
298	Тетраэтиленпентамин (tetren)		Cu
299	Тетраэтилтиурамдисульфид		Te
300	Тетрафениларсонийхлорид		Au, Re
301	Тетрахлорфталевая кислота	**Th**, Zr, Hf	
302	4-(2-Тиазолилазо)нафтол-1		Pd, Zn
303	Тиазолилазорезорцин		U, Bi, Zn
304	*o*-(2-Тиазолилазо)фенол		Co, Zn
305	Тиазоловый желтый (см. № 324)		
306	Тимолфталексон		РЗЭ
307	Тио- (см. также *меркапто*-)		
308	Тиоацетанилид	Rh	
309	Тиогликолевая кислота	**Au**	Fe, Co, **Mo**, Pd, U
310	1-Тиоглицерин		Pd
311	Тиокетон Михлера		Au, Hg
312	Тиомалеиновая кислота		Mo, U
313	Тиомалоновая кислота		Pd
314	Тиомочевина	Cd, Zn	Os, Ru, Pd, Te, Bi
315	Тионалид (см. № 9)		
316	Тиооксин		Au, **Mo**, Pd, Hg, Re
317	Тиосемикарбазид		Cu, Pt
318	α-Тиосемикарбазидизомасляной кислоты амид		Os
319	α-Тиосемикарбазидизомасляной кислоты нитрил		Os
320	Тиоуксусная кислота		Mo
321	2-Тиофен-*транс*-альдоксим	Pd	
322	Тиояблочная кислота		Mo, Pd
323	Тайрон (тирон)		Fe, РЗЭ, Mo, Os, Ti, U, W
324	Титановый желтый		**Mg**
325	Титриплекс I[R] (см. № 230)		
326	Титриплекс III[R] (см. № 383)		
327	Титриплекс IV[R] (см. № 141)		
328	*o*-Толидин (см. № 104)		
329	*o*-(*n*-Толилсульфонамидо)анилин	**Cu**	

Продолжение

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
330	*n*-Толуидид-1-меркаптопропионовая кислота		Pd
331	Толуол-3,4-дитиол (см. № 121)		
332	Торин[R]		Cr, F, In, РЗЭ, Pd, **Th**, Bi
333	Торон (см. № 332)		
334	Трилон B[R] (см. № 383)		
335	2,2′,2″-Трипиридил		Fe, Ag
336	Феназо		Mg
337	1.10-Фенантролин	Cd	**Fe**, Cu, Ag, Zn
338	Фениларсеновая кислота (фенилларсоновая кислота)	Ta, Bi, **Sn**, Zr, Hf	
339	Фенилбензгидроксамовая кислота		U
340	Фенилбензтиазол	Ru, Os	
341	Фенилгидразин		**Mo**
342	*o*-Фенилендиамин		Pt, Se
343	Фенил-α-пиридилкетоксим		Au, Pd
344	Фенилтиосемикарбазид	Pt	Co, Pd, Pt
345	Фенилуксусная кислота	Th	
346	Фенилфлуорон		**Sb**, F, **Ge**, **Mo**, Nb, Ta, U, Zr, **Sn**
347	2-Феноксихиназарин-3,4-дисульфокислота		Be
348	Фенола производные		Fe
349	Ферроин		**Fe**
350	Феррон	Th	Al, **Fe**, F, U, V
351	Флавон		Ge, Zr
352	Формальдоксим		Mn
353	Фтальимиддиоксим		Pd
354	Фумаровая кислота	Th	
355	α-Фурилдиоксим	Ni, Pd, Pt	Ni, **Pd**, **Re**, V
356	α-Фурилмонооксим		Co
357	β-Фурфуральдоксим	Pd	
358	Хинализарин		Be, B, Sc, Th, U
359	Хинализарин-2-сульфокислота		Be
360	Хинальдин	Be	
361	Хинальдингидроксамовая кислота	Nb, Ta	
362	Хинальдиновая кислота	Cd, Cu, Th, U, **Zn**	
363	2,3-Хиноксалиндитиол		Co, Ni, Pd, Pt
364	8-Хинолинкарбоновая кислота		Fe
365	Хлораниловая кислота		Mo, Zr
366	5-Хлор-7-иод-8-оксихинолин		U
367	*n*-Хлорминдальная кислота	Zr, Hf	
368	Хлорфосфоназо III		Mg
369	Хромазурол S		Al, B, **Cr**, F, In, Pd, Y
370	ω-Хромовый темно-голубой		Co
371	Хромоксановый фиолетовый		Al
372	Хромотроповая кислота		B, **Ti**, U
373	Цетилпиридинийбромид		РЗЭ
374	1,2-Циклогександиондиоксим (см. № 214)		
375	Циклогексанол-1-карбоновая кислота	Zr, Hf	
376	1,2-Циклогептандиондиоксим	Ni	Ni
377	Цинкон		Zn
378	N-Циннаммоилгидроксамовая кислота	Nb, Ta	
379	N-Циннамоил-N-фенилгидроксамовая кислота	Nb, Ta	

Продолжение

Номер соединения	Комплексообразующий реагент	Определяемые элементы[a]	
		гравиметрический метод	фотометрический метод
380	N-Циннамоил-N-фенилгидроксиламин (см. № 379)		V
381	КМАБ-Оксин		Pb, Mg, U
382	Чистый серый RA		Mo
383	ЭДТА		Co, Ir
384	Эриохромциан R^R		Al, **Be**, Cr, F
385	Эриохром черный T^R		Ca, РЗЭ, Mg, Th
386	Этилвиолет		Au
387	Этилендиамин (en)		Cu
388	Этилендиаминтетрауксусная кислота (см. № 383)		

[a] Для элементов, выделенных жирным шрифтом, в книге приведены методики определения или разделения с использованием данного реагента.

Металлиндикаторы

Номер соединения	Индикатор	Определяемые металлы	Способ приготовления
1	Ализаринкомплексон		
2	Ализарин S		
3	Арсеназо	РЗЭ, Th	
4	Бензгидроксамовая кислота	Fe	
5	Бромпирогаллоловый красный	РЗЭ	
6	Вариаминовый синий^R	Zn	
7	3,3'-Диметилнафтидин	Zn, Sn	
8	Дитизон	**Al**	0,0025%-ный свежеприготовленный раствор в этаноле
9	Калмагит	Mg	
10	Калкон	**Ca**	Смесь: Na_2SO_4 (1:99)
11	Калконкарбоновая кислота	**Ca**	Смесь: Na_2SO_4 (1:99)
12	Кальцеин (флуоресцеинкомплексон, флуорексон)	**Ba, Sr, Ca**, Cr, SO_4^{2-}	Смесь 0,2 *г* флуорексона, 0,12 *г* тимолфталеина, 20 *г* KNO_3
13	Ксиленоловый оранжевый	**Al, Pb, Cd**, F, Ni, **Pd, Hg**, РЗЭ, **Tl, Th**, Ti, V, **Bi, Zn, Sn, Zr, Hf**	Смесь: KNO_3 (1:99), 0,5%-ный раствор в воде
14	Металлфталеин (см. № 30)		
15	Метилтимоловый синий	**Ca**, Th, Bi, Zn, Sn	Смесь: KNO_3 (1:100)
16	Мурексид (NH_4-соль пурпурной кислоты)	**Cl, Br**, I, **Co, Cu, Ni**, Hg, **Ag, Au**	Насыщенный свежеприготовленный раствор в воде
17	8-Оксихинолин		
18	8-Оксихинолин-5-сульфокислота		
19	ПАН (пиридилазонафтол)	**Al**, Cu, **Mo**, Hg, **РЗЭ, Tl**, V, Zn, Sn	Насыщенный раствор в этаноле; 0,1%-ный раствор в этаноле
20	ПАР (пиридилазорезорцин)	**Cu**, Ni, Tl, Bi	0,01%-ный раствор в воде
21	Пирокатехиновый фиолетовый	Cu, Th, **Bi**	0,14%-ный раствор в воде
22	Роданид-ион	Fe, Co	
23	Салициловая кислота	Fe	
24	Сульфосалициловая кислота	**Fe**	5%-ный раствор в воде
25	Тимолфталеинкомплексон	Ba, Sr, **Ca**, Cr, Mn, Ag, Au	
26	Тимолфталексон (см. № 25)		
27	Тирон (тайрон, пирокатехиндисульфокислота)	Fe	
28	Флуорексон (см. № 12)		
29	Флуоресцеинкомплексон (см. № 12)		
30	Фталеиновый пурпуровый	**Ba, Sr**	Растворяют 0,2 *г* фталеинового пурпурового, 0,05 *г* диаминового зеленого (или нафтолового зеленого) и 2 *мл* 25%-ного NH_3 в 100 *мл* воды
31	Хромазурол S	Cu, Th	
32	Эриохром черный T^R (эрио T)	**As, Pb, Cd**, Ba, Sr, **Ca, Mg**, F, Co, Mn, **Na, PO_4^{3-}, Hg, SO_4^{2-}, Zn**	Смесь: NaCl (1:50), NaCl (1:99) Растворяют 0,2 *г* эрио T в смеси 15 *мл* триэтаноламина с 5 *мл* этанола

[a] Для элементов, выделенных жирным шрифтом, в книге приведены методики определения с использованием данного индикатора.

Хелатообразующие реагенты в объемном анализе

Номер соединения	Сокращенное название	Полное название	Определяемые металлы[a]
1	АГТА (ДГТА, ДГЛТЕ)	1,2-*бис*-(2-Аминоэтоксиэтан)-N,N,N′,N′, тетрауксусная кислота, *бис*-(аминоэтил)гликолевый эфир тетрауксусной кислоты, этиленгликоль-*бис*-(аминоэтил)-тетрауксусная кислота	**Cd, Ca,** Mg
2		Аминодиуксусная кислота	
3	ДГТА (см. № 1)		
4	ДТПА	Диэтилентриаминпентауксусная кислота, *бис*-(2-аминоэтил)-амин-N,N,N′,N″,N″-пентауксусная кислота	**Th**
5	ДЦТА	*транс*-1,2-Диаминоциклогексан-N,N,N′,N′-тетрауксусная кислота	Ni, Zn, **Al, Fe, Mg,** Ca
6	НТА	Нитрилотриуксусная кислота	
7	ОЭДТА	N-Оксиэтилендиаминтриуксусная кислота	РЗЭ
8	ТЭТГА	Триэтилентетрамингексауксусная кислота	Th, РЗЭ
9	ЭДТА (в формулах: H_4Y)	Этилендиаминтетрауксусная кислота	**Al, As, Ba, Sr, Pb, Cd, Ca,** Cr, Fe, F^-, Co, **Cu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni,** PO_4^{3-}, **Pd, Hg,** РЗЭ, **Ag, Au,** SO_4^{2-}, **Tl, Th,** Ti, V, **Bi,** Zn, Sn, **Th, Zr, Hf**

[a] Для элементов, выделенных жирным шрифтом, в книге приведены методики определения с использованием данного реагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abbott D. C., Polhill R. D. A.*, Analyst, **79**, 547—550 (1954); ref. Z. analyt. Chem., **148**, 45 (1955/1956).
2. *Abd el Raheem A. A., Abdel Aziz Amin, Osman F. A.*, Z. analyt. Chem., **171**, 420—431 (1959/1960).
3. *Abd el Raheem A. A., Dokhana M. M.*, Z. analyt. Chem., **189**, 389—396 (1962).
4. *Abrahamczik E.*, Angew. Chem., **61**, 96—98 (1949).
5. *Abrahamczik E.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **36/37**, 104—112 (1951).
6. *Ackermann G., Köthe J.*, Z. analyt. Chem., **231**, 252—261 (1967).
7. *Adams D. F.*, Analytic. Chem., **32**, 1312—1314 (1960).
8. *Adam J. A., Booth E., Strickland J. D. H.*, Analytica chim. Acta, **6**, 462—471 (1952).
9. *Adams D. F., Koppe R. K.*, Analytic. Chem., **31**, 1249—1254 (1959).
10. *Adam K., Umland F.*, Z. anorg. allg. Chem., **339**, 20—29 (1965).
11. *Adamson A. W., Wilkins R. G.*, J. Amer. chem. Soc., **76**, 3379 (1954).
12. *Adamson A. W.*, J. Amer. chem. Soc., **76**, 1578, 1579 (1954).
13. *Afghan B. K., Marryatt R. G., Ryan D. E.*, Analytica chim. Acta, **41**, 131—138 (1968).
14. *Agren A.*, Acta chem. scand., **9**, 39—48 (1955).
15. *Агринская Н. А.*, Завод. лаб., **23**, 279, 280 (1957).
16. *Агринская Н. А., Петрашень И. В.*, ЖАХ, **16**, 701—705 (1961).
17. *Aikens D. A., Reilley C. N.*, Analytic. Chem., **34**, 1707 (1962).
18. *Akaiwa H., Kawamoto H.*, Japan Analyst, **15**, 339—342 (1966).
19. *Ахмедли М. К., Джамбаров Д. Д.*, ЖАХ, **22**, 276—278 (1967).
20. *Ахмедли М. К., Глущенко Е. Л.*, ЖАХ, **19**, 556—560 (1964).
21. *Алексеев Р. И.*, Завод. лаб., **11**, 122—134 (1945).
22. *Alford W. C., Shapiro L., White C. E.*, Analytic. Chem., **23**, 1149 (1951).
23. *Алимарин И. П., Фрид Б. И.*, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, **2**, 333—357 (1943).
24. *Алимарин И. П., Чень Ю.-Ч.*, Вестник Московского унив., Сер. II, **16**, 59—63 (1961).
25. *Алимарин И. П., Чень Ши-И.*, ЖАХ, **18**, 82—87 (1963).
26. *Алимарин И. П., Фрид Б. И.*, Завод. лаб., **7**, 1109—1116 (1938); С. А., 2064 (1939).
27. *Алимарин И. П., Фрид Б. И.*, Завод. лаб., **7**, 913—916 (1938).
28. *Алимарин И. П., Фрид Б. И.*, Mikrochemie, **23**, 17—23 (1937).
29. *Алимарин И. П., Хан Ши*, ЖАХ, **16**, 162—165 (1961).
30. *Алимарин И. П., Кринков В. Г.*, ЖАХ, **10**, 56—60 (1955).
31. *Алимарин И. П., Медведева О. М.*, Зав. лаб., **11**, 254—258 (1945).
32. *Алимарин И. П., Шен К.*, ЖАХ, **15**, 31—35 (1960).
33. *Алимарин И. П., Судаков Ф. П., Клитина В. И.*, Успехи химии, **34**, 1368—1387 (1965).
34. *Алимарин И. П., Юнь Зунг*, ЖАХ, **14**, 574—578 (1959).
35. *Алимарин И. П., Юнг Ченг Т.*, Talanta, **8**, 317—321 (1961).
36. *Алимарин И. П., Зверев В. С.*, Mikrochemie, **22**, 89—100 (1937).
37. *Алимарин И. П., Золотов Ю. А.*, Talanta, **9**, 891—899 (1962).
38. *Алимарин И. П., Золотов Ю. А.*, Abstracts of Scientific Papers presented at the XVIII International Congress of Pure and Applied Chemistry, Monreal, Canada, August 1961, University of Toronto Press, 1961, p. 247.
39. *Allan W. J., Beamish F. E.*, Analytic. Chem., **24**, 1569—1572 (1952).
40. *Allan W. J., Beamish F. E.*, Analytic Chem., **24**, 1608—1612 (1952).
41. *Allaway W. H., Cary E. E.*, Analytic. Chem., **36**, 1359—1362 (1964).
42. *Allen S. H., Hamilton M. B.*, Analytica chim. Acta, **7**, 483—493 (1952).
43. *Alten F., Weiland H., Hille E.*, Z. anorg. Chem., **215**, 81—91 (1933).
44. *Alten F., Weiland H., Knippenberg E.*, Z. analyt. Chem., **96**, 91—98 (1934).
45. *Алыков Н. М., Черкесов А. И.*, ЖАХ, **20**, 870—871 (1965).
46. *van Aman R. E., Kanzelmeyer J. H.*, Analytic, Chem., **33**, 1128 (1961).
47. *Amin A.-A. M., Abd el Raheem A. A., Osman F. A.*, Z. analyt. Chem., **167**, 8—16 (1959).
48. *Amphlett C. B.*, Inorganic Ion Exchangers, 2. Monographie in "Topics in Inorganic and General Chemistry", Hrsg. Robinson P. L., Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, London, New York, 1964.

49. *Амсеева А. А., Безуглый Д. В.*, ЖАХ, **19**, 97—101 (1964).
50. *Anand V. D., Deshmukh G. S., Pandey C. M.*, Analytic. Chem., 33, 1933—1937 (1961).
51. *Andelman J. B., Hoeschele G. K.*, J. physic. Chem., **63**, 206—210 (1959).
52. *Anderegg G., Flaschka H., Sallmann R., Schwarzenbach G.*, Helv. chim. Acta, **37**, 113 (1953).
53. *Anderson C. W.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **13**, 367, 368 (1941).
54. *Andersson L. H.*, Acta chem. scand., **13**, 1743—1752 (1959).
55. *Andersson L. H.*, Arkiv. Kemi, **19**, 232—242 (1962).
56. *Anton A.*, Analytic. Chem., 32, 725, 726 (1960).
57. *Apple R. F., White I. C.*, Chemist-Analyst, **49**, 42 (1960).
58. *Arnold F. W., Chandlee G. C.*, J. Amer. chem. Soc., **57**, 8 (1935).
59. *Arthur D., Motzok J., Bramion H. D.*, Canad. J. Agricult. Sci., **33**, 1—15 (1935); ref. Z. analyt. Chem., **141**, 299 (1954).
60. *Arita T., Yoe J. H.*, Analytica chim. Acta, **29**, 500—504 (1963).
61. *Ashley R. P.*, Analytic. Chem., **32**, 834—836 (1960).
62. *Asmus E.*, Z. analyt. Chem., **142**, 255—266 (1954).
62a. *Asmus E.*, Z. analyt. Chem., **178**, 104—116 (1960).
63. *Asmus E.*, Z. analyt. Chem., **193**, 81—85 (1963).
64. *Asmus E., Altmann H. J., Thomasz E.*, Z. analyt. Chem., **216**, 3 (1966).
65. *Asmus E., Brandt K.*, Z. analyt. Chem., **208**, 189—200 (1965).
66. *Asmus E., Klank W.*, Z. analyt. Chem., **206**, 88—95 (1964).
67. *Asmus E., Kraetsch J.*, Z. analyt. Chem., **216**, 391—405 (1966).
68. *Asmus E., Kraetsch J.*, Z. analyt. Chem., **223**, 401 (1966).
69. *Asmus E., Schnabel H.*, Z. analyt. Chem., **200**, 197—210 (1964).
70. *Atack W.*, J. Soc. chem. Ind., **34**, 641—643 (1915); ref. Chem. Zbl. **1915II**, 491.
71. *Atack F. A.*, J. Soc. chem. Ind., **34**, 936 (1915).
72. *Athavale V. T., Gulavane S. V., Tillu M. M.*, Analytica chim. Acta, **23**, 487—490 (1960).
73. *Athavale V. T., Ramachandran T. P., Tillu M. M., Vaidya G. M.*, Analytica chim. Acta, 22, 56—60 (1960).
73a. *Atkins D. C., Garner C. S.*, J. Amer. chem. Soc., **74**, 3527—3529 (1952).
74. *Attack F. A.*, J. Soc. chem. Ind., **34**, 936, 937 (1915).
75. *Ayres G. H., Berg E. W.*, Analytic. Chem., **25**, 980, 981 (1953).
76. *Ayres G. H., Briggs T. C.*, Analytica chim. Acta, **26**, 340—348 (1962).
77. *Ayres G. H., Janota H. F.*, Analytic. Chem., **31**, 1985—1987 (1959).
78. *Ayres G. H., Johnson F. L.*, Analytica chim. Acta, **23**, 448—457 (1960).
79. *Ayres G. H., McCrory R. W.*, Analytic. Chem., **36**, 133—138 (1964).
80. *Ayres G. H., Narang B. D.*, Analytica chim. Acta, **24**, 241 (1961).
81. *Ayres G. H., Tuffly B. L.*, Analytic. Chem., **23**, 304—308 (1951).
82. *Ayres G. H., Wells W. N.*, Analytic. Chem., **22**, 317—320 (1950).
83. *Ayres G. H., Young F.*, Analytic. Chem., **22**, 1281—1283 (1950).
84. *Ayres G. H., Young F.*, Analytic. Chem., **22**, 1277 (1950).
85. *Бабина М. Д.*, ЖАХ, **17**, 252, 253 (1962).
86. *Бабко А. К.*, Украинский хим. журн., **27**, 296—402 (1961).
87. *Бабко А. К., Киш П. П.*, ЖАХ, **17**, 693—699 (1962).
88. *Бабко А. К., Лутохина Н. В.*, ЖАХ, **17**, 416—421 (1962).
89. *Бабко А. К., Михальцина Г. Т.*, Украинский хим. журн., **22**, 676 (1956).
90. *Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф.*, Chem. analit. (Warschau), **11**, 1091—1097 (1966); С. А., **67**, 29055г (1967).
91. *Бабко А. К., Шкаровский Ю. Ф., Кулик В. И.*, ЖАХ, **21**, 196—199 (1966).
92. *Бабко А. К., Василенко В. Т.*, Украинский хим. журн., **26**, 514—518 (1960).
93. *Бабко А. К., Василенко В. Т.*, Украинский хим. журн., **27**, 396—402 (1961).
94. *Бабко А. К., Волкова О.*, ЖАХ, **15**, 587 (1960).
95. *Bachmann R. Z., Banks C. V.*, Analytic. Chem., **37**, 103R — 117R (1965).
96. *Badrinas A., Talanta*, **10**, 704—707 (1963).
97. *Bagshawe B., Truman R. J.*, Analyst., **72**, 189—192 (1947).
98. Химия координационных соединений, под ред. Бейлара Дж., ИЛ, М., 1960.
99. *Bainlescu Gh., Lazar C., Cristescu C.*, Analytica chim. Acta, **24**, 463—466 (1961).
100. *Balanescu G.*, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (2), **12**, 259, (1930); ref. Z. analyt. Chem., **76**, 470 (1931).
101. *Balanescu G.*, Z. analyt. Chem., **101**, 101—108 (1935).
102. *Ballczo H., Doppler G.*, Z. analyt. Chem., **151**, 16—28 (1956) u. **152**, 321—337 (1956).
103. *Bambach K., Burkey R. E.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **14**, 904—907 (1942).
104. *Bambach K.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **11**, 400—403 (1939).
105. *Bandemer S. L., Schaible P. J.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **16**, 317—319 (1940).
106. *Bandisch O., Holmes St.*, Z. analyt. Chem., **119**, 241—245 (1940).
107. *Bandyopadhavay D.*, J. Indian chem. Soc., **33**, 276—280 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **155**, 118 (1957).
108. *Banerjea D.*, Z. analyt. Chem., **159**, 123—128 (1957).

109. *Banick W. M., Smith G. F.,* Analytica chim. Acta, **19**, 304—306 (1958).
110. *Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф.,* ЖАХ, **13**, 507—512 (1958).
111. *Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Липина З. Е.,* ЖАХ, **15**, 4—6 (1960).
111а. *Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лукса Е. А.,* ЖАХ, **14**, 714—720 (1959).
112. *Банковский Ю. А., Межераупс Г. П., Иевиньш А. Ф.,* ЖАХ, **17**, 721—733 (1962).
113. *Банковский Ю. А., Шварц Е. М., Иевиньш А. Ф.,* ЖАХ, **14**, 313—317 (1959).
114. *Banks Ch. V., Edwards R. E.,* Analytic. Chem., **27**, 947—949 (1955).
115. *Banks Ch. V., O'Laughlin J. W.,* Analytic. Chem., **29**, 1412—1417 (1957).
116. *Banks Ch. V., Smith R. V.,* Analytica chim. Acta, **21**, 308—311 (1959).
117. *Bansho K., Umezaki Y.,* Bull. chem. Soc. Japan, **40**, 326 (1967).
118. *Banyai E., Gere E. B., Erdey L.,* Talanta, **4**, 133 (1960).
119. *Barber H. H., Kolthoff I. M.,* J. Amer. chem. Soc., **50**, 1625 (1928).
120. *Barcza L.,* Acta pharm. Hung., **25**, 102 (1955).
121. *Barcza L.,* Acta chim. Acad. Sci. Hung, **28**, 143—149 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **187**, 453 (1962).
122. *Barcza L.,* Z. analyt. Chem., **199**, 10—16 (1964).
123. *Bardzicka B., Kranze A.,* Chem. analit. (Warschau), **5**, 791—795 (1960).
124. *Barefoot R. R., Mcdonell W. J., Beamish F. E.,* Analytic. Chem., **23**, 514—516 (1951).
125. *Барковский,* Химия и хим. технология, **3**, 52—55 (1958).
126. *Бармотина Ц. Г., Квячко Л. А.,* Завод. лаб., **31**, 807, 808 (1965).
127. *Barnicoat C. R.,* Analyst, **60**, 653—662 (1935).
128. *Baron H.,* Z. analyt. Chem., **140**, 173—184 (1953).
129. *Baron H.,* Z. analyt. Chem., **143**, 339 (1954).
130. *Barton C. J.,* Analytic. Chem., **20**, 1068—1073 (1948).
131. *Bartusek M.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **30**, 2746—2755.
132. *Bartusek M., Stankova O.,* Collect. czechoslov. chem. Commen., **30**, 3415—3425 (1965).
133. *Bartusek M., Ruzickova J.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **31**, 207—221 (1966).
134. *Bartusek M.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **32**, 116—129, 757—773 (1967).
135. *Bass V. C., Yoe J. H.,* Analytica chim. Acta, **35**, 337—344 (1966).
136. *Bass V. C., Yoe J. H.,* Talanta, **13**, 735—744 (1966).
137. *Baudisch O., Fürst R.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **50**, 324—327 (1917).
138. *Bauer R., Eisen J.,* Angew. Chem., **52**, 459—463 (1939).
139. *Baumann W. C., Wheaton R. M., Simpson D. W.,* in "Ion Exchange Technology", Hrsg. Nachod F. C., Schubert J., Academic Press, New York, 1956.
140. *Bauman A. J., Weetall H. H., Weliky N.,* Analyt. Chem., **39**, 932 (1967).
141. *Bayer E.,* Chem. Ber., **90**, 2325—2338 (1957).
142. *Bayer E.,* Angew. Chem., **69**, 240 (1957).
143. *Bayer E., Möllinger H.,* Angew. Chem., **71**, 426—428 (1959).
144. *Bayer E., Fiedler H.,* Angew. Chem., **72**, 921 (1960).
145. *Bayer E.,* Angew. Chem., **76**, 76—83 (1964).
146. *Barnay J. E.,* Talanta, **14**, 1363 (1967).
147. *Beeston J. M., Lewis J. R.,* Analytic. Chem., **25**, 651—653 (1953).
148. *Beamish F. E.,* Talanta, **1**, 3—29 (1958).
149. *Beamish F. E.,* Talanta, **8**, 85—103 (1961).
150. *Beamish F. E.,* Talanta, **12**, 743—772, 789—816 (1965).
151. *Beamish F. E.,* Talanta, **13**, 773—801 (1966).
152. *Beamish F. E., McBryde W. A. E.,* Analytica chim. Acta, **9**, 349—367 (1953).
153. *Beamish F. E., McBryde W. A. F.,* Analytica chim. Acta, **18**, 551—564 (1958).
154. *Beamish F. E., Scott M.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **9**, 460—463 (1937).
155. *Beck G.,* Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **27**, 47—51 (1939).
156. *Beck G.,* Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **34**, 282—285 (1949).
157. *Belcher R.,* Acta chim. Acad. Sci. Hung, **33**, 257—265 (1962).
158. *Belcher R., Clark S. J.,* Analytica chim. Acta, **8**, 222 (1953).
159. *Belcher R., Close R. A., West T. S.,* Talanta, **1**, 238 (1958).
160. *Belcher R., Gibbons D., West T. S.,* Chem. and Ind., **127** (1954).
161. *Belcher R., Gibbons D., West T. S.,* Chem. and Ind., 850 (1954).
162. *Belcher R., Leonhard M. A., West T. S.,* Talanta, **2**, 92 (1959).
163. *Belcher R., Leonhard M. A., West T. S.,* J. chem. Soc. (London), **1959**, 3577.
164. *Belcher R., Rees D. I., Stephen W. I.,* Talanta, **4**, 78 (1960).
165. *Belcher R., Sykes A., Tatlow J. C.,* Analytica chim. Acta, **10**, 34—47 (1954).
166. *Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S.,* Talanta, **10**, 1013—1022 (1963).
167. *Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S.,* Talanta, **12**, 681—690 (1965).
168. *Belcher R., West T. S.,* Talanta, **8**, 853—862 (1961).
169. *Belcher R., West T. S.,* Talanta, **8**, 863—870 (1961).
170. *Belcher R., Wilson C. L.,* New Methods of Analytical Chemistry, 2. Aufl., Chapman and Hall Ltd., London, 1964.
171. *Belekar G. K., Athavale V. T.,* Analyst, **82**, 630—634 (1957).
172. *Bellucci J.,* Gazz. chim. ital., **49**, 294—298 (1919), ref. Chem. Zbl., **1919IV**, 215.

173. *Белявская Т. А., Колосова И. Ф.,* ЖАХ, **19**, 1162, 1163 (1964).
174. *Bendito D. P., Casillas J., Pino F.,* Inform. Quim. Anal., **20**, 69—75 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **231**, 315 (1967).
175. *Benedetti-Pichler A.,* Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 6—13 (1929).
176. *Benedict J. T., Schumb W. C., Coryell D. C.,* J. Amer. chem. Soc., **76**, 2036—2040 (1954).
177. *Bent H. E., French C. L.,* J. Amer. chem. Soc., **63**, 568 (1941).
178. *Bera B. C., Chakrabartty M. M.,* Microchem., J., **11**, 420—429 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **231**, 319 (1967).
179. *Bera B. C., Chakrabartty M. M.,* Analytic. Chem., **38**, 1419—1421 (1966).
180. *Berak L.,* Hutnicke Listy, **12**, 817 (1957).
181. *Berg. R.,* Z. analyt. Chem., **70**, 341 (1927).
182. *Berg R.,* J. prakt. Chem., **115**, 178—185 (1927).
183. *Berg R.,* Z. analyt. Chem., **71**, 23—36 (1927).
184. *Berg R.,* Z. analyt. Chem., **71**, 369—380 (1927).
185. *Berg R.,* Z. analyt. Chem., **71**, 321—331 (1927).
186. *Berg R.,* Z. analyt. Chem., **71**, 341—347 (1927).
187. *Berg R.,* Z. analyt. Chem., **71**, 171—180 (1927).
188. *Berg R.,* Z. analyt. Chem., **71**, 181—185 (1927).
189. *Berg R.,* Z. analyt. Chem., **76**, 193 (1929).
190. *Berg R.,* Z. anorg. allg. Chem., **204**, 208—214 (1932).
191. *Berg R.,* Das o-Oxychinolin "Oxin", F. Enke Verlag, Stuttgart, 1935.
192. *Берг Р.,* Применение 8-оксихинолина в аналитической химии, ОНТИ, М., 1937.
193. *Bera B. C., Chakrabartty M. M.,* Z. analyt. Chem., **223**, 169—173 (1966).
194. *Berg R., Fahrenkamp E. S.,* Z. analyt. Chem., **109**, 305—315 (1937).
195. *Berg R., Fahrenkamp E. S.,* Z. analyt. Chem., **112**, 161—169 (1938).
196. *Berg R., Küstenmacher H.,* Z. anorg. allg. Chem., **204**, 215—221 (1932).
197. *Berg R., Küstenmacher H.,* Mikrochemie, Emich-Festschrift, 26—28 (1930).
198. *Berg R., Roebling W.,* Angew. Chem., **48**, 430 und 597 (1935).
199. *Berg R., Roebling W.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **68**, 403—407 (1935).
200. *Berg R., Roebling W.,* Angew. Chem., **48**, 597—601 (1935).
201. *Berg E. W., Senn W. L.,* Analytic. Chem., **27**, 1255—1256 (1955).
202. *Berg R., Teitelbaum M.,* Z. analyt. Chem., **81**, 1—8 (1930).
203. *Berger W., Elvers H.,* Z. analyt. Chem., **171**, 255—261 (1959).
204. *Berger J.-A., Meyniel G., Petit J., Blanquet P.,* Bull. Soc. chim. France, 2662 (1963).
205. *Berger J.-A., Meyniel G., Petit J.,* Bull. Soc. chim. France, 3176—3179 (1964).
206. *Berkhout H. W., Jongen G. H.,* Chem. Weekbl., 506—508 (1953); ref. Z. analyt. Chem., **143**, 136 (1954).
207. *Berman S., Duval G., Russel D.,* Analytic. Chem., **35**, 1392—1394 (1963).
208. *Berman S. S., McBryde W. A. E.,* Analyst, **81**, 566 (1956).
209. *Berman S. S., McBryde W. A. E.,* Canad. J. Chem., **36**, 835 (1958).
210. *Bermejo-Martinez F., del Carmen Meijon-Mourino M.,* Inform. Quim. Analit., **17**, 115—129 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **203**, 369, 370 (1964).
211. *Bermejo-Martinez F., del Carmen Meijon-Mourino M.,* Inform. Quim. Analit., **18**, 78—82 (1964); ref. C. A., **61**, 10041 f. (1964).
212. *Bernhard H., Grass F.,* Mikrochim. Acta, **426** (1966).
213. *Bévillard P.,* Mikrochim. Acta, **39**, 209—215 (1952).
214. *Beyermann K.,* Z. analyt. Chem., **200**, 183—197 (1964).
215. *Bezdekova A., Budesinsky B.,* Coll. czechoslov. chem. Commun., **30**, 811—817 (1965).
216. *Bhaduri A. S.,* Z. analyt. Chem., **151**, 109—118 (1956).
217. *Bhaduri A. S., Ray P.,* Z. analyt. Chem., **154**, 103—113 (1957).
218. *Bhattacharya H.,* J. Indian chem. Soc., **29**, 871—879, 891—894 (1952).
219. *Bickerdike E. L., Willard H. H.,* Analytic. Chem., **24**, 1026 (1952).
220. *Bieber B., Vecera Z.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **26**, 2031 (1961).
221. *Biechler D. G.,* Analytic. Chem., **37**, 1054 (1965).
222. *Biedermann W., Schwarzenbach G.,* Chimia, **2**, 1 (1948).
223. *Biefeld L. P., Howe D. W.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **11**, 251—253 (1939).
224. *Biefeld L. P., Ligett W. B.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **14**, 359—361 (1942).
225. *Billman J. H., Janetos N. S., Chernin R.,* Analytic. Chem., **32**, 1342—1344 (1960).
226. *Biltz H.,* Z. analyt. Chem., **81**, 82—95 (1930).
227. *Biltz W., Fischer W.,* Ausführung qualitativer Analysen anorganischer Stoffe, 14. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, Leipzig, 1961.
228. *Biltz H., Hödtke O.,* Z. anorg. Chem., **66**, 426—431 (1910).
229. *Бирюк Е. А.,* Завод. лаб., **30**, 651, 652 (1964).
230. *Birmantas I. I., Yasinskene E. I.,* Z. anal. Chim., **20**, 811—813 (1965).
231. *Bjerrum N.,* Danske vidensk. Selsk., **7**, 9 (1926).
232. *Bjerrum J.,* Chem. Rev., **46**, 381 (1950).
233. *Бьеррум Я.,* Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций, ИЛ, М., 1961.

234. *Black A. H., Boneiglio J. D.,* Analytic. Chem., **33**, 431, 432 (1962).
235. *Blaedel W. J., Knight H. T.,* Analytic. Chem., **26**, 741 (1954).
236. *Blair D. E., Diehl H.,* Analytic. Chem., **33**, 867—870 (1961).
237. *Blair D. E., Diehl H.,* Talanta, **7**, 163—170 (1961).
238. *Blair D. E., Diehl H.,* Talanta, **7**, 171—174 (1961).
239. *Blair D., Pover K., Griffiths D.-L., Wood J. H.,* Talanta, **7**, 80 (1960).
240. *Blake C. A., Baes C. F., Brown K. B., Coleman C. F., White J. C.,* Proceedings of the Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, **28**, 289—298 (1958).
241. *Бланк А. Б., Булгакова А. М.,* ЖАХ, **15**, 605—609 (1960).
242. *Blasius E.,* Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Enke-Verlag, Stuttgart, 1958.
243. *Blasius E., Bock I., J.* Chromatogr., **14**, 244—254 (1964).
244. *Blasius E., Brozio B.,* Z. analyt. Chem., **192**, 364—375 (1963).
245. *Blasius E., Brozio B.,* Ber. Bunsenges. phys. Chem., **68**, 52—55 (1964).
246. *Blasius E., Brozio B., J.* Chromatogr., **18**, 572—580 (1965).
247. *Blasius E., Kynast G.,* Z. analyt. Chem., **203**, 321—332 (1964).
248. *Blasius E., Kynast G.,* Vortrag XXI. International Congress of Pure and Applied Chemistry, Prague A-63, Sept. 4—10 (1967).
249. *Blasius E., Laser M., J.* Chromatogr., **11**, 84—92 (1963).
250. *Blasius E., Olbrich G.,* Z. analyt. Chem., **151**, 81 (1956).
251. *Blundy P. D., Simpson M.-P.,* Analyst, **83**, 558—561 (1958).
252. *Bly D. D., Mellon M. G.,* Analytic. Chem., **35**, 1386—1392 (1963).
253. *Bobtelsky M.,* Heterometry, Elsevier Publishing Corp., Amsterdam, 1960.
254. *Bock R., Beilstein G. M.,* Z. analyt. Chem., **192**, 44—50 (1963).
255. *Bock R., Deister H.,* Naturwiss., **50**, 496 (1963).
256. *Bock R., Hackstein K. G.,* Z. analyt. Chem., **138**, 339—357 (1953).
257. *Bock R., Hummel C.,* Z. analyt. Chem., **198**, 176—183 (1963).
258. *Bock R., Jacob D., Fariwar M., Frankenfeld K.,* Z. analyt. Chem., **200**, 81—134 (1964).
259. *Bock R., Jainz J.,* Z. analyt. Chem., **198**, 315—321 (1963).
260. *Bock R., Kuschke H., Bock E.,* Z. analyt. Chem., **138**, 167—179 (1953).
261. *Bock R., Niederauer H.-T., Behrends K.,* Z. analyt. Chem., **190**, 33—47 (1962).
262. *Bock R., Umland F.,* Angew. Chem., **67**, 420—423 (1955).
263. *Bock R., Umland F.,* Angew. Chem., **67**, 420 (1955).
264. *Bode H.,* Z. analyt. Chem., **143**, 182—195 (1954).
265. *Bode H.,* Z. analyt. Chem., **144**, 165—186 (1955).
266. *Bode H.,* Z. analyt. Chem., **144**, 90—100 (1955).
267. *Bode H., Arnswaldt W.,* Z. analyt. Chem., **185**, 179—201 (1962).
268. *Bode H., Hackmann K.,* Z. analyt. Chem., **229**, 261—266 (1967).
269. *Bode H.* u. Mitarbeiter, Z. analyt. Chem., **142**, 414—423 (1954).
270. *Bode H.* u. Mitarbeiter, Z. analyt. Chem., **144**, 165—186 (1955); **157**, 414—427 (1957); **169**, 410—416 (1959).
271. *Bode H., Heumann F.,* Z. analyt. Chem., **172**, 1—21 (1960).
272. *Bode H., Nikolovski A.,* Z. analyt. Chem., **226**, 49—61 (1967).
273. *Bode H., Tusche K.-J.,* Z. analyt. Chem., **157**, 414—427 (1957).
274. *Bode H., Schaaff G.,* Z. analyt. Chem., **159**, 182 (1958).
275. *Boeseken J.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **46**, 2612 (1913).
276. *Boeseken J.,* in "Advances Carbohydrate Chemistry", Bd. IV, Academic Press, New York, 1949.
277. *Bogatzki G.,* Z. analyt. Chem., **114**, 170—181 (1938).
278. *Bolomey R. A., Wish L.,* J. Amer. chem. Soc., **72**, 4483—4486 (1950).
279. *Bondivenne R., Bean O., Busch N., Mauvernay R.,* Chim. analetique, **44**, 114—121 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **195** 361 (1963).
280. *Bonhorst C. W., Mattice J. J.,* Analytic. Chem., **31**, 2106, 2107 (1959).
281. *Bonner O. D., Holland V. F., Smith L. L.,* J. Phys. Chem., **60**, 1102 (1956).
282. *Booth E., Evett T. W.,* Analyst, **83**, 80—82 (1958).
283. *Borchardt L. G., Butler J. P.,* Analytic. Chem., **29**, 414—419 (1957).
284. *Bordner J., Salesin E. D., Gordon L.,* Talanta, **8**, 579—582 (1961).
285. *Borrel M., Paris R.,* Analytica chim. Acta, **4**, 267—285 (1950).
286. *Borsdorf R., Scholz M.,* Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1964.
287. *van den Bossche W., Hoste J.,* Analytica chim. Acta, **18**, 564—566 (1958).
288. *van den Bossche W., Hoste J.,* Analytica chim. Acta, **18**, 566—568 (1958).
289. *Bottei R. S., D'Alessio A. S.,* Analytica chim. Acta, **37**, 409—412 (1967).
290. *Bottei R. S., Trusk B. A.,* Analytic. Chem., **35**, 1910—1912 (1963).
291. *Boyland E.,* Analyst, **71**, 230—231 (1946).
292. *Bradacs L. K., Feigl F., Hecht F.,* Mikrochim. Acta, 269—276 (1954).
293. *Branch G. E. K., Calvin M.,* The Theory of Organic Chemistry, Prentice Hall, Inc., New York, 1941.

294. *Brandstetr J., Vrestal J.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **26**, 392—397 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **184**, 451 (1961).
295. *Brandt W. W., Smith G. F.,* Analytic. Chem., **21**, 1313—1319 (1949).
296. *Brandt W. W., Preiser A. E.,* Analytic. Chem., **25**, 567—571 (1953).
297. *Brasted R. C., Cooley W. E.* in "The Chemistry of the Coordination Compounds", 5. Aufl., Reinhold Publishing Corp., New York, u. Chapman u. Hall Ltd., London, 1963, S. 584—596.
298. *Braude E. A.,* J. chem. Soc. (London), **1950**, 379.
299. *Bricker C. E., Waterbury G. R.,* Analytic. Chem., **29**, 558—562 (1957).
300. *Bricker C. E., Waterbury G. R.,* Analytic. Chem., **29**, 1093—1095 (1957).
301. *Bril J.,* Mikrochim. Acta, 212—216 (1958).
302. *Bril J.,* Mikrochim. Acta, 217 (1958).
303. *Bril J., Pruvot E.,* Mikrochim. Acta, 577—579 (1960).
304. *Britten H.,* Trans. Commonwealth Mining Met. Congr., **3**, 1005 (1961).
305. *Brintzinger H., Hess G.,* Z. anorg. Chem., **249**, 113 (1942).
306. *Brockmann H.,* Angew. Chem., **59**, 201 (1947).
307. *Brownley F. I., Howle Ch. W.,* Analytic. Chem., **32**, 1330—1332 (1960).
308. *Brooks R. R.,* Talanta, **12**, 511—516 (1965).
309. *Brockshier R. K., Freund H.,* Analytic. Chem., **23**, 1110 (1951).
310. *Broumand H., Smith J. H.,* J. Amer. chem. Soc., **74**, 1013—1016 (1952).
311. *Brown E. G., Hayes T. J.,* Analytica chim. Acta, **7**, 324—329 (1952).
312. *Brown E. G., Hayes T. J.,* Analytica chim. Acta, **9**, 6 (1953).
313. *Bruhns G.,* Chemiker-Ztg., **42**, 301 (1918).
314. *Brunek O.,* Angew. Chem., **20**, 1844—1850 (1907).
315. *Brunisholz G., Genton M., Plattner W.,* Helv. chim. Acta, **36**, 782 (1952).
316. *Buck L.,* Chim. analytique (Paris), **47**, 10—16 (1965).
317. *Буданова Л. М., Пинаева С. Н.,* ЖАХ, **20**, 320—324 (1965).
318. *Budesinsky B.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **21**, 255 (1956).
319. *Budesinsky B.,* Z. analyt. Chem., **188**, 266—272 (1962).
320. *Budesinsky B.,* Z. anal. Chim., **18**, 1071—1074 (1963).
321. *Budesinsky B.,* Z. analyt. Chem., **195**, 324 (1963).
322. *Budesinsky B.,* Z. analyt. Chem., **202**, 96—101 (1964).
323. *Budesinsky B.,* Z. analyt. Chem., **206**, 401—409 (1964).
324. *Budesinsky B., Haas K.,* Z. analyt. Chem., **214**, 325—331 (1965).
325. *Budesinsky B., Bezdekova A.,* Z. analyt. Chem., **196**, 172—177 (1963).
326. *Budesinsky B., Haas K.,* Z. analyt. Chem., **210**, 263—270 (1965).
327. *Budesinsky B., Haas K., Vrzalova D.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **30**, 2373—2381 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **223**, 367 (1966).
328. *Budesinsky B., Menclova B.,* Talanta, **14**, 523—525 (1967).
329. *Budesinsky B., Savvin S. B.,* Z. analyt. Chem., **214**, 189—193 (1965).
330. *Budesinsky B., Vrzalova D.,* Z. analyt. Chem., **210**, 161—166 (1965).
331. *Budesinsky B., Vrzalova D.,* Talanta, **13**, 1217, 1218 (1966).
332. *Budesinsky B., Vrzalova D.,* Analytica chim. Acta, **36**, 246—248 (1966).
333. *Budevsky O., Johnova L.,* Talanta, **12**, 291—295 (1965).
334. *Budevsky O., Pribil R.,* Talanta, **11**, 1313—1318 (1964).
335. *Budevsky O., Simova L.,* Talanta, **9**, 769 (1962).
336. *Bülow C., Sicherer W.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **34**, 3916 (1901).
337. *Bürger K.,* Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch., **114**, 10 (1961).
338. *Bumsted H. E., Wells J. C.,* Analytic. Chem., **24**, 1595—1597 (1952).
339. *Burger K., Dyrssen D.,* Acta chem. scand., **17**, 1489—1501 (1963).
340. *Burke R. W., Yoe J. H.,* Analytic. Chem., **34**, 1378—1382 (1962).
341. *Burke R. W., Yoe J. H.,* Talanta, **10**, 1267—1272 (1963).
342. *Burke R. W., Menis O.,* Analytic. Chem., **38**, 1719—1722 (1966).
343. *Burriel F., Gallego R.,* An. Real. Soc. Espan. Fisica Quim., Ser. **B48**, 793—800 (1952); ref. Z. analyt. Chem., **143**, 135 (1954).
344. *Burstall F. H.,* J. chem. Soc. (London), 1662 (1938).
345. *Burton J. D., Riley J. P.,* Mikrochim. Acta, 586—591 (1959).
346. *Buscarons F., Munné I. M.,* Analytica chim. Acta, **19**, 432—434 (1958).
347. *Buscarons F., Abello J.,* Inform. Quim. Anal., **20**, 31—37 (1966).
348. *Бусев А. И.,* Аналитическая химия молибдена, изд-во АН СССР, М., 1962.
349. *Бусев А. И.,* Talanta, **11**, 485—493 (1964).
350. *Бусев А. И., Богданова Е. С., Типцова В. Г.,* ЖАХ, **20**, 585—590 (1965).
351. *Бусев А. И., Чень Фань,* ЖАХ, **15**, 455—462 (1960).
352. *Бусев А. И., Чень Фань,* ЖАХ, **16**, 578—584 (1961).
353. *Бусев А. И., Чень Фань,* ЖАХ, **16**, 39—50 (1961).
354. *Бусев А. И., Хуанг Мин Чан,* ЖАХ, **17**, 1091—1095 (1962).

355. *Бусев А. И., Иванютин М. И.*, ЖАХ, **13**, 18—30 (1958).
356. *Бусев А. И., Иванютин М. И.*, Труды Комиссии по аналит. химии, **11**, 172 (1960).
357. *Бусев А. И., Иванов В. М.*, ЖАХ, **18**, 208—215 (1963).
358. *Бусев А. И., Иванов В. М.*, ЖАХ, **19**, 232—238 (1964).
359. *Бусев А. И., Иванов В. М., Хлебова Н. С.*, ЖАХ, **22**, 547 (1967).
360. *Бусев А. И., Наку А.*, ЖАХ, **18**, 500—506 (1963).
361. *Бусев А. И., Наку А.*, ЖАХ, **18**, 1479—1482 (1963).
362. *Бусев А. И., Рудзит Г. П.*, ЖАХ, **18**, 840—850 (1963).
363. *Бусев А. И., Рудзит Г. П., Чипин Г. И., Гринстейн В. Ю.*, ЖАХ, **20**, 66—71 (1965).
364. *Бусев А. И., Рудзит Г. П., Дзинтарникс М.*, ЖАХ, **21**, 176—181 (1966).
365. *Бусев А. И., Типцова В. Г.*, ЖАХ, **15**, 573 (1960).
366. *Бусев А. И., Вин Д.*, ЖАХ, **20**, 1208—1213 (1965).
367. *Buss H., Kohlschütter H. W., Preiss M.*, Z. analyt. Chem., **193**, 326 (1963).
368. *Bussmann A.*, Z. analyt. Chem., **148**, 413—427 (1956).
369. *Butler T. A., Ketchen E. E.*, Ind. Engng. Chem., **53**, 651 (1961).
370. *Butler F. E.*, Analytic. Chem., **35**, 2069 (1963).
371. *Быховцова Т. Т., Церковницкая И. А.*, Завод. лаб., **30** 943 (1964).
372. *Byrn E. E., Robertson J. H.*, Analytic. Chem., **26**, 1605, 1606 (1954).
373. *Byrn E. E., Robertson J. H.*, Analytica chim. Acta, **12**, 34—37 (1955).
374. *Cabrera A. M., West T. S.*, Analytic. Chem., **35**, 311—313 (1963).
375. *Cabrera A. M., West T. S.*, Inform. Quim. Anal., **18**, 21—26 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **217**, 287 (1966).
376. *Cagle F. Wm.*, jr., *Smith G. F.*, J. Amer. chem. Soc., **69**, 1860—1862 (1947); Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **19**, 384, 385 (1947).
377. *Caley E. R., Gordon L., Simmons G. A.*, jr., Analytic. Chem., **22**, 1060—1062 (1950).
378. *Calvin M., Bailes R. H.*, J. Amer. chem. Soc., **68**, 949—954 (1946).
379. *Calvin M., Wilson K. W.*, J. Amer. chem. Soc., **67**, 2003 (1945).
380. *Cameron A. I., Gibson N. A.*, Analytica chim. Acta, **25**, 24 (1961).
381. *Campe A., Hoste J.*, Talanta, 8, 453—460 (1961).
382. *Capelle R.*, Analytica chim. Acta, **24**, 555 (1961).
383. *Capitän-Garcia F., Lachica-Garrido M.*, An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim., Ser. **B58**, 397—402 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **217**, 122 (1966).
384. *Cardini C. E., Jung W., Fuksman M.*, An. Asoc. Quim. argent., **31**, 191—201 (1943); ref. C. A., **38**, 5746 (1944).
385. *Carsten M. E., Cannan R. K.*, J. Amer. chem. Soc., **74**, 5950 (1952).
386. Cary Instruments, Optimem Spectrophotometer Parameters, Application Report AR 14-2, Sept. 1964.
387. *Cavr G. C., Hume D. N.*, Analytic. Chem., **24**, 1503—1505 (1952).
388. *Черкесов А. И., Аликов И. М.*, ЖАХ, **20**, 1312—1320 (1965).
389. *Черкесов А. И., Зигалкина Т. С.*, Завод. лаб., **27**, 658, 659 (1961).
390. *Чернихов Ю. А., Лукьянов В. Ф., Козлова А. Б.*, ЖАХ, **15**, 452 (1960).
391. *Чернихов Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С.*, Завод. лаб. **22**, 637—639 (1956).
392. *Cerrai E., Testa C., J.* Chromatogr. (Amsterdam), **5**, 442 (1961).
392а. *Червяков Н. Я., Остроумов Е. А.*, Ann. Chim. analyt. Chim. appl., **18**, 201 (1936); ref. Z. analyt. Chem., **155**, 354—356 (1938/1939).
393. *Chalmers R. A., Sinclair A. G.*, Analytica chim. Acta, **33**, 384—390 (1965).
394. *Chalmers R. A., Sinclair A. G.*, Analytica chim. Acta, **34**, 412—418 (1966).
395. *Champ P., Fauconnier P., Duval C.*, Analytica chim. Acta, **10**, 443—447 (1954).
396. *Chang W. P., Min S. K., Chung I. B.*, Chemist-Analyst, **54**, 41 (1965).
397. *Chakrabarti C. L., Magee R. J., Wilson C. L.*, Talanta, **10**, 1201—1210 (1963).
398. *Charles R. G., Freiser H.*, J. org. Chem., **18**, 422 (1953).
399. *Charles R. G., Freiser H.*, Analytica chim. Acta, **11**, 101—110 (1954).
400. *Charlot G.*, Colorimetric Determination of Elements, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, London, New York, 1964.
401. *Cheng K. L.*, Chemist-Analyst, **47**, 93 (1958).
402. *Chavanne P., Geronimi C.*, Analytica chim. Acta, **19**, 377—388 (1958).
403. *Chavanne P., Geronimi C.*, Analytica chim. Acta, **19**, 442—447 (1958).
404. Chemikerausschu der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., Edelmetall-Analyse, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1964.
405. *Cheng K. L.*, Analytic. Chem., **26**, 1894, 1895 (1954).
406. *Cheng K. L.*, Chemist-Analyst, **45**, 67 (1956).
407. *Cheng K. L.*, Analytic. Chem., **28**, 1738—1742 (1956).
408. *Cheng K. L.*, Analytic. Chem., **30**, 1027—1030 (1958).
409. *Cheng K. L.*, Analytic. Chem., **30**, 1941—1945 (1958).
410. *Cheng K. L.*, Chemist-Analyst, **47**, 93 (1958).
411. *Cheng K. L.*, Talanta, **2**, 61, 266 (1959).
412. *Cheng K. L.*, Talanta, **3**, 147—150 (1959).
413. *Cheng K. L.*, Talanta, **5**, 254 (1960).
414. *Cheng K. L.*, Analytic. Chem., **33**, 783—790 (1961).
415. *Cheng K. L.*, Talanta, 8, 301—312 (1961).

416. *Cheng K. L.*, Analytic. Chem., **34**, 1392—1396 (1962).
417. *Cheng K. L.*, Analytica chim. Acta, **28**, 41—53 (1963).
418. *Cheng K. L., Bray R. H.*, Analytic. Chem., **27**, 782—785 (1955).
419. *Cheng K. L., Bray R. H., Melsted S. W.*, Analytic. Chem., **27**, 24—26 (1955).
420. *Cheng K. L., Goydish B. L.*, Microchem. J., **7**, 166 (1963).
421. *Cheng K. L., Goydish B. L.*, Mikrochem. J., **10**, 158—170 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **230**, 368, 369 (1967).
422. *Cheng K. L., Goydish B. L.*, Analytica chim. Acta, **34**, 154—164 (1966).
423. *Cheng K. L., Lott P. F.*, Angew. Chem., **73**, 708 (1961).
424. *Chilton J. M.*, Analytic. Chem., **25**, 1274, 1275 (1953).
425. *Chou F. C., Freiser H.*, Analytic. Chem., **38**, 1925, 1926 (1966).
426. *Christopher D. H., West T. S.*, Talanta, **13**, 507—513 (1966).
427. *Chung O. K., Meloan C. E.*, Analytic. Chem., **39**, 383—385 (1967).
428. *Cifka J., Malat M., Suk V.*, Chem. Listy, **49**, 1792 (1955).
429. *Cimerman Ch., Ariel M.*, Analytica chim. Acta, **14**, 48—52 (1956).
430. *Cimerman Ch., Frenkel S.*, Analytica chim. Acta, **16**, 305—311 (1957).
431. *Cimerman C.. Selzer M.*, Analytica chim. Acta, **9**, 26—42 (1953).
432. *Cimerman C., Selzer G.*, Analytica chim. Acta, **15**, 213—217 (1956).
433. *Cimerman Ch., Wenger P.*, Mikrochemie, 53—57 (1935).
434. *Claassen A., Bastings L.*, Z. analyt. Chem., **153**, 30—38 (1956).
435. *Claassen A., Bastings L., Visser J.*, Analytica chim. Acta, **10**, 373—385 (1954).
436. *Claassen A., Dahmen A.*, Analytica chim. Acta, **12**, 547—553 (1955).
437. *Claassen A., Visse J.*, Recueil Trav. chim., **65**, 211—215 (1946); ref. C. A., **40**, 7059 (1946).
438. *Clark J. H., Axley L. H.*, Analytic. Chem., **27**, 2000—2003 (1955).
439. *Clark L. J.*, Analytic. Chem., **30**, 1153—1156 (1958).
440. *Clark R. E. D.*, Analyst, **61**, 242, (1936); **62**, 661 (1937).
441. *Clarke R. S., Cuttitta F.*, Analytica chim. Acta, **19**, 555—562 (1958).
442. *Clarke S. G.*, Analyst, **52**, 466—469 (1927); ref. Chem. Zbl., **1927II**, 2087.
443. *De Clercq M., Duval Cl.*, Analytica chim. Acta, **5**, 401—409 (1951).
444. *Clifford P. A.*, J. Assoc. off. agric. Chemists, **26**, 26—53 (1943).
445. *Clifford P. A., Wichmann H. J.*, J. Assoc. off. agric. Chemists, **19**, 130—156 (1936).
446. *Close R. A., West T. S.*, Talanta, **5**, 221—230 (1960).
447. *Cluett M. L., Berman S. S., McBryde W. A. E.*, Analyst, **80**, 204—209 (1955).
448. *Cluett M. L., Yoe J. H.*, Analytic. Chem., **29**, 1265—1269 (1957).
449. *Cluley H. J.*, Analyst, **76**, 523—536 (1951).
450. *Cluley H. J., Newman E. J.*, Analyst, 88, 3—17 (1963).
451. *Cockbill M. H.*, Analyst, **87**, 611—629 (1962).
452. *Cogan E.*, Analytic. Chem., **32**, 973—975 (1960).
453. *Coleman C. F., Blake C. A., Brown K. B.*, Talanta, **9**, 297 (1962).
454. *Collat J. W., Rogers L. B.*, Analytic. Chem., **27**, 961—965 (1955).
455. *Collins P., Diehl H.*, Analytic. Chem., **31**, 1692, 1693 (1959).
456. *Collins P. F., Diehl H., Smith G. F.*, Analytic. Chem., **31**, 1862—1867 (1959).
457. A. B. C. M. — S. A. C. Committee, Analyst, **81**, 607—614 (1956).
458. *Cooper R. A.*, J. chem. met. mining soc. S. Africa, **25**, 296, 297 (1924/1925).
459. *Corbett J. A.*, Analytica chim. Acta, **30**, 126—130 (1964).
460. *Corkins J. T., Pietrzak R. F., Gordon L.*, Talanta, **9**, 49—51 (1962).
461. *Corsini A., Fernando Q., Freiser H.*, Analytic. Chem., **35**, 1424—1428 (1963).
462. *Corsini A., Graham R. P.*, Analytica chim. Acta, **23**, 248—256 (1960).
463. *Cotton F. A., Harris F. E.*, J. phys. Chem., **59**, 1203—1208 (1955).
464. *Cotton T. M., Woolf A. A.*, Analytica chim. Acta, **22**, 192—194 (1960).
465. *Cowling H., Benne E. J.*, J. Assoc. off. agric. Chemists, **25**, 555—567 (1942).
466. *Coyle C. F., White C. A.*, Analytic. Chem., **29**, 1486 (1957).
467. *Craft C. H., Makepeace G. R.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **17**, 206—210 (1945).
468. *Craighead C. M.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **2**, 188 (1930).
469. *Crawford C. H.*, Analytic. Chem., **21**, 343 (1959).
470. *Crawley R. H. A.*, Analytica chim. Acta, **19**, 540 (1958).
471. *Crawley R. H. A.*, Analytica chim. Acta, **22**, 413—420 (1960).
472. *Crawley R. H. A., Aspinal M. L.*, Analytica chim. Acta, **13**, 376—378 (1955).
473. *Cronheim G.*, Ind Engng. Chem., analyt. Edit., **14**, 445—447 (1942).
474. *Crouch S. R., Malmstadt H. V.*, Analytic. Chem., **39**, 1084—1089 (1967).
475. *Crumpler T. B.*, Analytic. Chem., **19**, 325, 326 (1947).
476. *Cucci M. W., Neuman W. F., Mulryan B. J.*, Analytic. Chem., **21**, 1358—1360 (1949).
477. *Cukor P., Walzcyk J., Lott P. F.*, Analytica chim. Acta, **30**, 473—482 (1964).
478. *Culkin F., Riley J. P.*, Analyst, **83**, 208 (1958).
479. *Cummins L. M., Martin J. L., Maag D. D.*, Analytic. Chem., **37**, 430, 431 (1965).
480. *Cunningham T. R.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **10**, 233—235 (1938).
481. *Cyrankowska M., Downarowicz J.*, Chem. analit. (Warschau), **10**, 67—76 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **215**, 212 (1966).

482. *Cyrankowska M., Downarowicz J.*, Chem. analit. (Warschau), **12**, 137 (1967).
483. *Гивина Б. С., Огарева М. Б., Плюскова С. И.*, Завод. лаб., 28, 917—919 (1962).
484. *Dagnall R. M., West T. S.*, Talanta, **8**, 711—719 (1961).
485. *Dagnall R. M., West T. S.*, Analytica chim. Acta, **27**, 9—14 (1961).
486. *Dagnall R. M., West T. S., Young P.*, Talanta, **12**, 583—588 (1965).
487. *Dahl I.*, Analytica chim. Acta, **41**, 9—14 (1968).
488. *Damodaran A. D.*, Vortrag, Soc. for Analyt. Chem., London, 2. 4, 1964, vgl. Zit. (799).
489. *Данилова В. И.*, Завод. лаб., **29**, 407—409 (1963).
490. *Tran-van-Danh, Spitz J., Mathien C.*, Analytica chim. Acta, **36**, 204—209 (1966).
491. *Danneil A.*, Techn.-wiss. Abh. Osram-Ges., **7**, 350 (1958).
492. *Das B., Shome S. C.*, Analytica chim. Acta, **35**, 345—350 (1966).
493. *Das H. R., Shome S. C.*, Analytica chim. Acta, **27**, 545—550 (1962).
494. *Das J., Banerjee S.*, Z. analyt. Chem., **184**, 110—114 (1961).
495. *Das J. Shome S. C.*, Analytica chim. Acta, **24**, 37—40 (1961).
496. *Das M. S., Venkateswarlu Ch., Athavale V. T.*, Analyst, **81**, 239—242 (1956).
497. *Dasgupta P. R.*, J. Indian chem. Soc., **30**, 761—764 (1953).
498. *Davenport W. H.*, Analytic. Chem., **21**, 710, 711 (1949).
499. *Davenport W. H., Thomason T. F.*, Analytic. Chem., **21**, 1093—1095 (1949).
500. *Davies N. R., Dwyer F. P.*, Trans. Faraday Soc., **49**, 180 (1953).
501. *Davis D. G., Boudreaux E. A.*, J. electroanalyt. Chem. (Amsterdam), **8**, 434 (1964).
502. *Davis N. F., Osborne C. E., Nash H. A.*, Analytic. Chem., **30**, 2035 (1958).
503. *De A. K., Khopkar S. M.*, Chem. and Ind., 854 (1959).
504. *De A. K., Khopkar S. M.*, Z. analyt. Chem., **171**, 241—246 (1959/1960).
505. *Dean J. A.*, Analytic. Chem., **23**, 1096, 1097 (1951).
506. *Dean G. A., Beverly M. L.*, Analytic. Chem., **30**, 977—979 (1958).
507. *Дедков Ю. М., Макарова В. П., Винокурова Ф. А., Чащина М. В., Саввин С. Б.*, ЖАХ, **20**, 440—444 (1965).
508. *Deggau E., Kröhnke F., Schnalke K. E., Standinger H., Weis W.*, Z. klin. Chem., **3**, 102, 103 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **223**, 231 (1966).
509. *Derkosch J.*, Absorptionsspektralanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet, Akademische Verlagsgesellschaft, Frakfurt/M., 1967.
510. *Desesa M. A., Rogers L. B.*, Analytic. Chem., **26**, 1278—1284 (1954).
511. *Devaux R.*, Chaleur et Industrie, **31**, 173—183 (1950); ref. Chem. Zbl., **1951I**, 762.
512. *Dian J. A., Lady J. H.*, Analytic. Chem., **25**, 947—949 (1953).
513. *Dickens J. E., Basolo F., Neumann H. M.*, J. Amer. chem. Soc., **79**, 1286 (1957).
514. *Diehl H.*, The Application of the Dioximes to Analytical Chemistry, Smith G. F., Chem. Comp., Columbus, Ohio, 1940.
515. *Diehl H.*, Calcein, Calmagite, and *o,o'*-Dihydroxyazobenzene: Titrimetric, Colorimetric and Fluorimetric Reagents for Calcium and Magnesium, Smith G. F. Chem. Comp., Columbus, Ohio, 1964.
516. *Diehl H.*, Analytic. Chem., **39**, 34A (1967).
517. *Diehl H., Buchanan E. B.*, Talanta, **1**, 76—79 (1958).
518. *Diehl H., Buchanan E. B., Smith G. F.*, Analytic. Chem., **32**, 1117—1119 (1960).
519. *Diehl H., Ellingboe I. L.*, Analytic. Chem., 28, 882 (1956).
520. *Diehl H., Olsen R., Spielholtz G. I., Jensen R.*, Analytic. Chem., **35**, 1144—1150 (1963).
521. *Diggins P. W.*, Analyst, **80**, 402 (1955).
522. *Diggins F. W.*, Analyst, **80**, 401 (1955).
523. *Dinnin J. I.*, Analytic. Chem., **25**, 1803—1807 (1953).
524. *Dinstl G., Hecht F.*, Mikrochim. Acta, 895—901 (1963).
525. *Dirscherl W., Breuer H.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **40**, 322—331 (1953).
526. *Dittrich M., Freund S.*, Z. anorg. Chem., **56**, 344—347 (1907).
527. *Ditz H.*, Chemiker-Ztg., **25**, 110 (1901).
528. *Ditz H.*, Chemiker-Ztg., **46**, 121 (1922).
529. *Ditz H.*, Z. anorg. allg. Chem., **219**, 97 (1934).
530. *Dodson R. W., Forney G. J., Swift E. H.*, J. Amer. chem. Soc., **46**, 668 (1926).
531. *Dorfner K.*, Ionenaustausch-Chromatographie, Akademie-Verlag, Berlin, 1963.
532. The Dow Chemical Co, Dowex Chelating Resin A-1 (1959).
533. *Doyle J. R., Jonassen H. B.*, J. Amer. chem. Soc., **78**, 3965 (1956).
534. *Dozinel Ch.*, Chim. analytique, 38, 244—249 (1956).
535. *Dragulescu C., Policec S., Simonescu T.*, Talanta, **13**, 1543—1548 (1966).
536. *Dubois R. J., Knight S. B.*, Analytic. Chem., **36**, 1316—1320 (1964).
537. *Dubsky I.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **24**, 4045 (1959).
538. *Dubsky J. V.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, 28, 145 (1940).
539. *Dubsky J. V., Okac A.*, Z. analyt. Chem., **96**, 267—270 (1934).
540. *Dubsky J. V., Okac A., Okac B., Trtilek J.*, Z. analyt. Chem., **98**, 184—193 (1934).
541. *Dubsky J. V., Okac A., Trtilek J.*, Z. analyt. Chem., **100**, 408—419 (1935).
542. *Dubsky J. V., Sokol A.*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **3**, 548 (1931).
543. *Dubsky J. V., Trtilek J.*, Z. analyt. Chem., **96**, 412—415 (1934).

544. *Ducret L.*, Bul. Soc. chim. France, **12**, 880 (1945).
545. *Ducret L.*, Analytica chim. Acta, **17**, 213 (1957).
546. *Ducret L.*, Analytica chim. Acta, **21**, 86—90 (1959).
547. *Ducret L., Maurel H.*, Analytica chim. Acta, **21**, 74—79 (1959).
548. *Dunleavy R. A., Wiberley S. E., Harley J. H.*, Analytic. Chem., **22**, 170—172 (1950).
549. *Данн Т.*, в кн.: «Современная химия координационных соединений», под ред. Льюиса Дж., Уилкинса Р., ИЛ, М., 1963, стр. 217—279.
550. *Dupraw W. A.*, Analytic. Chem., **27**, 309 (1955).
551. *Dupuis Th., Duval C.*, Analytica chim. Acta, **4**, 173—179 (1950).
552. *Dupuis Th., Duval C.*, Analytica chim. Acta, **4**, 180—185 (1950).
553. *Duswalt J. M., Mellon M. G.*, Analytic. Chem., **33**, 1782—1786 (1961).
554. *Dutta R. L.*, J. Indian. chem. Soc., **36**, 339 (1959).
555. *Dutta R. L.*, J. Indian chem. Soc., **37**, 169 (1960).
556. *Duval C.*, Analytica chim. Acta, **3**, 335—344 (1949).
557. *Duval C.* Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, 1953.
558. *Duval C., Champ P., Fauconnier P.*, Analytica chim. Acta, **12**, 138—141 (1955).
559. *Duval C., Morette A.*, Analytica chim. Acta, **4**, 490—497 (1950).
560. *Dux J. P., Feairheller W. R.*, Analytic. Chem., **33**, 445—447 (1961).
561. *Dvorák J., Myvltova E.*, Mikrochim. Acta, 1082—1093 (1966).
562. *Dwyer F. P.*, J. Amer. chem. Soc., **63**, 78 (1941).
563. *Dwyer F. P., Gyartas E. C., Wright R. D., Schulman A.*, Nature (London), **179**, 425 (1957).
564. *Dwyer F. P., Humpoletz J. E., Hyholm R. S.*, J. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales, **80**, 212—216 (1947).
565. *Dwyer F. P., Mellor D. P.*, J. Amer. chem. Soc., **63**, 81 (1941).
566. *Dye W. B., Bretthauer E., Seim H. J., Blincoe C.*, Analytic. Chem., **35**, 1687—1693 (1963).
567. *Dyfverman A.*, Analytica chim. Acta, **21**, 357—365 (1959).
568. *Dyrssen D.*, Svensk. Kem. Tidskr., **64**, 213 (1952).
569. *Dyrssen D.*, Svensk. Kem. Tidskr., **67**, 311—315 (1955).
570. *Dyrssen D.*, Acta chem. scand., **10**, 353—359 (1956).
571. *Dyrssen D., Dyrssen M., Johansson E.*, Acta chem. scand., **10**, 341—352 (1956).
572. *Dyrssen D., Johansson E.*, Acta chem. scand., **9**, 763 (1955).
573. *Dyrssen D., Johansson E.*, Acta chem. scand., **10**, 106 (1956).
574. *Дзиомко В. М., Руденко Н. П., Кременская И. Н.*, ЖНХ, **8**, 655, 1278 (1962).
575. *Eberius E.*, Angew. Chem., **63**, 513—519 (1951).
576. *Eberle A. R., Lerner M. W.*, Analytic. Chem., **27**, 1551—1554 (1955).
577. *Eberle A. R., Lerner M. W.*, Analytic. Chem., **32**, 146 (1960).
578. *Ebner E.*, Z. analyt. Chem., **206**, 106—112 (1964).
579. *Eckert G.*, Z. analyt. Chem., **148**, 14—20 (1955).
580. *Eckert G.*, Z. analyt. Chem., **153**, 261—267 (1956).
581. *Eckert G.*, Z. analyt. Chem., **155**, 23—35 (1957).
582. *Eckert G.*, Z. analyt. Chem., **161**, 421—432 (1958); ibid., **162**, 408—413 (1958).
583. *Edmonds S. M., Birnbaum N.*, J. Amer. chem. Sov., **63**, 1471 (1941).
584. *Edwards F. C., Voigt A. F.*, Analytic. Chem., **21**, 1204 (1949).
585. *Eegriwe E.*, Z. analyt. Chem., **76**, 438—440 (1929).
586. *Eegriwe E.*, Z. analyt. Chem., **76**, 440—443 (1929).
587. *Effenberger M.*, Chem. Listy, **52**, 1501 (1958).
588. *Effenberger M.*, Z. analyt. Chem., **171**, 47 (1959).
589. *Елинсон С. В., Мирзоян Н. А.*, Завод. лаб., **27**, 798—801 (1961).
590. *Елинсон С. В., Нежнова Т. И.*, Завод. лаб., **30**, 396—399 (1964).
591. *Елинсон С. В., Победина Л. И.*, ЖАХ, **18**, 734—738 (1963).
592. *Елинсон С. В., Победина Л. И., Резова А. Т.*, ЖАХ, **20**, 676—682 (1965).
593. *Ellenburg J. Y., Leddicotte G. W., Moore F. L.*, Analytic. Chem., **26**, 1045—1047 (1954).
594. *Ellenburg J. Y., Leddicotte G. W., Moore F. L.*, Analytic. Chem., **26**, 1045—1047 (1954).
595. *Elliott G., Radley J. A.*, Analyst, **86**, 62—69 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **184**, 444 (1961).
596. *Elliott G., Radley J. A.*, Analytic. Chem., **33**, 1623, 1624 (1961).
597. *Ellis G. H., Thompson J. F.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **17**, 254—257 (1945).
598. *Ellis G. H., Zook E. G., Baudisch O.*, Analytic. Chem., **21**, 1345—1348 (1949).
598a. *Elsheimer H. N.*, Talanta, **14**, 97—102 (1967).
599. *Elving Ph., J., Olson E. C.*, Analytic. Chem., **27**, 1817—1820 (1955).
600. *Elwell W. T., Wood D. F.*, Analyst, **88**, 475 (1963).
601. *Emi K., Hayami T.*, Japan Analyst, **76**, 1291—1293 (1955); ref. C. A., **51**, 12747 (1957).
602. *Ender W.*, Fette und Seifen, **45**, 144 (1938).
603. *Ensslin F.*, Metall und Erz, **38**, 305—308 (1941); ref. Chem. Zbl., **1941**, **II**, 2472.

604. *Ephraim F.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **63**, 1928—1930 (1930).
605. *Ephraim F.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **64**, 1215—1218 (1931).
606. *Erdey L., Rady G.*, Z. analyt. Chem., **135**, 1—10 (1952).
607. *Erdey L., Szabadvary F.*, Z. analyt. Chem., **159**, 429—434 (1957).
608. *Еремин Ю. Г., Романов П. Н.*, Завод. лаб., **29**, 420 (1963).
609. *Eustermann K.*, Diplomarbeit, Münster, 1968.
610. *Evcim N., Reber L. A.*, Analytic. Chem., **26**, 936 (1954).
611. *Ewing R. E., Banks Ch. V.*, Analytic. Chem., **20**, 233 (1948).
612. *Ewing G. W., Maschka A.*, Physialische Analysen- und Untersuchungsmethoden der Chemie, Bohmann R., Industrie- und Fachverlag, Wien, Heidelberg, 1964.
613. *Fairhall L. T.*, Natl. Inst. Health, U.S. Public Health Service, Bull., **181**, 10—14 (1943).
614. *Fasolo G. B., Malvano R., Massaglia A.*, Analytica chim. Acta, **29**, 569 (1963).
615. *Faye G. H.*, Analytic. Chem., **37**, 259—261, 696—701 (1965).
616. *Faye G. H., Inman W. R.*, Talanta, **3**, 277—281 (1960).
617. *Faye G. H., Inman W. R.*, Analytic. Chem., **33**, 278—283, 1914—1916 (1961).
618. *Faye G. H., Inman W. R.*, Analytic. Chem., **35**, 985—988 (1963).
619. *Feigl F.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **56**, 2083—2085 (1923).
620. *Feigl F.*, Österr. Chemiker. Ztg., **26**, 75, 83 (1923).
621. *Feigl F.*, Z. analyt. Chem., **64**, 41—47 (1924).
622. *Feigl F.*, Analytic. Chem., **74**, 380—386 (1928).
623. *Feigl F.*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Academic Press, Inc., New York, 1949.
624. *Feigl F.*, Tüpfelanalyse, 4. Aufl., Band I, Anorganischer Teil, Akademische Verlagsges., Frankfurt/M, 1960.
625. *Feigl F., Baumfeld L.*, Analytica chim. Acta, **3**, 83—88 (1949).
626. *Feigl F., Caldas A.*, Analytic. Chem., **29**, 580—582 (1957).
627. *Feigl F., Christiani-Kronwald A.*, Z. analyt. Chem., **65**, 341—345 (1924).
628. *Feigl F., Krumholz P., Hamburg H.*, Z. analyt. Chem., **90**, 199—202 (1932).
629. *Feigl F., Suter H. A.*, J. chem. Soc. (London), 378—381 (1948).
630. *Feinstein H. I.*, Analytic. Chem., **22**, 723, 724 (1950).
631. *Ferguson R. C., Banks C. V.*, Analytic. Chem., **23**, 448—453 (1951).
632. *Ferguson J. W., Richard J. J., O'Laughlin J. W., Banks Ch. V.*, Analytic. Chem., **36**, 796—799 (1964).
633. *Ferguson R. C., Voter R. C., Banks Ch. V.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **38**, 11—14 (1951).
634. *Ferrari C., Lugo P.*, Ann. Sperimentaz agrar., **7**, 369—384 (1953); ref. Chem. Zbl., 1950/1954, 1195S.
634a. *Ferreira R.*, Adv. Chem. Phys., **13**, 55 (1966).
635. *Fick R., Ulrich H.*, (I. G. Farbenindustrie AG.) D.R.P. 638071 (9.11.1936).
636. *Филипова Л. А., Кузнецова Л. И.*, Завод. лаб., **16**, 536 (1950).
637. *Финкельштейн М. Л.*, ЖАХ, **19**, 516, 517 (1964).
638. *Фиолетова А. Ф.*, ЖАХ, **14**, 739—741 (1959).
639. *Фиолетова А. Ф.*, ЖАХ, **17**, 302—304 (1962).
640. *Firsching F. H.*, Talanta, **10**, 1169—1175 (1963).
641. *Fischer H.*, Angew. Chem., **47**, 685—692 (1934).
641a. *Fischer H., Weyl W.*, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern, **14**, Nr. 2, 41 (1935).
642. *Fischer R. B.*, Analytic. Chem., **37** (13), 27A — 34A (1965).
643. *Fischer W., Braune G., Dietz W., Jübermann O., Krause G., Niemann K. E., Siekemeier G.*, Angew. Chem., **66**, 317—325 (1954).
644. *Fischer W., Harre W.*, Angew. Chem., **64**, 600 (1952).
645. *Fischer W., Harre W.*, Angew. Chem., **66**, 165—170 (1954).
646. *Fischer W., Harre W., Freese W., Hackstein K. G.*, Angew. Chem., **66**, 165—170 (1954).
647. *Fischer W., Lauter S.*, DBP 801986 (1949).
648. *Fischer H., Leopoldi G.*, Angew. Chem., **47**, 90—92 (1934).
649. *Fischer H., Leopoldi G.*, Z. analyt. Chem., **103**, 241—257 (1935).
650. *Fischer H., Leopoldi G.*, Mikrochim. Acta, **1**, 30—41 (1937).
651. *Fischer H., Leopoldi G.*, Z. analyt. Chem., **119**, 161—188 (1940).
652. *Fischer H., Leopoldi G.*, Metall und Erz, **38**, 154—157 (1941).
653. *Fischer W., Steinhausen O., Hohmann E., Bock E., Borchers P.*, Z. analyt. Chem., **133**, 57—72 (1951).
654. *Fischer W., Wernet J.*, Angew. Chem., **60A**, 129—133 (1948).
655. *Flagg J. E., Furman N. H.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **12**, 663—665 (1940).
656. *Flagg J. F., Vanas D. W.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **18**, 436—438 (1946).
657. *Flaschka H.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **39**, 38 (1952).
658. *Flaschka H.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **39**, 315 (1952).
659. *Flaschka H.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **40**, 21 (1952).
660. *Flaschka H.*, Z. analyt. Chem., **138**, 332 (1953).
661. *Flaschka H.*, Mikrochim. Acta, **226** (1953).

662. *Flaschka H.*, Chemist-Analyst, 42 5€ (1953).
663. *Flaschka H.*, Mikrochim. Acta, 55 (1955).
664. *Flaschka H.*, Angew. Chem., **69**, 707—712 (1957).
665. *Flaschka H., Abdine H.*, Z. analyt. Chem., **152**, 77 (1956).
666. *Flaschka H., Abdine H.*, Chemist-Analyst, **45**, 58 (1956).
667. *Flaschka H., Amin A. M.*, Mikrochim. Acta, **414** (1953).
668. *Flaschka H., Butcher I.*, Chemist-Analyst, **54**, 36 (1965).
669. *Flaschka H., Farah M. Y.*, Z. analyt. Chem., **152**, 401—411 (1956).
670. *Flaschka H., Ganchoff I.*, Talanta, **9**, 76 (1962).
671. *Flaschka H., Hicks J.*, Mikrochem. J., **11**, 517—547 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **235**, 277 (1968).
672. *Flaschka H., Huditz F.*, Z. analyt. Chem., **137**, 104 (1952).
673. *Flaschka H., Huditz F.*, Z. analyt. Chem., **137**, 172 (1952).
674. *Flaschka H., Püschel R.*, Z. analyt. Chem., **147**, 353 (1955).
675. *Flaschka H., Püschel R.*, Z. analyt. Chem., **149**, 185 (1956).
676. *Flaschka H., Sadek F.*, Z. analyt. Chem., **156**, 23 (1957).
677. *Flaschka H., Sawyer P. O.*, Talanta, 8, 521 (1961).
678. *Флашка Г., Вольфрам В.*, в кн. *Шварценбах Г., Флашка Г.*, «Комплексонометрическое титрование», изд-во, «Химия», М., 1970.
679. *Fleck H. R.*, Analyst, **62**, 378 (1937).
680. *Fleck H. R., Ward A. M.*, Analyst, **58**, 388 (1933).
681. *Fletcher M. H.*, Analytic. Chem., **32**, 1820—1836 (1960).
682. *Fletcher M. H.*, Analytic. Chem., **37**, 550—557 (1965).
683. *Fletcher M. H., Grimaldi F. S., Jenkins L. B.*, Analytic. Chem., **29**, 963—967 (1957).
684. *Fletcher M. H., Milkey R. G.*, Analytic. Chem., **28**, 1402—1407 (1956).
685. *Florence T. M., Farrar Y.*, Analytic. Chem., **35**, 1613—1616 (1963).
686. *Förster T.*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., **45**, 548 (1939).
687. *Fogg D. N., Wilkinson N. T.*, Analyst, **81**, 525—531 (1956).
688. *Foley R. T., Anderson R. C.*, J. Amer. chem. Soc., **72**, 5609—5612 (1950).
689. *Ford C. L.*, Analytic. Chem., **24**, 1934 (1952).
690. *Forster W., Zeitlin H.*, Analytic. Chem., **38**, 649, 650 (1966).
691. *Fortune W. B., Mellon M. G.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **10**, 60—64 (1938).
692. *Frank A. J., Goulston A. B., Deacutis A. A.*, Analytic. Chem., **29**, 750—754 (1957).
693. *Fraser J. G., Beamish F. E., McBryde W. A. E.*, Analytic. Chem., **26**, 495—498 (1954).
694. *Freiser H.*, Chemist-Analyst, **50**, 62 (1961).
695. *Freiser H.*, Chemist-Analyst, **51**, 62 (1962).
696. *Frere F. J.*, J. Amer. chem. Soc., **55**, 4362—4365 (1933).
697. *Frere F. J.*, Analytic. Chem., **33**, 644 (1961).
698. *Fresenius R.*, Z. analyt. Chem., **50**, 35—43 (1911).
699. *Fresenius W., Fischbach W., Frommes M.*, Z. analyt. Chem., **96**, 433—436 (1934).
700. *Fresenius W., Schneider W.*, Z. analyt. Chem., **203**, 417—422 (1964).
701. *Fresenius W., Schneider W.*, Z. analyt. Chem., **209**, 340, 341 (1965).
702. *Fresenius W., Schneider W.*, Z. analyt. Chem., **207**, 16—22 (1965).
703. *Frey H.*, Analytica chim. Acta, **5**, 313—316 (1951).
704. *Friedberg H.*, Analytic Chem., **27**, 305, 306 (1955).
705. *Fries J.*, Spurenanalyse, E. Merck AG, Darmstadt.
706. *Fritz J. S., Frazee R. T.*, Analytic. Chem., **37**, 1358—1361 (1965).
707. *Fritz J. S., Johnson-Richards M.*, Analytica chim. Acta, **20**, 164—171 (1959).
708. *Fritz J. S., Richard M. J., Lane W.*, Analytic. Chem., **30**, 1776—1779 (1958).
709. *Fritz G., Scheer H.*, Z. anorg. allg. Chem., **331**, 151 (1964).
710. *Fronaeus S.*, Svensk Kem. Tidskr., **65**, 19 (1953).
711. *Fronaeus S.*, Acta chem. scand., **8**, 1174 (1954).
712. *Fronaeus S.*, Determination of Formation Constants of Complexes, in "Technique of Inorganic Chemistry", Hrsg. Jonassen H. B., Weissberger A., Bd I, Interscience Publishers, Inc., New York, 1963.
713. *Funk H.*, Z. analyt. Chem., **123**, 241—244 (1942).
714. *Funk H., Demmel M.*, Z. analyt. Chem., **96**, 385—388 (1934).
715. *Funk H., Ditt M.*, Z. analyt. Chem., **91**, 332—340 (1933).
716. *Funk H., Ditt M.*, Z. analyt. Chem., **93**, 241—247 (1933).
717. *Funk H., Römer F.*, Z. analyt. Chem., **101**, 85—88 (1935).
718. *Fujiwara S., Narasaki H.*, Analytic. Chem., **36**, 206, 207 (1964).
719. *Furman N. H.*, Ind. Engng. Chem., **15**, 1071—1073 (1924), ref. Chem . Zbl., **1924 I**, 76.
720. *Furman N. H., Mason W. B., Pecola P. S.*, Analytic. Chem., **21**, 1325—1330 (1949).
721. *Фуртова Е. В., Садова Г. Ф., Зайковский Ф. В., Иванова В. И.*, ЖАХ, **18**, 1461—1467 (1963).
722. *Gagliardi E., Presinger P.*, Mikrochim. Acta, 1175—1180 (1964).
723. *Gagliardi E., Presinger P.*, Mikrochim. Acta, 791—797 (1965).
724. *Gahler A. R.*, Analytic. Chem., **26**, 577—579 (1954).
725. *Gahler A. R., Hamner R. M., Schubert R. C.*, Analytic. Chem., **33**, 1937—1941 (1961).

726. *Gahler A. R., Mitchell R. M., Mellon M. G.,* Analytic Chem., **23**, 500—503 (1951).
727. *Gallego R., Deijs W. B., Feldweijer J. H.,* Rec. trav. chim. Pays-Bas, **71**, 987—998 (1952); ref. Z. analyt. Chem., **143**, 136 (1954).
728. *Galliford D. J. B., Newman E. J.,* Analyst, **87**, 68—70 (1962).
729. *Garrett H. E., Walker A. J.,* Analyst, **89**, 642—650 (1964).
730. *Garrick F. J.,* Trans. Faraday Soc., 34, 1088 (1938).
731. *Gassner K.,* Z. analyt. Chem., **152**, 417—419 (1956).
732. *Gassner K.,* Z. analyt. Chem., **153**, 81—83 (1956).
733. *Gastinger E.,* Z. analyt. Chem., **126**, 373—382 (1944).
734. *Gastinger E.,* Z. analyt. Chem., **139**, 1—14 (1953).
735. *Gattow G., Schott D.,* Z. analyt. Chem., **188**, 10 (1962).
736. *Gattow G., Gotthardt B.,* Z. analyt. Chem., **206**, 331 (1964).
737. *Geary W. J., Nickless G., Pollard F. H.,* Analytica chim. Acta, **26**, 575—582 (1962).
738. *Gehauf B., Goldenson J.,* Analytic. Chem., **22**, 498, 499 (1950).
739. *Geiger R. A., Sandell E. B.,* Analytica chim. Acta, **16**, 346—354 (1957).
740. *Geilmann W., Bode H., Kunkel E.,* Z. analyt. Chem., **148**, 161—176 (1955).
741. *Geilmann W., Neeb R.,* Z. analyt. Chem., **152**, 96 (1956).
741a. *Geilmann W., Bode H.,* Z. analyt. Chem., **128**, 489 (1948).
742. *Geilmann W., Bode H.,* Z. analyt. Chem., **128**, 504, 505 (1948).
743. *Geilmann W., Neeb R.,* Z. analyt. Chem., **156**, 420—426 (1957).
744. *Geilmann W., Neeb K.,* Z. analyt. Chem., **165**, 251—268 (1959).
745. *Geilmann W., Weibke F.,* Z. anorg. allg. Chem., **199**, 347—352 (1931).
746. *Geilmann W., Wrigge Fr. W.,* Z. anorg. allg. Chem., **209**, 129—138 (1932).
747. *Geist H. H., Chandlee G. C.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **9**, 169—170 (1937).
748. *Gentry C. H. R., Sherrington L. G.,* Analyst, **71**, 432—438 (1946).
749. *Gentry C. H. R., Sherrington L. G.,* Analyst, **75**, 17—21 (1950).
750. *Gericke S., Kurmies K. K.,* Z. analyt. Chem., **137**, 15—22 (1952/1953).
751. *Geuer G.,* Angew. Chem., **61**, 99—103 (1949).
752. *Gianaotti C.,* Chim. analytique, **46**, 625—631 (1964).
753. *Gianaotti C.,* Chim. analytique, **47**, 25—34 (1965).
754. *Gibbons D.,* Ind. Chemist, **30**, 183 (1954).
755. *Giebler G.,* Z. analyt. Chem., **184**, 401—411 (1961).
756. *Gilbert D. D., Sandell E. B.,* Microchem. J., 4, 491 (1960).
757. *Gilchrist R.,* J. Res. nat. Bur. Standards, **3**, 993—1004 (1929).
758. *Gilchrist R.,* J. Res. nat. Bur. Standards, **6**, 421 (1931).
759. *Gilchrist R.,* J. Res. nat. Bur. Standards, **9**, 547 (1932).
760. *Gilchrist R.,* J. Res. nat. Bur. Standards, **12**, 283 (1934).
761. *Gilchrist R., Wichers E.,* J. Amer. chem. Soc., **57**, 2565—2573 (1935).
762. *Gillis J., Hoste J., van Moffaert Y.,* Chim. analytique, **36**, 43—47 (1954); ref. Z. analyt. Chem., **143**, 288 (1954).
763. *Glemser O., Dantzenberg W.,* Z. analyt. Chem., **136**, 254—261 (1952).
764. *Glemser O., Holznagel W., Iftikhar Ali S.,* Z. Naturforsch., **20b**, 192—199 (1965).
765. *Glemser O., Holznagel W., Höltje W., Schwarzmann E.,* Z. Naturforsch., **20b**, 725—746 (1965).
766. *Glemser O., Höltje W.,* Angew. Chem., 78, 756, 757 (1966).
767. *Godycki L. E., Rundle R. E.,* Acta crystallogr., **6**, 487 (1953).
768. *Goetz C. A., Loomis T. C., Diehl H.,* Analytic. Chem., **22**, 750 (1950).
769. *Гольбрайх З. Е.,* ЖОХ, 4, 810, 811 (1944).
770. *Goldstein G., Manning D. L., Menis O.,* Analytic. Chem., **30**, 539—542 (1958).
771. *Goldstein G., Manning D. L., Menis O.,* Analytic. Chem., **31**, 192—195 (1959).
772. *Goldstein G., Menis O., Manning D. L.,* Analytic. Chem., **32**, 400—404 (1960).
773. *Головина А. П., Алимарин И. П., Божевольнов Е. А., Агасян Л. В.,* ЖАХ, **17**, 591—594 (1962).
774. *Голубкова Р. Б.,* ЖАХ, **14**, 493—496 (1959).
775. *Gomez J. O., Romero J. G.,* Tec. met. (Barcelona), **4**, 461—463 (1948); ref. C. A., **43**, 4972 (1949).
776. *Goon E. J., Petley J. E., McMullen W. H., Wiberley S. E.,* Analytic. Chem., **25**, 608—610 (1953).
777. *Гордиевский А. В., Устюгов Г. П.,* Известия Высш. учебн. зав. хим. и хим. техн., 4, 366 (1961).
778. *Gorbach G., Pohl F.,* Mikrochemie, **38**, 258—267 (1951).
779. *Gordon L., Ellefsen P. R., Wood G., Hileman O. E.,* Talanta, **13**, 551—558 (1966).
780. *Gorgon L., Salesin E. D.,* J. chem. Educat., 38, 16 (1961).
781. *Gordon L., Salutsky M. L., Willard H. H.,* Precipitation from Homogenus Solution, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
782. *Gordon L., Vauselow C. H., Willard H. H.,* Analytic. Chem., **21**, 1323—1325 (1949).
783. *Gore P. H., Newman P. J.,* Analytica chim. Acta, **31**, 111—120 (1964).
784. *Горюшина В. Г., Арчакова Т. А.,* Завод. лаб., 28, 796—798 (1962).
785. *Горюшина В. Г., Савенн С. Б., Романова Е. К.,* ЖАХ, **18**, 1340—1344 (1963).
786. *Gotô H.,* J. chem. Soc. Japan, **56**, 314 (1935).

787. *Gotô K.*, Chem. and Ind., 329 (1957).
788. *Gotô H., Kakita Y.*, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 103—109 (1958); ref. Z. analyt. Chem., **168**, 68 (1959).
789. *Gotô K., Russel D. S., Berman S. S.*, Analytic. Chem., **38**, 493—495 (1966).
790. *Gottlieb A., Hecht F.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **35**, 337—345 (1950).
791. *Gottschalk G.*, Z. analyt. Chem., **172**, 192 (1960).
792. *Grahame D. C., Seaborg G. T.*, J. Amer. chem. Soc., **60**, 2524 (1938).
793. *Grasshof H.*, J. Chromatogr., **3**, 285—289 (1960).
794. *Gratcabanac M.*, Analytica chim. Acta, **5**, 116—118 (1951).
795. *Gratcabanac M.*, Analytica chim. Acta, **16**, 150 (1957).
796. *Graue G., Eckhard S., Gradtke W.*, Angew. Chem., **71**, 28—30 (1959).
797. *Grec G., Jefferey P. G.*, Analyst, **92**, 293 (1967).
798. *Green D. E.*, Analytic. Chem., **20**, 370—372 (1948).
799. *Green H.*, Talanta, **11**, 1561—1580 (1964).
800. *Greenburg R. H.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **18**, 255—257 (1946).
801. *Greenberg P.*, Analytic. Chem., **29**, 896—898 (1957).
802. *Grimaldi F. S., White C. E.*, Analytic. Chem., **25**, 1886—1890 (1953).
803. *Grimaldi F. S., Ingram B., Guttitta F.*, Analytic. Chem., **27**, 918—921 (1955).
804. *Гринберг А. А.*, Введение в химию комплексных соединений, изд-во «Химия», М. — Л., 1966.
805. *Grosse-Ruyken H., Bosholm J.*, J. prakt. Chem., (4) **30**, 77—81 (1965).
806. *Grossmann O., Grosse-Ruyken H.*, Z. analyt. Chem., **233**, 14—20 (1968).
807. *Grossmann H., Mannheim J.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **50**, 708—711 (1917).
808. *Гржегоржевский А. С.*, ЖАХ, **11**, 689—693 (1956).
809. *Gübeli O., Jacob A.*, Helv. chim. acta, **38**, 1026—1032 (1955).
810. *Gupta S.*, Analytica chim. Acta, **23**, 462—466 (1960).
811. *Gupta H. K. L., Jain T. C., Sogani N. C.*, J. Indian chem. Soc., **38**, 771—775 (1961).
812. *Gupta J., Sen Sarma K. P.*, J. Indiam chem. Soc., **28**, 89—94 (1951); ref. Z. analyt. Chem., **139**, 438 (1953).
813. *Gupta A. K., Powell J. E.*, Talanta, **11**, 1339 (1964).
814. *Гуркина Т. В., Игосин А. М.*, ЖАХ, **20**, 778—781 (1965).
815. *Гусев С. И., Кумов В. И., Строгонова А. М.*, ЖАХ, **10**, 349—354 (1955).
816. *Гусев С. И., Кумов В. И., Соколова Е. В.*, ЖАХ, **12**, 55—58 (1957).
817. *Гусев С. И., Николаева Е. М.*, ЖАХ, **21**, 166 (1966).
818. *Gustavson K. H.*, J. Colloid Sci., **1**, 397 (1946).
819. *Gustafson R. L., Richard C., Martell E. A.*, J. Amer. chem. Soc., **82**, 1526—1534 (1960).
820. *Gutbier A., Fellner C.*, Z. analyt. Chem., **54**, 205—208 (1915).
821. *Haar R.*, Diplomarbeit, Hannover, 1960.
822. *Haar R., Umland F.*, Z. analyt. Chem., **191**, 81—94 (1962).
823. *Haase L. W.*, Z. analyt. Chem., **78**, 113—124 (1929).
824. *Haas W., Schwarz T.*, Mikrochim. Acta, 251—259 (1963).
825. *Haddock L. A.*, Analyst, **60**, 394—399 (1935).
826. *Häfelinger G., Bayer E.*, Naturwiss., **51**, 136 (1964).
827. *Haerdi W., Vogel J., Monnier D.*, Analytica chim. Acta, **24**, 365—370 (1961).
828. *Haerdi W., Vogel J., Monnier D., Wenger P. E.*, Helv. chim. Acta, **42**, 2334—2342 (1959).
829. *Hagiwara K., Suzuki H., Muraki I.*, Japan Analyst, **10**, 607—612 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **189**, 359 (1962).
830. *Hague J. L., Machlan L. A.*, J. Res. nat. Bur. Standards, **65A**, 75—77 (1961).
831. *Hahn F. L.*, Angew. Chem., **39**, 1198 (1926); Chemiker-Ztg., **50**, 754 (1926).
832. *Hahn F. L., Luckhaus R.*, Z. analyt. Chem., **149**, 172—177 (1956).
833. *Hahn F. L., Vieweg K.*, Z. analyt. Chem., **71**, 122—130 (1927).
834. *Hahn R. B.*, Analytic. Chem., **21**, 1579, 1580 (1949).
835. *Hahn R. B.*, Analytic. Chem., **23**, 1259—1261 (1951).
836. *Hahn R. B., Baginski E. S.*, Analytica chim. Acta, **14**, 45—47 (1956).
837. *Hahn R. B., Johnson J. L.*, Analytic. Chem., **29**, 902, 903 (1957).
838. *Haider S. Z., Khundkar M. H.*, Analyst, **79**, 783, 784 (1954).
839. *Haines R. L., Ryan D. E.*, Canad. J. Res., **27B**, 72—75 (1949).
840. *Hakkila E. A., Waterbury G. R.*, Analytic. Chem., **32**, 1340—1342 (1960).
841. *von Halban H., Ebert L.*, Z. physik. Chem., **A 112**, 321, 333 (1924).
842. *Halberstadt S.*, Z. analyt. Chem., **92**, 86—89 (1933).
843. *Hale D. K.*, Research (London), **9**, 104—108 (1956).
844. *Hall R. J.*, Analyst, 88, 76 (1963).
845. *Hallam K. M.*, Analytic. Chem., **34**, 1339 (1962).
846. *Hamagushi H.*, Analytica chim. Acta, **28**, 61—67 (1963).
847. *Hammlett L. P., Sottery C. T.*, J. Amer. chem. Soc., **47**, 142 (1925).
848. *Handley T. H., Dean J. A.*, Analytic. Chem., **34**, 1312—1315 (1962).
849. *Handley R., Johnson C. M.*, Analytic. Chem., **31**, 2105, 2106 (1959).
850. *Hanus J., Jilek A., Lukas J.*, Chem. News, **131**, 401, 402 (1925).

851. *Hanus J., Jilek A., Lukas J.*, Chem. News, **132**, 1—4 (1926).
852. *Hanus J., Soukup A.*, Z. anorg. allg. Chem., **68**, 52—56 (1910).
853. *Hara S.*, Japan Analyst, **14**, 42—45 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **219**, 442 (1966).
854. *Hara T., Sandell E. B.*, Analytica chim. Acta, **23**, 65—71 (1960).
855. *Hartkamp H.*, Z. analyt. Chem., **170**, 399—407 (1959).
856. *Hartkamp H.*, Angew. Chem., **72**, 349 (1960).
857. *Hartkamp H.*, Z. analyt. Chem., **182**, 259—269 (1961).
858. *Hartkamp H.*, Z. analyt. Chem., **184**, 98—107 (1961).
859. *Hartkamp H.*, Z. analyt. Chem., **231**, 161—173 (1967).
860. *Hartkamp H., Specker H.*, Angew. Chem., **68**, 678 (1956).
861. *Hartkamp H., Specker H.*, Talanta, **2**, 67—72 (1959).
862. *Harvey A. E., Komarmy J. M., Wyatt G. M.*, Analytic. Chem., **25**, 498—500 (1953).
863. *Harvey, jr., A. E., Manning D. L.*, J. Amer. chem. Soc., **72**, 4488 (1950).
864. *Harzdorf C., Steinhauser O.*, Z. analyt. Chem., **218**, 96 (1966).
865. *Hatcher I. T., Wilcox L. V.*, Analytic. Chem., **22**, 567 (1950).
866. *Hattori T., Kuroha T.*, Japan Analyst, **11**, 727—730 (1962), ref. Z. analyt. Chem., **198**, 307 (1963).
867. *Hattori T., Tsukahara I., Yamamoto T.*, Japan Analyst, **14**, 1044—1048 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **231**, 62 (1967).
868. *Hattori T., Tsukahara I., Yamamoto T.*, Japan Analyst, **15**, 35—41 (1966).
869. *Hattori T., Tsukahara J., Yamamoto T.*, Japan Analyst, **15**, 41—46 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **226**, 282 (1967).
870. *Hauptmann H., Balconi M.*, Z. anorg. allg. Chem., **214**, 380—384 (1933).
871. *Hawkins C. J., Duewell H., Pickering W. F.*, Analytica chim. Acta, 25, 257—261 (1961).
872. *Hayes J. R., Chandlee G. C.*, Analytic. Chem., **14**, 491—493 (1942).
873. *Hayes M. R., Metcalfe J.*, Analyst, **87**, 956 (1962).
874. *Hayes M. R., Metcalfe J.*, Analyst, **88**, 471 (1963).
875. *Haywood F. W., Wood A. A. R.*, J. Soc. chem. Ind., **62**, 37—39 (1943); ref. Z. analyt. Chem., **128**, 348 (1948).
875a. *Heaney R. J., Malouf E. E.*, Rhenium Papers, Symp. Chicago, **1960**, 200 (publ. 1962).
876. *Hecht F.*, Z. analyt. Chem., **110**, 385—401 (1937).
877. *Hecht F., Ehrmann W.*, Z. analyt. Chem., **100**, 98—103 (1935).
878. *Hecht F., Krafft-Ebing H.*, Mikrochemie (N. F.), **9**, 39—54 (1934).
879. *Hecht F., Reich-Rohrwig W.*, Mh. Chem., **54/54**, 596—606 (1929).
880. *Hecht F., Reich-Rohrwig W., Brantner H.*, Z. analyt. Chem., **95**, 152—163 (1933).
881. *Hecht F., Reisner R.*, Mikrochemie (N. F.), **11**, 127—134 (1935).
882. *Helfferich F.*, Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
883. *Helfferich F.*, Nature (London), **189**, 1001 (1961).
884. *Hegedüs A. J.*, Mikrochim. Acta, 831—850 (1963).
885. *Hercules D. M.*, Talanta, 8, 485—491 (1961).
886. *Hering R., J.* prakt Chem., **14**, 285 (1961).
887. *Hering R.*, Z. Chem., 5, 402 (1965).
888. *Hering R., Haupt D.*, Z. Chem., **6**, 192, 228 (1966).
889. *Hering R., Haupt D.*, Angew. Chem., **79**, 324 (1967).
890. *Herrero-Lancina M., West T. S.*, Analytic. Chem., **35**, 2131—2135 (1963).
891. *Herrington J., Steed K. C.*, Analytica chim. Acta, **22**, 180—184 (1960).
892. *v. Hevesy G., Hobbie R.*, Z. anorg. allg. Chem., **212**, 134—144 (1933).
893. *Heyn H. A., Dave N. G.*, Talanta, **13**, 27—32 (1966).
894. *Hibbits J. O., Davis W. F., Menke M. R.*, Talanta, 8, 163, 164 (1961).
895. *Hibbits J. O., Kallmann S.*, Talanta, **11**, 1443—1448 (1964).
896. *Hikime S.*, Bull. chem. Soc., Japan, **33**, 761—765 (1960); ref. Z. analyt. Chem., **180**, 203 (1961).
897. *Hildebrand G. P., Reilley C. N.*, Analytic. Chem., **29**, 258—264 (1957).
898. *Hill U. T.*, Analytic. Chem., **30**, 521—524 (1958).
899. *Hill U. T.*, Analytic. Chem., 38, 654—656 (1966).
900. *Hillebrant A., Hoste J.*, Analytica chim. Acta, **18**, 569—574 (1958).
901. *Hirano S., Mizuike A., Iida Y., Kukuban N.*, Japan Analyst, **10**, 326—330 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **189**, 440 (1962).
902. *Hnilickova M., Sommer L.*, Z. analyt. Chem., **177**, 425—429 (1960).
903. *Hnilickova M., Sommer L.*, Z. analyt. Chem., **193**, 171—178 (1963).
904. *Hnilickova M.*, Collect. czechslov. chem. Commun., **29**, 1424—1431 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **211**, 134 (1965).
905. *Hnilickova M., Sommer L.*, Talanta, **13**, 667—687 (1966).
906. *Hoard J. L., Lind M. D.*, Inorg. Chem., **3**, 34—43 (1964).
907. *Hoard J. L., Lee B., Lind M. D.*, J. Amer. chem. Soc., 87, 1612, 1613 (1965).
908. *Hök B.*, Svensk Kem. Tidskr., 65, 106—113 (1953).
909. *Hoenes H. J., Stone K. G.*, Talanta, 4, 250—263 (1960).
910. *Hörhammer L., Hänsel R., Hieber W.*, Z. analyt. Chem., **148**, 251—259 (1955/1956).

911. *Hoeschele G. K., Andelman J. B., Cregor H. P.,* J. phys. Chem., **62**, 1239 (1958).
912. *Hofer A., Heidinger R.,* Z. analyt. Chem., **233**, 415—418 (1968).
913. *Hoffman I., Schweitzer J. E., Ryan D. E., Beamish E. F.,* Analytic. Chem., **25**, 1091—1094 (1953).
914. *Hoffmann J. I., Lundell G. E. F.,* J. Res. nat. Bur. Standards, **22**, 465 (1939).
915. *Hoffmann O.,* Ber. dzsch. chem. Ges., **18 I**, 46 (1885).
915а. *Hohaus E., Umland F.,* Naturwiss., **56**, 636 (1969).
915б. *Hohaus E., Umland F.,* Chem. Ber., **102**, 4025—4031 (1969).
915в. *Hohaus E.,* Dissertation, Univ. Münster (1970).
916. *Holcomb H. P., Yoe J. H.,* Microchem. J., **4**, 463—480 (1960).
917. *Hollingshead R. G. W.,* Oxine and its Derivates, 4 Bände, London, 1954/1955.
918. *Holmes D. G.,* Analyst, **82**, 528, 529 (1957).
919. *Holness H., Kear R. W.,* Analyst, **74**, 505—507 (1949).
920. *Holness H., Schoeller W. R.,* Analyst, **71**, 70, 217 (1946).
921. *Holzer H.,* Z. analyt. Chem., **95**, 392—400 (1933).
922. *Horak J., Okac A.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **29**, 188—196 (1964).
923. *Horton A. D., Thomason P. F., Miller F. J.,* Analytic. Chem., **24**, 548—550 (1952).
924. *Horton C. A., White J. C.,* Analytic. Chem., **30**, 1779—1784 (1958).
925. *Horwitt M. K., Cowgill G. R.,* J. biol. Chemistry, **119**, 553—564 (1937).
926. *Hoste J.,* Analytica chim. Acta, **2**, 402—408 (1948).
927. *Hoste J.,* Analytica chim. Acta, **4**, 23—27 (1950).
928. *Hoste H., van dem Berghe H.,* Mikrochim. Acta, 797—803 (1956).
929. *Hoste J., Eeckhout J., Gillis J.,* Analytica chim. Acta, **9**, 263—274 (1953).
930. *Hoste J., Gillis J.,* Analytica chim. Acta, **12**, 158—161 (1955).
931. *Hoste J., Heinenans A., Gillis J.,* Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta, **36/37**, 349—361 (1951).
932. *Howe D. E., Mellon M. G.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **12**, 448—450 (1940).
933. *Howiek L. C., Trigg W. W.,* Analytic. Chem., **33**, 302, 303 (1961).
934. *Hoyer E., Kühn G.,* Angew. Chem., **79**, 324 (1967).
935. *Hubbard D. M.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **9**, 493—495 (1937).
936. *Hubbard D. M.,* Analytic. Chem., **20**, 363, 364 (1948).
937. *Huditz F., Flaschka H., Petzold I.,* Z. analyt. Chem., **135**, 333 (1952).
938. *Huffmann E. H., Beaufait L. J.,* J. Amer. chem. Soc., **71**, 3179 (1949).
939. *Hummel F. C., Willard H. H.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **10**, 13—15 (1938).
940. *Hunter J. G.,* Analyst, **75**, 91 (1950).
941. *Hynek R. J., Wrangell L. J.,* Analytic. Chem., **28**, 1520—1527 (1956).
942. *Icken J. M., Blank B. M.,* Analytic. Chem., **25**, 1741, 1742 (1953).
943. *Iinuma H., Yoshimori T.,* Japan Analyst, **5**, 149—152 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **154**, 290 (1957).
944. *Ikenberry L. C., Thomas A.,* Analytic. Chem., **23**, 1806—1809 (1951).
945. *Ikuta M., McAdie H. G., Smith M. F. W.,* Canad. J. Chem., **34**, 1361 (1956).
946. *Ilinski M.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **17 II**, 2592 (1884).
947. *Ilinski M., Knorre G. v.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **18 I**, 699—704 (1885).
948. *Ilinski M., Knorre G. v.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **18**, 2728 (1885).
949. *Illari G.,* Ann. chim. applicata, **30**, 65 (1940).
950. International Union of Pure and Applied Chemistry, Analyt. Chem. Div., Comm. on Analyt. Reactions "Reagents and Reactions for Qualitative Inorganic Analysis", 5 Rep., Butterworths & Co., Ldt. London, 1964.
951. Internationale Union für reine und angewandte Chemie; Pure Appl. Chem., **10**, 71—76 (1965).
952. *Interrante L. V., Bailar J. C.,* jr., Inorg. Chem., **3**, 1339 (1964).
953. *Irving H. M., Butler E. J.,* Analyst, **78**, 571—580 (1953).
954. *Irving H.,* Quart. Rev. (Chem. Soc. London), **V**, 200 (1951).
955. *Irving H., Butler E. J., Ring M. F.,* J. chem. Soc. (London), 1489 (1949).
956. *Irving H., Cabell M. J., Mellor D. H.,* J. chem. Soc. (London), 3417 (1953).
957. *Irving H., Edgington D. N.,* J. inorg. nuclear Chem., **15**, 158—170 (1960).
958. *Irving H. M., Rossotti F. J. C.,* Analyst, **77**, 801—812 (1952).
959. *Irving H., Williams J. P.,* J. chem. Soc. (London), 1841—1847 (1949).
960. *Irving H., Williams R. J. P.,* Liquid-liquid-Extraction, in *Kolthoff I. M., Elving P. J.,* "Treatise on Analytical Chemistry", Teil I, Band 3, 1309—1365 (1961).
961. *Irving H., Williams R. J., Ferrett D. J., Williams A. E.,* J. chem. Soc. (London), **1954**, 3494—3504.
962. *Ishibashi M., Shigematsu T., Nishikawa Y.,* Bull. chem. Soc. Japan, **77**, 1474 (1956).
963. *Ishibashi M., Shigematsu T., Nishikawa Y.,* Bull. Inst. chem. Res. Kyoto Univ., **37**, 191 (1959).
964. *Ishibashi M., Shinagawa M.,* J. chem. Soc., Japan, **59**, 1027—1033 (1938); ref. C. A., **32**, 8298 (1938).
965. *Ishida R.,* Japan Analyst, **15**, 829—834 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **232**, 52 (1967).
966. *Ishihara Y., Koga M., Komuro H.,* Japan Analyst, **15**, 372—375 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **229**, 68 (1967).

967. *Ishimaru S.*, J. chem. Soc. Japan, **53**, 566—573 (1932); ref. C. A., **26**, 5029 (1932).
968. *Ishimaru S.*, J. chem. Soc., Japan, 55, 201—212 (1934); ref. C. A., **28**, 3681 (1934).
969. *Ishimaru S.*, Kagaku-Zikken-Gaku, **X**, 97 (1942).
970. *Ishiwatari N., Nagai H., Toita Y.*, Japan Analyst, **12**, 603—608 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **210**, 71 (1965).
971. *Ishiwatari N., Onishi H.*, Japan Analyst, **11**, 576—581 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **199**, 136 (1964).
972. *Иванкова А. И., Блюм И. А.*, Завод. лаб., **27**, 371—377 (1961).
973. *Иванов В. М.*, ЖАХ, **22**, 763—767 (1967).
974. *Иванчев Г. Г.*, Дитизон и его применение, ИЛ, М., 1961.
975. *Iwasaki I., Kishioka A., Yoshida Y.*, Japan Analyst, **10**, 479—482 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **189**, 363 (1962).
976. *Яцимирский К. Б., Васильев В. П.*, Константы нестойкости комплексных соединений, изд-во АН СССР, М., 1959.
977. *Jackson E.*, Analyst, 84, 106—110 (1959).
978. *Jackson H., Bailey R. E., Williams L. H.*, Metallurgia, **51**, 309 (1955).
979. *Jackwerth E.*, Arch. Pharm. (Berlin), **295**, 779 (1962).
980. *Jackwerth E., Schmidt W.*, Z. analyt. Chem., **225**, 352—362 (1967).
981. *Jacobs W. D.*, Analytic. Chem., **32**, 512, 513 (1960).
982. *Jacobs W. D.*, Analytic. Chem., **33**, 1279—1281 (1961).
983. *Jacobs W. D., Wheeler C. M., Waggoner W. H.*, Talanta, **9**, 243—248 (1962).
984. *Jacobs W. D., Yoe J. H.*, Talanta, **2**, 270—274 (1959).
985. *Jacobs W. D., Yoe J. H.*, Analytica chim. Acta, **20**, 332—339 (1959).
986. *Jacobs W. D., Yoe J. H.*, Analytica chim. Acta, **20**, 435—443 (1959).
987. *Jacobsen E., Selmer-Olsen A. R.*, Analytica chim. Acta, 25, 476—481 (1961).
988. *Jahr K. F., Fuchs J.*, Angew. Chem., 78, 725—760 (1966).
989. *Jain B. D., Kumar R.*, Proc. Indian. Acad. Sci., **59**, 185—189 (1964); ref. C. A., **61**, 3662h (1964).
990. *Jander G., Blasius E.*, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 5. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1965.
991. *Jangg G.* Z. analyt. Chem., **183**, 255—262 (1961).
992. *Jankovsky J.*, Chem. Listy, **51**, 373 (1957).
993. *Jankovsky J.*, Talanta, **2**, 29 (1959).
994. *Jankovsky J., Freiser H.*, Analytic. Chem., **33**, 776—781 (1961).
995. *Jankovsky J., Ksir O.*, Talanta, **5**, 238—249 (1960).
996. *Janota H. F., Ayres G. H.*, Analytic. Chem., **36**, 138—140 (1964).
997. *Janousek I.*, Collect. czechslov. chem. Commen., **27**, 2972—2975 (1962); ref. Z. analyt. Chem., 208, 147 (1965).
998. *Jantsch G., Hummer-Kroupa A., Gansinger I.*, Z. analyt. Chem., **128**, 451 (1948).
999. *Jasim F., Magee R. J., Wilson C. L.*, Mikrochim. Acta, 160—165 (1962).
1000. *Jean M.*, Chim. analytique, **31**, 271 (1949); ref. Z. analyt. Chem., **131**, 440 (1950).
1001. *Jean M.*, Analytica chim. Acta, **6**, 278—292 (1952).
1002. *Jean M.*, Analytica chim. Acta, **10**, 526—553 (1954).
1003. *Jean M.*, Analytica chim. Acta, **11**, 82, 83 (1954).
1004. *Jean M.*, Chim. analytique, **37**, 125—135, 163—172 (1955).
1005. *Jean M.*, Chim. analytique, **38**, 37—49 (1956).
1006. *Jean M.*, Chim. analytique, **44**, 195—207, 243—254 (1962).
1007. *Jeffery P. G.*, Analyst, **81**, 104—109 (1956).
1008. *Jeffreys C. E. P., Swift E. H.*, J. Amer. chem. Soc., **54**, 3219 (1932).
1009. *Jensen E.*, Analytica chim. Acta, **7**, 561—566 (1952).
1010. *Jensen K. J.*, Analytic. Chem., **37**, 1430—1432 (1965).
1011. *Jevins A., Luksa E., Bockans P., Z.* anal. Chim., **16**, 150—157 (1961).
1012. *Jilek A., Rysanek A.*, Collect czechoslov. chem. Commun., 5, 136 (1933).
1013. *Jilek A., Vicovsky V.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **4**, 1—7 (1932).
1014. *Jilek A., Vrestal J., Havir J.*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, 75, 447—452 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **154**, 364 (1957).
1015. *Jmai H.*, Japan Analyst, **11**, 806—811 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **201**, 440 (1964).
1016. *Job P.*, Ann. Chimie, Sér. 10, **9**, 113 (1928); Sér. 11, **6**, 96 (1936).
1017. *Jφrgensen C. K.*, Orbitals in Atoms amd Molekules, Academic Press Inc., London. New York, 1962.
1018. *Jφrgensen C. K.*, Acta chem. scand., **10**, 887—910 (1956).
1019. *Johnson A. R.*, J. chem. Educ., **42**, 439 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **228**, 370 (1967).
1020. *Johnson C. A., Leonard M. A.*, Analyst, **86**, 101 (1961).
1021. *Johnson E. A., Newman E. J.*, Analyst, **81**, 318 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **156**, 67 (1957).
1022. *Johnsen J. E., Lavine M. C., Rosenberg A. J.*, Analytic. Chem., **30**, 2055, 2056 (1958).

1023. *Johnson L. D., Ayres G. H.*, Analytic. Chem., **38**, 1218—1221 (1966).
1024. *Johnson W. C., Campbell M. H.*, Analytic. Chem., **37**, 1440, 1441 (1965).
1025. *Johnson W. C., Simmons M.*, Analyst, **71**, 554 (1946).
1026. *Jonassen H. B., Field J. E.*, J. Amer. chem. Soc., **79**, 1275 (1957).
1027. *Jonassen H. B., Kirsh W. B.*, J. Amer. chem. Soc., **79**, 1279 (1957).
1028. *Jones L. P., Hileman O. E., Gordon L.*, Talanta, **10**, 111—113 (1963).
1029. *Jones W. D., Yoe J. H.*, Analytica chim. Acta, **20**, 332—339 (1959).
1030. *Jungnickel H. E., Klinger W.*, Pharmazie, **18**, 353—355 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **204**, 45 (1964).
1031. *Jungnickel H. E., Klinger W.*, Z. analyt. Chem., **202**, 107—112 (1964).
1032. *Юрст И. М.*, Завод. лаб., **31**, 267 (1965).
1033. *Kaimal V. R. M., Shome S. C.*, Analytica chim. Acta, **27**, 298—300 (1962).
1034. *Kaimal V. R. M., Shome S. C.*, Analytica chim. Acta, **29**, 286—288 (1963).
1035. *Kaimal V. R. M., Shome S. C.*, Analytica chim. Acta, **31**, 268—271 (1964).
1036. *Kaiser H., Specker H.*, Z. analyt. Chem., **149**, 46 (1956).
1037. *Kall H. L., Gordon L.*, Analytic. Chem., **25**, 1256—1258 (1953).
1038. *Kallmann S.*, Analytic. Chem., **22**, 1519—1521 (1950).
1039. *Kammori O., Kubota K.*, Japan Analyst, **15**, 174—176 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **228**, 153 (1967).
1040. *Kammori O., Taguchi I., Komiya R.*, Japan Analyst, **14**, 106—111 (1965).
1041. *Kammori O., Taguchi I., Yoshikawa K.*, Japan Analyst, **15**, 458—466 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **229**, 75, 76 (1967).
1042. *Kammori O., Yoshikawa K.*, Japan Analyst, **14**, 111—115 (1965).
1043. *Kanner L. J., Salesin E. D., Gordon L.*, Talanta, **7**, 288—290 (1961).
1044. *Kanno T.*, Sci. Rep. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **11**, 145—151 (1959); ref. Z. analyt. Chem., **173**, 242 (1960).
1045. *Kanno T.*, Sci. Rep. Res. Inst., Tôhoku Univ., Ser. A, **12**, 175—181 (1960); ref. Z. analyt. Chem., **182**, 455 (1961).
1046. *Каранович Г. Г.*, ЖАХ, **11**, 400—416 (1956).
1047. *Каранович Г. Г., Ионова Л. А., Подольская В. Л.*, ЖАХ, **13**, 439—444 (1958).
1048. *Королев А. Н., Койчев М. К.*, Завод. лаб., **25**, 546 (1959).
1049. *Karr H. A.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **7**, 193 (1935).
1050. *Karve V. M.*, Indian J. Chem., **3**, 537, 538 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **228**, 125 (1967).
1051. *Кашковская Е. А., Мустафин И. С.*, Завод. лаб., **24**, 1189—1192 (1958).
1052. *Kassner J. L., Ozier M. A.*, Analytic. Chem., **23**, 1453 (1951).
1053. *Kassner J. L., Ting S. F., Grove E. L.*, Talanta, **7**, 269 (1961).
1054. *Kato T., Takei S., Okagami A.*, Japan Analyst, **5**, 689—695 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **159**, 59, 60 (1957).
1055. *Katyal M., Trikha K. G., Singh R.*, Z. analyt. Chem., **230**, 107—111 (1967).
1056. *Kauffmann G. B.*, Alfred Werner — Founder of Coordination Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966.
1057. *Kawahata M., Mochizuki H., Misaki T.*, Japan Analyst, **10**, 15—18 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **188**, 133 (1962).
1058. *Kawahata M., Mochizuki H., Misaki T.*, Japan Analyst, **11**, 819—822 (1962); ref. C. A., **57**, 11846 (1962).
1059. *Kawahata M., Mochizuki H., Misaki T.*, Japan Analyst, **11**, 1020—1024 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **201**, 452 (1964).
1060. *Kawase A.*, Japan Analyst, **12**, 714—719 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **210**, 145 (1965).
1061. *Kawase A.*, Japan Analyst, **12**, 817—821 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **217**, 54 (1966).
1062. *Kawase A.*, Japan Analyst, **12**, 904—910 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **215**, 449 (1966).
1063. *Kawase A.*, Talanta, **12**, 195—210 (1865).
1064. *Казаринова Н. Ф., Васильева Н. Л.*, ЖАХ, **13**, 677—681 (1958).
1065. *Keil R.*, Z. analyt. Chem., **229**, 117, 118 (1967).
1066. *Kekedy L., Balogh G.*, Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. Chem., **7**, 131—138 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **206**, 220 (1964).
1067. *Kelleker W. J., Johnson M. J.*, Analytic. Chem., **33**, 1429—1432 (1961).
1068. *Kember N. F., Wells R. A.*, Analyst, **80**, 735—751 (1955).
1069. *Kemula W., Rosolowski S.*, Bull. Acad. polon. Sci., **7**, 351—353 (1959).
1070. *Kenyon O. A., Oplinger G.*, Analytic. Chem., **27**, 1125—1128 (1955).
1071. *Kertes A. S., Beck A.*, J. chem. Soc. (London), **1961**, 1926.
1072. *Khalifa H.*, Z. analyt. Chem., **159**, 410 (1957).
1073. *Khalifa H., Bishara S. W.*, Z. analyt. Chem., **184**, 11—17 (1961).
1074. *Khalifa H., Farag A.*, Analytica chim. Acta, **17**, 423—437 (1957).
1075. *Khalifa H., Khater M. M.*, Z. analyt. Chem., **191**, 339 (1962).
1076. *Khopkar S. M., De A. K.*, Analytica chim. Acta, **22**, 223—228 (1960).

1077. *Kiba T., Ura M.,* J. chem. Soc. Japan, **76**, 520—524 (1955); ref. Chem. Zbl., **1959**, 6582.
1078. *Kidson E. B., Askew H. O., Dixon J. K.,* New Zealand J. Sci. Technol., **18**, 601—607 (1936); ref. Chem. Zbl., **1937 I**, 3994.
1079. *Kimura K., Asada M.,* Bull. chem. Soc., Japan, **29**, 812—815 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **157**, 362 (1957).
1080. *Kimura K., Sano H.,* Bull. chem. Soc. Japan, **30**, 80—83 (1957); ref. Z. analyt. Chem., **159**, 63 (1957).
1081. *Kimura K., Saito K., Asada M.,* Bull. chem. Soc. Japan, **29**, 635—640 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **157**, 361 (1957).
1082. *Kingdon F., Mellon M. G.,* Analytic. Chem., **28**, 860—864 (1956).
1083. *Kinnunen J., Merikanto B.,* Chemist-Analyst, **44**, 11 (1955).
1084. *Kinnunen J., Merikanto B.,* Chemist-Analyst, **45**, 103—105 (1956).
1085. *Kinnunen J., Merikanto B.,* Chemist-Analyst, **47**, 11 (1958).
1086. *Kinnunen J., Wennerstrand B.,* Chemist-Analyst, **42**, 80 (1953).
1087. *Kinnunen J., Wennerstrand B.,* Chemist-Analyst, **45**, 109 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **158**, 57 (1957).
1088. *Kinnunen J., Wennerstrand B.,* Chemist-Analyst, **46**, 92 (1957).
1089. *Kinnunen J., Wennerstrand B.,* Chemist-Analyst, **46**, 34 (1957).
1090. *Kirchhoff S., Jagusch K.-H.,* Z. analyt. Chem., **199**, 197—201 (1964).
1091. *Kirkbright G. F., West T. S., Woodward C.,* Talanta, **13**, 1645—1647 (1966).
1092. *Kirkbright G. F., Yoe J. H.,* Talanta, **11**, 415—422 (1964).
1093. *Kirby K. W., Crawley R. H. A.,* Analytica chim. Acta, **19**, 363—368 (1958).
1094. *Киш П. П., Орлевская С. Т.,* ЖАХ, **17**, 1057—1062 (1962).
1095. *Киш П. П., Головей М. И.,* ЖАХ, **20**, 794—799 (1965).
1096. *Kishi K., Ikeda S., Hirota K.,* J. Phys. Chem., **71**, 4384—4389 (1967).
1097. *Kitson R. E., Mellon M. G.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **16**, 379—383 (1944).
1098. *Klein A. K.,* J. Assoc. off. agric. Chemists, **35**, 537—542 (1952).
1099. *Klein D.,* Bull. Chim. France NC, **29**, 195, 198 (1878); ref. Chem. Zbl., **1878**, 291, 387.
1100. *Klein P., Skrivanek V.,* Chem. Prumysl, **12**, 359 (1962).
1101. *Klein A. K., Vorhes F. A.,* J. Assoc. off. agric. Chemists, **22**, 121—130 (1939); ref. C. A., **33**, 3009 (1939).
1102. *Kleiner K. E., Klibus A. K.,* Ž. obščej Chim., 28, 2013—2020 (1958).
1103. *Klingenberg J. J., Vlannes P. N., Mendel M. G.,* Analytic. Chem., **26**, 754—756 (1954).
1104. *Klingenberg J. J., Papucci R. A.,* Analytic. Chem., **24**, 1861, 1862 (1952).
1105. *Klinger P.,* Arch. Eisenhüttenwes., **13**, 21 (1939).
1106. *Klinger P., Schliessmann O.,* Arch. Eisenhüttenwes., 7, 113—115 (1933).
1107. *Клитина В. И., Судаков Ф. П., Алимарин И. П.,* ЖАХ, **20**, 1145—1152 (1965).
1108. *van Klooster H. S.,* J. Amer. chem. Soc., **43**, 746—749 (1921).
1109. *Klopman G.,* J. Chem. Phys., **43**, 124 (1965).
1110. *Kluchesky E. F., Longley B. J., Kozelka F. L.,* J. Pharmacol. exp. Therapeut., **74**, 395—400 (1942).
1111. *Клыгин А. Е., Коляда Н. С.,* Завод. лаб., **27**, 23 (1961).
1112. *Knapper J. S., Craig K. A., Chandlee G. C.,* J. Amer. chem. Soc., **55**, 3945—3947 (1933).
1113. *Knight S. B., Parks R. L., Leidt S. C., Parks K. L.,* Analytic. Chem., **29**, 571—574 (1957).
1114. *Knizek M., Galik A.,* Z. analyt. Chem., **213**, 254—259 (1965).
1114a. *Knoeck J., Taylor J. K.,* Analytic. Chem., **41**, 1730 (1969).
1115. *Knowles H. B.,* J. Res. nat. Bur. Standards, **9**, 1—7 (1932).
1116. *Koch O. G., Koch-Dedic G. A.,* Handbuch der Spurenanalyse, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York, 1964.
1117. *Kocher J.,* Chim. analytique, **44**, 161—165 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **202**, 461 (1964).
1118. *Kodama K.,* Methods of Quantitative Inogranic Analysis, Interscience Publishers Inc., New York, London, 1963.
1119. *Körbl I.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **22**, 1789 (1957).
1120. *Körbl I., Přibil R.,* Chemist-Analyst, **45**, 102 (1956).
1121. *Körbl I., Přibil R.,* Chemist-Analyst, **46**, 28 (1957).
1122. *Körbl I., Přibil R.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **23**, 1213 (1958).
1123. *Körbl I., Přibil R.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **23**, 873 (1958).
1124. *Körbl I., Přibil R., Emr A.,* Chem. Listy, **50**, 1440 (1956).
1125. *Körbl I., Přibil R., Emr A.,* Chem. Listy, **50**, 1440 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **156**, 292 (1957).
1126. *Körbl I., Přibil R., Emr A.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., 22, 961 (157).
1127. *Körbl I., Vydra F.,* Chem. Listy, **51**, 1457 (1957).

1128. *Körbl I., Vydra F., Přibil R.,* Talanta, **1**, 38, 281 (1958).
1129. *Kolb A., Ahrle H.,* Angew. Chem., **18**, 92, 93 (1905).
1130. *Kolthoff I. M.,* Chem. Weekblad, **24**, 254 (127).
1131. *Kolthoff I. M.,* Mikrochemie, 8, 176 (1930).
1132. *Komatsu S., Ishizaki J.,* J. chem. Soc. Japan, **81**, 1623 (1960).
1133. *Komatsu S., Kamiyama S.,* J. chem. Soc. Japan, **81**, 1094—1097 (1960); ref. C. A., **55**, 19608 (1961).
1134. *Komatsu S., Onishi K.,* J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **76**, 544—547 (1955); ref. C. A., **50**, 11166 (1956).
1135. *Komatsu S., Taki K.,* J. chem. Soc., Japan, **80**, 397, 398 (1959); ref. C. A., **54**, 13974 (1960).
1136. *Konecny C.,* Analytica chim. Acta, **29**, 423—433 (1963).
1137. *Кононенко Л. И., Лауэр Р. С., Полуэктов Н. С.,* РЖХ, **1960**, 47061.
1138. *Кононенко Л. И., Полуэктов Н. С.,* ЖАХ, **15**, 61—68 (1960).
1139. *Кононенко Л. И., Полуэктов Н. С., Никонова М. П.,* Завод. лаб., **30**, 779 (1964).
1140. *Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Кунцин С. Д.,* ЖАХ, **15**, 36—42 (1960).
1141. *Korkisch J.,* Mikrochim. Acta, 564—570 (1961).
1142. *Korkisch J., Antal P.,* Z. analyt. Chem., **171**, 22—27 (1959).
1143. *Korkisch J., Antal P.,* Z. analyt. Chem., **173**, 126—138 (1960).
1144. *Korkisch H.,* Mikrochim. Acta, 816—872 (1964).
1145. *Korkisch H.,* Mikrochim. Acta, 905—942 (1964).
1146. *Korkisch H., Hazan I.,* Talanta, **11**, 523—530 (1964).
1147. *Kortüm G., Finckh B.,* Z. physik. Chem. (B), **52**, 263 (1942).
1148. *Kortüm G.,* Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
1149. *Кошкин Н. В., Шрейнер Н. М.,* ЖАХ, **18**, 757—760 (1963).
1150. *Koster G., Schmuckler G.,* Analytica chim. Acta, **38**, 179—184 (1967).
1151. *Kovacs E., Guyer H.,* Chemia, **13**, 164, 165 (1959); ref. Z. analyt. Chem., **174**, 436 (1960).
1152. *Kovacs E., Guyer H.,* Z. analyt. Chem., **186**, 267—288 (1962).
1153. *Kovacs E., Guyer H.,* Z. analyt. Chem., **187**, 188—192 (1962).
1154. *Kovacs E., Guyer H.,* Z. analyt. Chem., **208**, 255—262 (1965).
1154a. *Kovacs E., Guyer H., Lüscher W.,* Z. analyt. Chem., **208**, 321—328 (1965).
1155. *Kovařik M., Viňš V.,* Z. analyt. Chem., **147**, 401—403 (1955).
1156. *Kozelka F. L., Kluchesky E. F.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **13**, 492—494 (1941).
1157. *Kozelka F. L.,* Analytic. Chem., **19**, 494—496 (1947).
1158. *Kralovsky J., Jenik J.,* Mikrochim. Acta, 34—37 (1966).
1159. *Kraus K. A., Nelson F.,* Proc. Internat. Conference Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 7, 113, 131 United Nations, New York, 1956.
1160. *Kraus K. A., Nelson F.,* Anion Exchange Studies of Metal Complexes, in *Hamer W. J.,* "The Structure of Electrolytic Solutions", J. Wiley & Sons Inc., New York, 1959.
1161. *Kraus K. A., Nelson F., Smith C. W.,* J. phys. Chem., 58, 11 (1954).
1162. *Krauze A.,* Chem. analit. (Warschau), 6, 711—714 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **195**, 440 (1963).
1163. *Kress K. E.,* Analytic. Chem., **30**, 432—440 (1958).
1164. *Krishen A., Freiser H.,* Analytic. Chem., **31**, 923 (1959).
1165. *Krishna Rao B. S., Hileman O. E.,* jr., Talanta, **14**, 299—304 (1967).
1166. *Kröller E.,* Z. Lebensm. Untersuch.-Forsch., **125**, 401—405 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **227**, 320 (1967).
1167. *Kröller E.,* Z. analyt. Chem., **226**, 199—201 (1967).
1168. *Krumholz P., Krumholz E.,* Mikrochimie, **19**, 47 (1935).
1168a. *Kubina H., Plichta J.,* Z. analyt. Chem., **72**, 11—14 (1927).
1169. *Kuchen W., Metten J.,* Angew. Chem., **72**, 584 (1960).
1170. *Kudo I.,* Japan Analyst, 5, 556—559 (1956).
1171. *Kuehn P. R., Howard O. H., Weber C. W.,* Analytic. Chem., **33**, 740—744 (1961).
1172. *Kühn G., Hering R.,* Z. Chem., 5, 316 (1965).
1173. *Kühn G., Hering R.,* Z. Chem., 5, 317 (1965).
1174. *Kühn G., Hoyer E.,* J. prakt. Chem., **35**, 197 (1967).
1175. *Kühn G., Hoyer E.,* Z. analyt. Chem., 228, 166 (1967).
1176. *Kühn G., Hoyer E.,* Z. Chem., 7, 160 (1967).
1177. *Kuemmel D. F., Mellon M. G.,* Analytic. Chem., **29**, 378 (1957).
1178. *Kumins Ch. A.,* Analytic. Chem., **19**, 376, 377 (1947).
1179. *Kumin R.,* Internat. Chem. Congr., New York, 1951; ref. Angew. Chem., **64**, 340 (1952).
1180. *Kumin R.,* Ion Exchange Resins, 2. Aufl., J. Wiley & Sons Inc., New York, 1958.
1181. *Kumin R.,* Chemie-Ing.-Techn., 461—467 (1962).
1182. *Kunstmann F. H., Müller E. F. E.,* Analyst, **84**, 324, 325 (1959).
1183. *Kuras M.,* Chem. Obzor, **14**, 145—148 (1939); ref. Chem. Zbl., **1939 II**, 3605.

1184. *Kuras M.*, Mikrochim. Acta, **32**, 192—194 (1944).
1185. *Kuras M.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **12**, 198—203 (1947).
1186. *Kurmaiah N., Satanarayana D., Pandu Ranga Rao V.*, Analytica chim. Acta, **35**, 484—490 (1966).
1187. *Kurmaiah N., Satanarayana D., Pandu Ranga Rao V.*, Talanta, **14**, 495—503 (1967).
1188. *Кутейников А. Ф.*, Завод. лаб., **24**, 1050—1052 (1958).
1189. *Кутейников А. Ф., Ланской Г. А.*, ЖАХ, **14**, 686—690 (1959).
1190. *Кутейников А. Ф., Ланской Г. А.*, Z. analyt. Chem., **177**, 280 (1960).
1191. *Кузнецов В. И., Банковский Ю. А., Невиньш А. Ф.*, ЖАХ, **13**, 267—273 (1958).
1192. *Кузнецов В. И., Буданова Л. М., Матросова Т. М.*, Завод. лаб., **22**, 406—412 (1956).
1193. *Кузнецов В. И., Большова Л. И., Фань Минь*, ЖАХ, **18**, 160—165 (1963).
1194. *Кузнецов В. И., Каранович Г. Г., Драпкина Д. А.*, Завод. лаб., **16**, 787—792 (1950).
1195. *Кузнецов В. И., Никольская И. В.*, Завод. лаб. **26**, 266—269 (1960); ref. Z. analyt. Chem., **187**, 140 (1962).
1196. *Кузнецов В. И., Обожин В. Н., Пальшин Е. В.*, ЖАХ, **10**, 32—37 (1955).
1197. *Kyrs M., Caletka R.*, Talanta, **10**, 1115 (1963).
1198. *Lacroix S.*, Analytica chim. Acta, **1**, 260 (1947).
1199. *Lacroix S., Labalade M. M.*, Analytica chim. Acta, **4**, 68—90 (1950).
1200. *Lacoste R. J., Earing M. H., Wiberley St. E.*, Analytic. Chem., **23**, 871—874 (1951).
1201. *Laird F. W., Smith A.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **10**, 576—578 (1938).
1202. *Laitinen H. A., Kivalo P.*, Analytic. Chem., **24**, 1467—1471 (1952).
1203. *Lal-Seth R., Dey A. K.*, Z. anorg. allg. Chem., **321**, 278—283 (1963).
1204. *Laug E. P.*, Analytic. Chem., **21**, 188, 189 (1949).
1205. *Langer H. G., Bogucki R. F.*, J. chem. Soc. (London), **1962**, 375.
1206. *Langmyhr F. J., Hongslo T.*, Analytica chim. Acta, **22**, 301—305 (1960).
1207. *La Para N.*, Unveröff; Lehigh Univ. 1959; *Hercules D. M.*, Talanta, **8**, 485—491 (1961).
1208. *Lassner E., Scharf R.*, Z. analyt. Chem., **167**, 114 (1959).
1209. *Lassner E., Scharf R.*, Z. analyt. Chem., **168**, 429 (1959).
1210. *Lassner E., Scharf R.*, Z. analyt. Chem., **183**, 187 (1961).
1211. *Lassner E., Scharf E.*, Planseeberichte, **9**, 51 (1961).
1212. *Laszlovsky J.*, Magyar Kémiai Folyóirat, **60**, 209 (1954).
1213. *Laug E. P., Nelson K. W.*, J. Assoc. off. agric. Chemists, **25**, 399—402 (1942).
1214. *Lebed N. B., Pantaler R. P.*, Ž. anal. Chim., **20**, 59—61 (1965).
1215. *Leddicotte G. W., Moore F. L.*, J. Amer. chem. Soc., **74**, 1618 (1952).
1216. *Leonhard M. A., West T. S.*, J. chem. Soc. (London), **1960**, 4477.
1217. *Leontovitch N.*, Chim. analytique, **43**, 391—397 (1961).
1218. *Leussing D. L., Kolthoff I. M.*, J. Amer. chem. Soc., **75**, 3904—3911 (1953).
1218a. *Leutwein F.*, Zbl. Mineral, Geol. Palaonol., **1940A**, 129.
1219. *Lewandowski A., Szczepaniak W.*, Z. analyt. Chem., **202**, 321—323 (1964).
1220. *Lewandowski A., Szczepaniak W.*, Chem. analit. (Warschau), **10**, 961—964 (1965).
1221. *Lewis S.*, Valence and Structure of Atoms and Molecules, The Chemical Catalog Company Inc., New York, 1923.
1222. *Lewis L. L., Melnick L. M.*, Analytic. Chem., **32**, 39 (1960).
1223. Современная химия координационных соединений, под ред. Льюиса Дж., Уилкинса Р., ИЛ, М., 1963.
1224. *Ley H.*, Z. Elektrochem., **10**, 954—956 (1904).
1225. *Ley H., Winkler H.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **42**, 3894 (1909).
1226. *Lieser K. H., Schroeder H.*, Z. analyt. Chem., **174**, 174—179 (1960).
1227. *Ligett W. B., Biefeld L. P.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **13**, 813—815 (1941).
1228. *Lindstrom F., Diehl H.*, Analytic. Chem., **32**, 1123 (1960).
1229. *Lisicki N. M., Boltz D. F.*, Analytic. Chem., **27**, 1722—1724 (1955).
1230. *Lister B. A. J.*, J. chem. Soc. (London), **1951**, 3123—3128.
1231. *Lothe J. J.*, Analytic. Chem., **28**, 949—953 (1956).
1232. *Lott P. F., Cheng K. L., Kwan B. C. H.*, Analytic. Chem., **32**, 1702—1704 (1960).
1233. *Lott P. F., Cukor P., Moriber G., Solga J.*, Analytic. Chem., **35**, 1159—1163 (1963).
1234. *Lott P. F., Vitek R. K.*, Analytic. Chem., **32**, 391—393 (1960).
1235. *Lounamaa K.*, Z. analyt. Chem., **146**, 422—429 (1955).
1236. *Lounamaa K.*, Z. analyt. Chem., **147**, 196—198 (1955).
1237. *Lowen J., Carney A. L.*, Analytic. Chem., **27**, 1965 (1955).
1238. *Ming-Lien Lu, Ta-Chun Liu, I-I Yen, Wei'kanking*, Acta chim. sinica, **25**, 353—359 (1959); ref. Z. analyt. Chem., **176**, 370 (1960).
1239. *Lueck C. H., Boltz D. F.*, Analytic. Chem., **28**, 1168—1171 (1956).
1240. *Lueck C. H., Boltz D. F.*, Analytic. Chem., **30**, 183—185 (1958).
1241. *Лукьянов В. Ф., Седина Л. И.*, ЖАХ, **15**, 595 (1960).
1242. *Luke C. L.*, Analytic. Chem., **24**, 1122—1126 (1952).
1243. *Luke C. L.*, Analytic. Chem., **25**, 674 (1953).
1244. *Luke C. L.*, Analytic. Chem., **28**, 1276—1279 (1956).

1245. *Luke C. L.*, Analytic. Chem., **31**, 572—574 (1959).
1246. *Luke C. L.*, Analytic. Chem., **31**, 904—906 (1959).
1247. *Luke C. L.*, Analytic. Chem., **32**, 836, 837 (1960).
1248. *Luke C. L., Campbell M. E.*, Analytic. Chem., **24**, 1056, 1057 (1952).
1249. *Luke C. L., Campbell M. E.*, Analytic. Chem., **25**, 1444 (1953).
1250. *Luke C. L., Campbell M. E.*, Analytic. Chem., **25**, 1588—1593 (1953).
1251. *Luke C. L., Campbell M. E.*, Analytic. Chem., **26**, 1778—1780 (1954).
1252. *Luke C. L., Campbell M. E.*, Analytic. Chem., **28**, 1273—1276 (1956).
1253. *Luke C. L., Campbell M. E.*, Analytic. Chem., **28**, 1340 (1956).
1254. *Лукин А. М., Божевольнов Е. А.*, ЖАХ, **15**, 43—48 (1960).
1255. *Лукин А. М., Смирнова К. А., Заварихина Г. Б.*, ЖАХ, **18**, 444—449 (1963).
1256. *Лукин А. М., Заварихина Г. Б., Сусев Н. С.*, пат. СССР, 110966; ref. C. A., **52**, 13 546g (1958).
1257. *Лукин А. М., Заварихина Г. Б.*, ЖАХ, **11**, 393—399 (1956).
1258. *Лукин А. М., Заварихина Г. Б.*, ЖАХ, **13**, 66—71 (1958).
1259. *Лукьянов В. Ф., Князева Е. М.*, ЖАХ, **16**, 248, 249 (1961).
1260. *Lundell G. F. F., Knowles H. B.*, Ind. Engng. Chem., **12**, 344 (1920).
1261. *Lundell G. F. F., Knowles H. B.*, Ind. Engng. Chem., **18**, 60 (1926).
1262. *Lundquist R., Markle G. E., Boltz D. F.*, Analytic. Chem., 27, 1731—1733 (1955).
1263. *Luzzati P. V.*, Acta crystallogr., 4, 193—200 (1951).
1264. *Lydersen D., Giems O.*, Z. analyt. Chem., **138**, 249 (1953).
1265. *Lyle S. I., Maghzian R.*, Talanta, **14**, 1021—1028 (1967).
1266. *Lyle S. I., Rahman M. M.*, Talanta, **10**, 1177 (1963).
1267. *Lyle S. I., Rahman M. M.*, Talanta, **10**, 1183 (1963).
1268. *Lyons E.*, Analytic. Chem., **27**, 1813 (1955).
1269. *Mabuchi H., Nakahara H.*, Bull. chem. Soc., Japan, **36**, 151—155 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **204**, 204 (1964).
1270. *Mack N. von, Hecht F.*, Mikrochim. Acta, **2**, 227—241 (1937); ref. Chem. Zbl., **1938I**, 2922.
1271. *Macdonald J.*, Analytica chim. Acta, 28, 264—270 (1963).
1272. *Macnevin W. M., Macbride H. D., Hakkila E. A.*, Chem. and Ind., 104 (1958).
1273. *Macnevin W. M., Kriege O. H.*, Analytic. Chem., **28**, 16—18 (1956).
1274. *Madera J.*, Analytic. Chem., **27**, 2003, 2004 (1955).
1275. *Maeck W. J., Kussy M. E., Rein J. E.*, Analytic. Chem., **33**, 237, 238 (1961).
1276. *Maekawa S., Yoneyama Y., Fujimor E.*, Japan Analyst, **10**, 1335 (1961).
1277. *Magnusson L. B., Anderson M. L.*, J. Amer. chem. Soc., **76**, 6207 (1954).
1278. *Mahr C., Ohle H.*, Z. analyt. Chem., **109**, 1—5 (1937).
1279. *Majumdar A. K.*, Analyst, 68, 242—244 (1943); J. Indian chem. Soc., **21**, 24—26 (1944).
1280. *Majumdar A. K.*, J. Indian chem. Soc., **21**, 119—124 (1944).
1281. *Majumdar A. K.*, J. Indian chem. Soc., **21**, 187—190 (1944).
1282. *Majumdar A. K.*, J. Indian chem. Soc., **22**, 313—316 (1945).
1283. *Majumdar A. K., Bag S. P.*, Z. analyt. Chem., **185**, 439—445 (1962).
1284. *Majumdar A. K., Chatterjee A. B.*, Talanta, **13**, 821—828 (1966).
1285. *Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.*, Z. analyt. Chem., **154**, 262 (1957).
1286. *Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.*, Analytica chim. Acta, **19**, 373—376 (1958).
1287. *Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.*, Analytica chim. Acta, **19**, 482—487 (1958).
1288. *Majumdar A. K., Mukherjee A. K.*, Naturwiss, **45**, 239, 240 (1958).
1289. *Majumdar A. K., Mukherjee A. K.*, Analytica chim. Acta, **19**, 23—26 (1958).
1290. *Majumdar A. K., Mukherjee A. K.*, Analytica chim. Acta, **21**, 245—247 (1959).
1291. *Majumdar A. K., Mukherjee A. K.*, Analytica chim. Acta, **21**, 330—333 (1959).
1292. *Majumdar A. K., Mukherjee A. K.*, Analytica chim. Acta, **22**, 514—519 (1960).
1293. *Majumdar A. K., Mukherjee A. K.*, Analytica chim. Acta, **23**, 246, 247 (1960).
1294. *Majumdar A. K., Pal B. K.*, Z. analyt. Chem., **184**, 115—118 (1961).
1295. *Majumdar A. K., Ray Chowdhury J. B.*, Analytica chim. Acta, **15**, 105—108 (1956).
1296. *Majumdar A. K., Ray Chowdhury J. B.*, Analytica chim. Acta, **19**, 18—22 (1958).
1297. *Majumdar A. K., Savariar C. P.*, Naturwiss, **45**, 84 (1958).
1298. *Majumdar A. K., Savariar C. P.*, Analytica chim. Acta, **21**, 47—52 (1959).
1299. *Majumdar A. K., Savariar C. P.*, Analytica chim. Acta, **21**, 146—150 (1959).
1300. *Majumdar A. K., Savariar C. P.*, Analytica chim. Acta, **21**, 584—587 (1959).
1301. *Majumdar A. K., Savariar C. P.*, Z. analyt. Chem., **178**, 352—356 (1961).
1302. *Majumdar A. K., Savariar C. P.*, Analytica chim. Acta, **22**, 158—162 (1960).
1303. *Majumdar A. K., Sen B.*, Analytica chim. Acta, 8, 369—377, 384—387 (1953).
1304. *Majumdar A. K., Sen Gupta J. G.*, Z. analyt. Chem., **162**, 262—265 (1958).
1305. *Majumdar A. K., Sen Gupta J. G.*, Analytica chim. Acta, **20**, 532—539 (1959).
1306. *Majumdar A. K., Sen Gupta J. G.*, Analytica chim. Acta, **22**, 306—310 (1960).
1307. *Majumdar A. K., Sen Gupta J. G.*, Z. analyt. Chem., **177**, 265—269 (1960).
1308. *Majumdar A. K., Sen Gupta J. G.*, Z. analyt. Chem., **178**, 401 (1961).
1309. *Majumdar A. K., Singh B. R.*, Z. analyt. Chem., **155**, 86—90 (1957).
1310. *Majumdar A. K., De A. V.*, Analytic. Chem., **32**, 1337—1339 (1960).

1311. *Malaprade L.*, in "Nouveau Traité de Chemie Minérale", t. XIV, Masson et Cie., Paris, 1959.
1312. *Malat M.*, Naturwiss., 48, 569 (1961).
1313. *Malat M.*, Z. analyt. Chem., **186**, 418—423 (1962).
1314. *Malat M.*, Z. analyt. Chem., **187**, 404 (1962).
1315. *Malat M.*, Z. analyt. Chem., **201**, 262—267 (1964).
1316. *Malat M., Hrachovcova M.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **29**, 1503—1505 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **211**, 133 (1965).
1317. *Malat M., Hrachovcova M.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **29**, 2484—2489 (1964).
1318. *Malat M., Suk V.*, Chemist-Analyst, **45**, 30 (1956).
1319. *Malat M., Suk V., Ryba O.*, Chem. Listy, **48**, 203 (1954); ref. Z. analyt. Chem., **144**, 40 (1955).
1320. *Malat M., Tenorova M.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **24**, 632 (1959).
1321. *Malik A. U.*, Indian J. Chem., **3**, 446—448 (1965).
1322. *Malinek M.*, Chem. Listy, **48**, 38—40 (1954); ref. C. A., **48**, 5722 (1954).
1323. *Malinek M., Rehak B.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **21**, 777 (1956).
1324. *Malinek M., Rehak B.*, Chem. Listy, **50**, 157—159 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **154**, 272 (1957).
1325. *Malissa H., Gomiscek S.*, Z. analyt. Chem., **169**, 402—404 (1959).
1326. *Malissa H., Miller F. F.*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **40**, 63—75 (1953).
1327. *Малюга Л. П.*, ЖАХ, **1**, 176—185 (1946).
1328. *Малютина М., Трамм Р. С., Певзнер К. С.*, Завод. лаб., **31**, 1054—1057.
1329. *Малов С. И., Елисеев А. А.*, Завод. лаб., **7**, 145—148 (1938).
1330. *Mannelli G.*, Atti X° congr. intern. chim., Roma, **2**, 718—725 (1938); ref. Chem. Zbl., **1941 I**, 2691.
1331. *Manning D. L., Menis O.*, Analytic. Chem., **34**, 94 (1962).
1332. *Manns T. L., Regchowsky M. U., Certa A. I.*, Analytic. Chem., **24**, 908 (1952).
1333. *Marcantonatos M., Marcantonatos A., Monnier D.*, Helv. chim. Acta, **48**, 194—201 (1965).
1334. *Marcantonatos M., Monnier D., Daniel J.*, Analytica chim. Acta, **35**, 309—312 (1966).
1335. *Marcantonatos M., Monnier D., Marcantonatos A.*, Helv. chim. Acta, **35**, 313—316 (1964).
1336. *Marcantonatos M., Monnier D., Marcantonatos A.*, Helv. chim. Acta, **47**, 705—710 (1964).
1337. *Machart H.*, Analytica chim. Acta, **30**, 11—17 (1964).
1338. *Machart H., Hecht F.*, Mikrochim. Acta, 1152 (1962).
1339. *Marczenko Z., Krasiejko*, Chem. analit (Warschau), **9**, 291—296 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **208**, 371 (1965).
1340. *Marec D. J., Salesin E. D., Gordon L.*, Talanta, 8, 293—295 (1961).
1341. *Margerum D. W., Banks C. V.*, Analytic. Chem., **26**, 200—202 (1954).
1342. *Marhoe M.*, Z. analyt. Chem., **231**, 265 (1967).
1343. *Marsson V., Haase L. W.*, Chemiker-Ztg., **52**, 993—995 (1928).
1344. *Marston H. R., Dewey D. W.*, Austr. J. exp. Biol. med. Sci., **18**, 343—352 (1940); ref. C. A., 35, 3557 (1941).
1345. *Martell A. E., Calvin M.*, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, Inc., New York, 1952; deutsche Ausgabe: Die Chemie der Metallchelatverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim, 1958.
1346. *Martell A. E.*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **75**, 781—786 (1956).
1347. *Martell A. E.*, Experientia (Basel), Suppl., **9**, 52—64 (1964).
1348. *Martinek J., Hovorka V.*, Chem. Listy, **50**, 1450—1455 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **156**, 306 (1957).
1349. *Martinet B.*, Chim. analytique, **44**, 64—66 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **194**, 143 (1963).
1350. *Martini A.*, Mikrochemie, 8, 144 (1930).
1351. *Matsumae T.*, Japan Analyst, 8, 167—170 (1959); ref. Z. analyt. Chem., **172**, 287 (1960).
1352. *May I., Hoffmann J. I.*, J. Washington Acad. Sci., **38**, 329 (1948).
1353. *May R., Grimaldi F. S.*, Analytic. Chem., **33**, 1251—1253 (1961).
1354. *Mayer A., Bradshaw G.*, Analyst, **77**, 476—483 (1952).
1355. *Mayer F. X., Schweda P.*, Mikrochim. Acta, 485—511 (1956).
1356. *Mayr C.*, Z. analyt. Chem., **98**, 402—408 (1934).
1357. *Mayr C.*, Z. analyt. Chem., **117**, 334 (1939).
1358. *Mayr C., Feigl F.*, Z. analyt. Chem., **90**, 15—19 (1932).
1359. *McCord W. M., Zemp J. W.*, Analytic. Chem., **27**, 1171, 1172 (1955).
1360. *McCoy H. N., Ross W. H.*, J. Amer. chem. Soc., **29**, 1709 (1907).
1361. *McCloskey J. P.*, Microchem. J., **12**, 32 (1967).
1362. *McDowell B. L., Meyer A. S., Feathers R. E., White J. C.*, Analytic. Chem., **31**, 931—934 (1959).

1363. *McHenry R. E., Posey J. C.,* Ind. Engng. Chem., **53**, 647 (1961).
1364. *McKaveny J. P., Freiser H.,* Analytic. Chem., **29**, 290—292 (1957).
1365. *McKaveny J. P., Freiser H.,* Analytic. Chem., **30**, 1965—1968 (1958).
1366. *McNaught K. J.,* Analyst, **67**, 97, 98 (1942).
1367. *McNaught K. J.,* New Zealand J. Sci. Technol., Sect. A, **30**, 109 (1949); ref. Z. analyt. Chem., **139**, 131 (1953).
1368. *McNulty J. S., Center E. J., MacIntosh R. M.,* Analytic. Chem., **23**, 123—125 (1951).
1369. *McNulty B. J., Hunter G. J., Barrett D. C.,* Analytica chim. Acta **14**, 368—380 (1956).
1370. *McNulty B. J., Woollard L. D.,* Analytica chim. Acta, **13**, 64—71 (1955).
1371. *McNulty B. J., Woollard L. D.,* Analytica chim. Acta, **14**, 452—456 (1956).
1372. *Medlin W. L.,* Analytic. Chem., **32**, 632—634 (1960).
1373. *Meehan E. J.,* Optical Methods of Analysis, Interscience Publishers, Inc., New York, London, Sydney, 1964.
1374. *Megrecian St.,* Analytic. Chem., **26**, 1161—1166 (1954).
1375. *Mehlig J. P., Hulett H. R.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **14**, 869—871 (1942).
1376. *Mehlig J. P., Robertson D. M.,* Chemist-Analyst, **43**, 32, 33 (1954); ref. Z. analyt. Chem., **145**, 310 (1955).
1377. *Meloan C. E., Holkeboer P., Brandt W. W.,* Analytic. Chem., **32**, 791—793 (1960).
1377a. *Meloche V. W., Martin R. L., Webb W. H.,* Analytic. Chem., **29**, 527 (1957).
1377б. *Meloche V. W., Martin R. L.,* Analytic. Chem., **28**, 1671—1673 (1956).
1378. *Mendelowitz A.,* Analytica chim. Acta, **14**, 235—242 (1956).
1379. *Menis O., Manning D. L., Goldstein G.,* Analytic. Chem., **29**, 1426—1430 (1957).
1380. *Menis O., Powell R. H.,* Analytic. Chem., **34**, 167 (1962).
1381. *Menis O., Rains T. C.,* Analytic. Chem., **27**, 1932—1934 (1955).
1382. *Меньковский М. А., Александрова А. Н.,* Завод. лаб., **25**, 161 (1959).
1383. *Menon V. P. M., Das M. S.,* Analyst, **83**, 434 (1958).
1384. Merck AG, Darmstadt: Organische Reagenzien für die anorganische Analyse, Verlag Chemie, Weinheim, 1966.
1385. Merck AG, Darmstadt: Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, 1966.
1386. *Merriam C. N., jr., Thomas H. C.,* J. Chem. Phys., **24**, 993 (1956).
1387. *Merrill J. R., Honda M., Arnold J. R.,* Analytic. Chem., **32**, 1420—1426 (1960).
1388. *Merrit L. L.,* Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lit.), **10**, 59 (1949).
1389. *Merrit L. L., Walker J. K.,* Ind. Engng. Chem. analyt. Edit., **16**, 387 (1944).
1390. *Мервиль Р. В.,* Зав. лаб., **11**, 135—137 (1945).
1391. *Mesaric S., Branica M.,* Croat. Chem. Acta, **30**, 81—87 (1958); ref. C. A., **54**, 1174 (1960).
1392. *Metzger F. J.,* J. Amer. chem. Soc., **24**, 275, 901 (1902).
1393. *Meyer J.,* Z. analyt. Chem., **210**, 84—89 (1965).
1394. *Meyer J.,* Z. analyt. Chem., **229**, 409—412 (1967).
1395. *Meyer S., Koch O. G.,* Mikrochim. Acta, 744—755 (1958).
1396. *Meyer S., Koch O. G.,* Z. analyt. Chem., **179**, 175—186 (1961).
1397. *Михайлов В. А.,* ЖАХ, **13**, 494—495 (1958); ref. Z. analyt. Chem., **168**, 201, 202 (1959).
1398. *Michal J., Pavlikova E., Zyka J.,* Chem. Listy, **51**, 56—62 (1957); ref. Z. analyt. Chem., **158**, 364, 365 (1957).
1399. *Michal J., Pavlikova E., Zyka J.,* Z. analyt. Chem., **160**, 277—279 (1958).
1400. *Michal J., Zyka J.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **22**, 1135—1140 (1957).
1401. *Michelsen O. B.,* Analytic. Chem., **29**, 60—62 (1957).
1402. *Middleton G., Stuckey R. E.,* Chem. Listy, **50**, 911—915 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **154**, 368 (1957).
1403. *Mikkelsen D. S., Tofh S. J.,* J. Amer. Soc. Agron., **39**, 165, 166 (1947).
1404. *Milazzo G., Mezi E.,* Ann. Chimica, **52**, 858—861 (1962), ref. Z. analyt. Chem., **199**, 299 (1964).
1405. *Millar I. M.,* Chem. and Ind., 606 (1957).
1406. *Miller C. C., Chalmers R. A.,* Analyst, 78, 686—694 (1953).
1406a. *Miller Ch. C., McLennan I.* J. chem. Soc. (London), **1940**, 656—659.
1407. *Miller D. J., Srivastava S. C., Good M. L.,* Analytic. Chem., **37**, 739—741 (1965).
1408. *Miller D. O., Yoe J. H.,* Analytica chim. Acta, **26**, 224—229 (1962).
1409. *Miller D. O., Yoe J. H.,* Talanta, 7, 107—116 (1960).
1410. *Millner T.,* Z. analyt. Chem., **113**, 83—102 (1938).
1411. *Millner T., Kunos F.,* Z. analyt. Chem., **113**, 103—119 (1938).
1412. *Milner G. W. C.,* Analyst, **76**, 488 (1951).
1413. *Milner G. W. C.,* Analyst, **81**, 619—650 (1956).
1414. *Milner O. J., Gordon L.,* Talanta, 4, 115—119 (1960).
1415. *Milner G. W. C., Nall W. R.,* Analytica chim. Acta, **6**, 420—437 (1952).
1416. *Miura T., Tsutsumi K. J.,* Japan Analyst, **13**, 609—614 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **213**, 239 (1965).
1417. *Misumi S., Nagano N.,* Analytic. Chem., **34**, 1723—1726 (1962).

1418. *Misumi S., Tarutan T.,* Japan Analyst, **10**, 1113—1117 (1961); ref. C. A., **56**, 8002b.
1419. *Miyamoto M.,* Japan Analyst, **10**, 317—320 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **192**, 337 (1963).
1420. *Moeller T.,* Ind. Engng. Chem. analyt. Edit., **15**, 270 (1943).
1421. *Moeller T.,* Ind. Engng. Chem. analyt. Edit., **15**, 346—349 (1943).
1422. *Moeller T., Cohen A. J.,* Analytic. Chem., **22**, 686, 687 (1950).
1423. *Moeller T., Cohen A. J.,* Analytic. Chem., **22**, 688, 690 (1950).
1424. *Moeller T., Cohen A. J.,* Analytica chim. Acta, **4**, 316—321 (1950).
1425. *Moeller T., Jackson D. E.,* Analytic. Chem., **22**, 1393—1397 (1950).
1426. *Moeller T., Pundsack,* J. Amer. chem. Soc., **75**, 2258 (1953).
1427. *Moeller T., Schweitzer G. K., Starr D. D.,* Chem. Reviews, **42**, 63—105 (1948).
1428. *Mogerman W. D.,* J. Res. nat. Bur. Standards, **33**, 307 (1944).
1429. *Моисеева Л. М., Кузнецова Н. М.,* ЖАХ, **20**, 782—784 (1965).
1430. *Моисеева Л. М., Кузнецова Н. М., Пальшина И. И.,* ЖАХ, **15**, 561—563 (1960).
1431. *Molland J.,* J. Amer. chem. Soc., **62**, 541 (1940).
1432. *Молот Л. А., Кульберг Л. М.,* ЖАХ, **11**, 198—204 (1956).
1433. *Monnier D., Haerdi W.,* Analytica chim. Acta, **20**, 444, 455 (1959).
1434. *Monnier D., Haerdi W., Vogel J., Wenger P. E.,* Helv. chim. Acta, **42**, 1846—1854 (1959).
1435. *Monnier D., Marcantonatos M.,* Analytica chim. Acta, **36**, 360—365 (1966).
1436. *Monnier D., Marcantonatos A., Marcantonatos M.,* Helv. chim. Acta, **47**, 1980—1986 (1964).
1437. *Montignie G.,* Bull. Soc. chim. France [4], **47**, 128 (1930).
1438. *Moore F. L.,* Analytic. Chem., **28**, 997 (1956).
1439. *Morandat J., Duval C.,* Analytica chim. Acta, **4**, 498—503 (1950).
1440. *Morgan G. T., Drew H. D. K.,* J. chem. Soc. (London), **117**, 1456—1465 (1920).
1441. *Morris R. L.,* Analytic. Chem., **24**, 1376—1378 (1952).
1442. *Morris L. R., Mock R. A., Marshall C. A., Howe J. H.,* J. Amer. chem. Soc., **81**, 377 (1959).
1443. *Morrison G. H.,* Analytic. Chem., **22**, 1388—1393 (1950).
1443a. *Моррисон Дж., Фрейзер Г.,* Экстракция в аналитической химии, ГНТИ хим. лит., Л., 1960.
1444. *Moser L., Blaustein W.,* Mh. Chemie, **52**, 351—364 (1929).
1445. *Moser L., Bruskl A.,* Mh. Chemie, **50**, 181 (1928).
1446. *Moser L., Bruckl A.,* Mh. Chemie, **51**, 325 (1929).
1447. *Moser L., Hackhofer H.,* Mh. Chemie, **59**, 44—60 (1932).
1448. *Moshier R. W.,* Analytic Chemistry of Niobium and Tantalum, Pergamon Press Ltd., Oxford, London, Edinburg, New York, Paris, Frankfurt, 1964.
1449. *Moshier R. W., Schwarberg J. E.,* Analytic. Chem., **29**, 947—951 (1957).
1450. *Moss M. L., Mellon M. G.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **14**, 862—865 (1942).
1451. *Motojima K.,* Bull. chem. Soc., Japan, **29**, 29—32 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **156**, 134 (1957).
1452. *Motojima K., Hashitani H.,* Japan Analyst, **9**, 151—161 (1960); ref. Z. analyt. Chem., **178**, 49, 50 (1960).
1453. *Motojima K., Hashitani H.,* Analytic. Chem., **33**, 48—52 (1961).
1454. *Motojima K., Hashitani H., Izawa K., Yoshida H.,* Japan Analyst, **11**, 47—51 (1962).
1455. *Mottola H. A.,* Analytica chim. Acta, **27**, 136—143 (1962).
1456. *Mottola H. A.,* Analytica chim. Acta, **29**, 261—266 (1963).
1457. *Mottola H. A.,* Talanta, **11**, 715—717 (1964).
1458. *Moyer H. V., Remington W. J.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **10**, 212, 213 (1938).
1459. *Mukherjee A. K.,* Analytica chim. Acta, **13**, 273—276 (1955).
1460. *Mukherjee A. K.,* Analytica chim. Acta, **23**, 325—327 (1960).
1461. *Mukherjee A. K.,* Talanta, **13**, 1183 (1966).
1462. *Mukherjee A. K.,* Z. analyt. Chem., **226**, 401 (1967).
1463. *Mukherjee A. K., Banerjee B.,* Naturwiss., **42**, 416, 417 (1955).
1464. *Munger J. R., Nippler W., Ingols R. S.,* Analytic. Chem., **22**, 1455 (1950).
1465. *Mushi K. N., Dey A. K.,* Talanta, **11**, 1265—1268 (1964).
1466. *Murano M., Miyazaki S.,* Japan Analyst, **13**, 994 (1964).
1467. *Murphy J. W., Affsprung H. E.,* Analytic. Chem., **33**, 1658—1660 (1961).
1468. *Murray W. M., Ashley S. E. Q.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **10**, 2—5 (1938).
1469. *Murty P., Raghava Rao Bh. S.,* Z. analyt. Chem., **141**, 93—96 (1954).
1470. *Musil A., Pietsch R.,* Z. analyt. Chem., **137**, 259 (1952).
1471. *Musil A., Pietsch R.,* Z. analyt. Chem., **144**, 347—350 (1955).
1472. *Mussakin A. P.,* Z. analyt. Chem., **105**, 351—361 (1936).
1473. *Мустафин И. С., Фрумина И. С., Аграновская Л. А.,* ЖАХ, **18**, 1054—1058 (1963).
1474. *Мустафин И. С., Матвеева Л. О.,* Завод. лаб., **24**, 259—262 (1958).
1475. *Мустафин И. С., Лисенко Н. Ф.,* ЖАХ, **17**, 1052—1056 (1962).
1476. *Nachod F. C.,* Ion Exchange, Theory and Applications, Academic Press Inc., New York, 1949.

1477. *Nachtrieb N. H., Fryxell R. E.,* J. Amer. chem. Soc., **71**, 4035 (1949).
1478. *Hadalin R. J., Brozda W. B.,* Analytic. Chem., **32**, 1141—1143 (1960).
1479. *Nageswara Rao M., Raghava Rao B. S. V.,* Z. analyt. Chem., **142**, 27—30 (1954).
1480. *Naito T., Kinoshita Y. Y., Hayoshi J.,* J. Pharm. Soc. Japan, **69**, 361—363 (1949).
1481. *Nakajama F., Sakai K.,* Japan Analyst, **10**, 89—93 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **193**, 295 (1963).
1482. *Nakashima F., Sakai K.,* Japan Analyst, **11**, 73—77 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **193**, 70 (1963).
1483. *Нарушкевич Л., Казласкус Р.,* Lietuvos TSR Aukstuju Molyklu Mohslo Darbai, Chem. ir Chem. Technol, **7**, 9—14 (1965); ref. C. A., **64**, 16 607 (1966).
1484. *Нарушкевич Л., Казласкус Р., Мармакайте И.,* Завод. лаб., **32**, 926 (1966).
1485. *Nath S., Agarwal R. P.,* Chim. analytique, **47**, 257—261 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **223**, 66 (1966).
1486. *Nath Sinha S., Dey A. K.,* Z. analyt. Chem., **195**, 416—423 (1963).
1487. *Nayaranan A., Subbaraman P. R.,* Indian. J. Chem., **6**, 107—109 (1968).
1488. *Назаренко В. А., Бирюк Е. А.,* Украинский хим. журн., **29**, 198—204 (1963).
1489. *Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Равицкая Р. В.,* ЖАХ, **13**, 445—448 (1958).
1490. *Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Лебедева Н. В.,* Завод. лаб., **23**, 891—896 (1957).
1491. *Назаренко В. А., Лебедева Н. В.,* ЖАХ, **10**, 289—292 (1955).
1492. *Назаренко В. А., Лебедева Н. В.,* ЖАХ, **11**, 560—565 (1956).
1493. *Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Равицкая Р. В.,* Завод. лаб., **24**, 9—13 (1958).
1494. *Neeb R.,* Z. analyt. Chem., **161**, 161—178 (1958).
1495. *Neeb R.,* Z. analyt. Chem., **170**, 95—106 (1959).
1496. *Neeb K. H.,* Z. analyt. Chem., **215**, 161—175 (1966).
1497. *Neeb R.,* Talanta, **13**, 133—136 (1966).
1498. *Heedleman M.,* Analytic. Chem., **38**, 915—917 (1966).
1499. *Negoiu D., Grubeanu M. I.,* Analele Univ., "C. I. Parhon", Bucuresti, Ser. Stiint. Nat., **9**, 117—121 (1960); ref. C. A., **58**, 7363 (1963).
1500. *Neish A. C.,* Chem. News, **90**, 196, 201 (1904).
1501. *Немодрук А. А., Глухова Л. П.,* ЖАХ, **18**, 93—98 (1963).
1502. *Немодрук А. А., Новиков Ю. П., Лукин А. М., Калинина И. Д.,* ЖАХ, **16**, 292—296 (1961).
1503. *Neuberger A., Schöffmann E.,* Arch. Eisenhüttenwes., **28**, 65, 66 (1957).
1504. *Neumann F.,* Z. analyt. Chem., **155**, 340—349 (1957).
1505. *Neuman W. F., Kosel G. E.,* Atomic Energy Commission, Rept. UR-35 (Juni 1948).
1506. *Newcombe H., McBryde W. A. E., Bartlett J., Beamish E. F.,* Analytic. Chem., **23**, 1023 (1951).
1507. *Newman L., Klotz P.,* J. Phys. Chem., **65**, 796—800 (1961).
1508. *Nichol W. E.,* Canad. J. Chem., **31**, 145—149 (1953); ref. Z. analyt. Chem., **141**, 300 (1954).
1509. *Nichols M. L., Schempf J. M.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **11**, 278—280 (1939).
1510. *Nielsch W.,* Z. analyt. Chem., **140**, 267—271 (1953).
1511. *Nielsch W.,* Mikrochim. Acta, 532—538 (1954).
1512. *Nielsch W.,* Z. analyt. Chem., **142**, 30—35 (1954).
1513. *Nielsch W., Böltz G.,* Z. analyt. Chem., **142**, 321—329 (1954); Z. analyt. Chem., **143**, 13—17 (1954); ref. Z. analyt. Chem., **143**, 168—172 (1954).
1514. *Nielsch W.,* Z. analyt. Chem., **150**, 114—118 (1956).
1515. *Nielsch W.,* Mikrochim. Acta, 723—734 (1959).
1516. *Nielsch W., Böltz G.,* Z. Metallkunde, **45**, 380—386 (1954); ref. Z. analyt. Chem., **144**, 212 (1955).
1517. *Nielsch W., Böltz G.,* Z. analyt. Chem., **142**, 329—334 (1954).
1518. *Nielsch W., Giefer L.,* Z. analyt. Chem., **145**, 347—349 (1955).
1519. *Nielsch W., Giefer L.,* Mikrochim. Acta, 522—527 (1956).
1520. *Nielsch W., Giefer L.,* Z. analyt. Chem., **155**, 401—406 (1957).
1521. *Niericker R., Treadwell W. D.,* Helv. chim. Acta, **29**, 1472—1483 (1946).
1522. *Niessner M.,* Z. analyt. Chem., **76**, 135 (1929).
1523. *Nietzel O. A., Wessling B. W., De Sesa M. A.,* Analytic. Chem., **30**, 1182—1185 (1958).
1524. *Никитина Е. И.,* Завод. лаб., **27**, 663—666 (1961).
1525. *Nissenson H.,* Angew. Chem., 23, 969 (1910).
1526. *Noddack W., Eckert G., Riedel K.,* Z. analyt. Chem., **147**, 417—426 (1955).
1527. *Noll Ch. A., Stefanelli L. J.,* Analytic. Chem., **35**, 1914—1916 (1963).
1528. *Norwitz G.,* Analyst, **86**, 835 (1961).
1529. *Norwitz G., Codell M.,* Analytica chim. Acta, **11**, 350—358 (1954).
1530. *Oats J. T.,* Engng. Mining. J., **144** (4), 72, 73 (1943); ref. C. A., **37**, 3694 (1943).
1531. *Oelschläger W.,* Z. analyt. Chem., **174**, 241 (1960).
1532. *Oelschläger W.,* Landwirtschaftl. Forsch., **18**, 79—88 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **226**, 450 (1967).

1533. *Oelschläger W.*, Landwirtschaftl. Forsch., **18**, 155—164 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **230**, 457 (1967).
1534. *Oelschläger W.*, Z. analyt. Chem., **154**, 321—329 (1957).
1535. *Oesper R. E., Klingenberg J. J.*, Analytic. Chem., **21**, 1509—1511 (1949).
1536. *Ogburn S. C.*, jr., J. Amer. chem. Soc., **48**, 2507 (1926).
1537. *Ohashi K., Matsuo M.*, Japan Analyst, **14**, 606—610 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **226**, 226 (1967).
1538. *Ohlweiler O. A., Meditsch J. O.*, Analytica chim. Acta, **11**, 111—119 (1954).
1539. *Ohnesorge W. E.*, Analytic. Chem., **35**, 1137—1142 (1963).
1540. *Ohnesorge W. E., Burlingame A. L.*, Analytic. Chem., **34**, 1086—1088 (1962).
1541. *Okač A.*, Theory Struct. Complex Compds., Papers Sympos., Wroclav, Poland, 1962, 1964, 167; Z. analyt. Chem., **172**, 138 (1960).
1542. *Oka Y., Kanno T.*, Sci. Rep. Res. Inst., Tôhoku Univ., Ser. A 7, 396—401 (1955); ref. analyt. Chem., **151**, 382 (1956).
1543. *Oka Y., Matsuo Sh.*, Sci. Rep. Res. Inst., Tôhoku Univ., Ser. A 6, 597—604 (1954); ref. Z. analyt. Chem., **151**, 381 (1956).
1544. *Okada K., Sugiyama T.*, Ann. Rep. Takamine Lab., **9**, 185—192 (1957); ref. C. A., **55**, 215 (1961).
1545. *Okač A., Vrchlabsky M.*, Z. analyt. Chem., **195**, 338—342 (1963).
1546. *Ondreicin R. S.*, Analytic. Chem., **36**, 937, 938 (1964).
1547. *Onishi H.*, Bull. chem. Soc., Japan, **30**, 567—571, 827, 828, (1957); ref. Z. analyt. Chem., **163**, 381 (1958).
1548. *Onishi H.*, Japan Analyst, **12**, 1153—1155 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **212**, 340 (1965).
1549. *Onishi H., Banks C. V.*, Analytica chim. Acta, **29**, 240—248 (1963).
1550. *Onishi H., Banks C. V.*, Talanta, **10**, 399—406 (1963).
1551. *Onishi H., Ishiwatari N.*, Talanta, **8**, 753—757 (1961).
1552. *Onishi H., Ishiwatari N.*, Bull. chem. Soc. Japan, **33**, 1581—1584 (1960); ref. Z. analyt. Chem., **183**, 375 (1961).
1553. *Onishi H., Sandell E. B.*, Analytica chim. Acta, **11**, 444—450 (1954).
1554. *Onishi H., Sandell E. B.*, Analytica chim. Acta, **13**, 159 (1955).
1555. *Onishi H., Sandell E. B.*, Analytica chim. Acta, **14**, 153 (1956).
1556. *Оносова С. П., Кунцевич Г. К.*, ЖАХ, **20**, 802—804 (1965).
1556a. *Orgel L. E.*, Quart. Rev. chem. Soc., London, 8, 422 (1954).
1556б. *Оргел Л. Е.*, Введение в химию переходных металлов, изд-во «Мир», М., 1964.
1557. *Osborn G. H.*, Analyst, **73**, 381 (1948).
1558. *Osborn G. H.*, Synthetic Ion Exchangers, 2. Aufl., Chapman u. Hall Ltd., London, 1961.
1559. *Ошман В. А., Волков В. М.*, Завод. лаб., **27**, 1341—1343 (1961).
1560. *Орловская С. Т., Киш П. П.*, Украинский хим. журн., **29**, 209—213 (1963).
1561. *Орловская С. Т., Киш П. П.*, Z. analyt. Chem., **211**, 133 (1965).
1562. *Ota K.*, Japan Analyst, **5**, 3—7 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **157**, 460 (1957).
1563. *Ota K.*, J. Japan Inst. Metal., **28**, 330—334 (1964).
1564. *Ota K.*, C. A., **62**, 15412 (1965).
1565. *Otomo M.*, Bull. chem. Soc. Japan, **36**, 809—813 (1963).
1566. *Otomo M.*, Bull. chem. Soc. Japan, **36**, 889—892 (1963).
1567. *Otomo M.*, Z. analyt. Chem., **204**, 209 (1964).
1568. *Otomo M.*, Bull. chem. Soc. Japan, **36**, 140—142 (1963); ref. C. A., **59**, 22h (1963).
1569. *Otomo M.*, Bull. chem. Soc. Japan, **37**, 504—508 (1964); ref. C. A., **61**, 7688f (1964).
1570. *Otomo M.*, Bull. chem. Soc. Japan, **36**, 137—140 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **202**, 288 (1964).
1571. *Otomo M.*, Japan Analyst, **14**, 45—52 (1965).
1572. *Otomo M.*, Z. analyt. Chem., **219**, 282 (1966).
1573. *Otomo M.*, Bull. chem. Soc. Japan, **36**, 1577—1581 (1960).
1574. *Otomo M.*, Z. analyt. Chem., **212**, 342 (1965).
1575. *Ottendorfer L. J.*, Chemist-Analyst, **47**, 96, 101 (1958).
1576. *Otterson D. A., Graab J. W.*, Analytic. Chem., **30**, 1282—1284 (1958).
1577. *Ovenston T. C. J., Parker C. A.*, Analytica chim. Acta, **4**, 142—152 (1950).
1578. *Ovenston T. C. J., Hatchard C. G.*, Analytica chim. Acta, **6**, 7—22 (1952).
1579. *Owen A. G., Price W. J.*, Analyst, **85**, 221, 222 (1960).
1579a. *Owens E. G., Yoe J. H.*, Analytic. Chem., **32**, 1345—1349 (1960).
1580. *Pakalns P.*, Analytica chim. Acta, **31**, 576—582 (1964).
1581. *Pakalns P.*, Analytica chim. Acta, **32**, 57—63 (1965).
1582. *Pakalns P.*, Analytica chim. Acta, **40**, 1—12 (1968).
1583. *Pakalns P.*, Analytica chim. Acta, **41**, 283—292 (1968).
1584. *Pakalns P., Florence T. M.*, Analytica chim. Acta, **30**, 353—357 (1964).
1585. *Pakalns P., Flynn W. W.*, Analyst, **90**, 300—303 (1965).

1586. *Pakalns P., Ivaney A. B.,* Analytica chim. Acta, **41**, 139—145.
1587. *Papish L., Hoag L. E.,* Proc. nat. Acad. Sci., USA, **13**, 726 (1927).
1588. *Papish J., Hoag L.,* J. Amer. chem. Soc., **50**, 2118—2121 (1928).
1589. *Papucci R. A., Fleishman D. M., Klingenberg J. J.,* Analytic. Chem., **25**, 1758—1760 (1953).
1590. *Parker C. A., Barnes W. J.,* Analyst, **82**, 606—618 (1957).
1591. *Parker C. A., Barnes W. J.,* Analyst, **85**, 828—838 (1960).
1592. *Parker C. A., Goddard A. P.,* Analytica chim. Acta, **4**, 517—535 (1950).
1593. *Parker C. A., Harvey L. G.,* Analyst, **86**, 54—68 (1961).
1594. *Parker C. A., Harvey L. G.,* Analyst, **86**, 58—62 (1961).
1595. *Parker C. A., Harvey L. G.,* Analyst, **87**, 558—568 (1962).
1596. *Parry R. W., Lyons E. H.,* jr., in *Bailar J. C.,* jr., "The Chemistry of the Coordination Compounds", 5. Aufl., Reinhold Publishing Corp., New York, Chapman & Hall Ltd., London, 1963, S. 625—671.
1597. *Pasztor L., Bode J. D.,* Analytic. Chem., **32**, 1530 (1960).
1598. *Pasztor L., Bode J. D., Fernando Q.,* Analytic. Chem., **32**, 277 (1960).
1599. *Pascual J. N., Shipman W. H., Simon W.,* Analytic. Chem., **25**, 1830—1832 (1953).
1600. *Patton J., Reeder W.,* Analytic. Chem., **28**, 1026 (1956).
1601. *Patrovsky V.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **30**, 1727—1730 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **223**, 59 (1966).
1602. *Patrovsky V.,* Z. analyt. Chem., **230**, 355, 356 (1967).
1603. *Paul J., Pover W. F. R.,* Analytica chim. Acta, **22**, 185—189 (1960).
1604. *Paulais R.,* Ann. pharmac. franç., **4**, 101—110 (1946); ref. C. A., **41**, 3500 (1947).
1605. *Паулинг Л.,* Природа химической связи, ГНТИ хим. лит., М. — Л., 1947.
1606. *Pavelka F., Laghi A.,* Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta, **31**, 138—144 (1944).
1607. *Павлова В. Н., Васильева Н. Г., Кашлинская С. Е.,* Завод. лаб., 27, 965, 966 (1961).
1608. *Payne S. T.,* Analyst, **77**, 278 (1952).
1609. *Pearse G. A., Pflaum R. T.,* Analytic. Chem., **32**, 213—215 (1960).
1610. *Pearson R. G.,* J. Amer. chem. Soc., **85**, 3533 (1963).
1611. *Pearson Th. G.,* Z. analyt. Chem., **112**, 179—182 (1938).
1612. *Педан Г. П., Грищенко О. И.,* Завод. лаб., **29**, 546 (1963).
1613. *Pelshenke H.,* Diplomarbeit, Münster, 1965.
1614. *Pennec L., Mutte A., Monnier M.,* Chim. analytique, **38**, 94, 95 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **255**, 133 (1957).
1615. *Penner E. M., Inman W. R.,* Talanta, **9**, 1027—1036 (1962).
1616. *Pennington L. D., Williams M. B.,* Ind. Engng. Chem., **51**, 759 (1959).
1617. *Peppard D. F., Mason G. W., Maier J. L., Driseoll W. J.,* J. Inorg. nuclear Chem., **4**, 334 (1957).
1618. *Perkins R. W., Kalkwarf D. R.,* Analytic. Chem., **28**, 1989 (1956).
1618а. *Perrin D. D.,* J. Amer. chem. Soc., **80**, 3852 (1958).
1619. *Перрин Д.,* Органические аналитические реагенты, изд-во «Мир», М., 1967.
1620. *Perry M. H., Serfass E. J.,* Analytic. Chem., **22**, 565—567 (1950).
1621. *Пешкова В. М., Ам Ц. В.,* Вест. МГУ, Сер. II, **15**, 59 (1960).
1622. *Пешкова В. М., Бочкова В. М., Астахова Е. К.,* ЖАХ, **16**, 596—598 (1961).
1623. *Пешкова В. М., Гончарова Г. А., Грибова Е. А., Пуздренкова И. В.,* ЖАХ, 8, 114—118 (1953).
1623а. *Пешкова В. М., Громова М. Ю.,* Вест. МГУ, сер. физ.-мат. и естеств. наук, **7**, 85 (1952).
1623б. *Пешкова В. М., Игнатьева Н. Г., Озерова Г. П.,* ЖАХ, **18**, 496—499 (1963).
1624. *Пешкова В. М., Лазарева Л. И.,* ЖАХ, **15**, 610—613 (1960).
1625. *Пешкова В. М., Шленская В. И., Соколов С. С.,* Труды Комиссии по аналит. химии, **11**, 328 (1960).
1626. *Pestemer M., Bruck D.,* in *Houben-Weyl,* "Methoden der organischen Chemie", 4. Aufl., Bd. III, Teil 2, Hrsg. Müller E., Thieme G., Verlag, Stuttgart, 1955.
1627. *Petersen R. E., Bollier M. E.,* Analytic. Chem., **27**, 1195—1197 (1955).
1628. *Peterson R. E.,* Analytic. Chem., **25**, 1337—1339 (1953).
1629. *Petzold A., Lange I.,* Z. analyt. Chem., **146**, 1—4 (1955).
1630. *Pfeiffer P.,* Angew. Chem., **53**, 93 (1940).
1631. *Pfeiffer V.,* Mikrochim. Acta, 518 (1960).
1632. *Pfeiffer P., Buchholz E., Bauer O.,* J. prakt. Chem., **129**, 163 (1931).
1633. *Pfeiffer P., Breith E., Lübbe E., Tsumaki T.,* Liebigs Ann. Chem., **503**, 84 (1933).
1634. *Pfeifer V., Hecht F.,* Z. analyt. Chem., **177**, 175—185 (1960).
1635. *Pfeiffer P., Offermann W.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **75B**, 1—12 (1942).
1636. *Pfeiffer P., Simons H.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **76B**, 847—855 (1943).
1637. *Pfeiffer P., Peitzner H.,* J. prakt. Chem., **2**, 145, 243 (1936).
1638. *Pflaum R. T., Wenking M., Jensen R. E.,* Talanta, **11**, 1193—1196 (1964).
1639. *Pflugmacher A.,* Quantitative Schnellanalyse der Kationen und Anionen nach Charlot C., 3 Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, 1961.
1640. *Phillins J. P.,* Chem. Reviews, **56**, 291—297 (1956).

1641. *Phillips J., Emery J. F., Price H. P.,* Analytic. Chem., **24**, 1033, 1034 (1952).
1642. *Pietsch R.,* Z. analyt. Chem., **150**, 190—192 (1956).
1643. *Pietsch R.,* Mikrochim. Acta, 37—47 (1962).
1644. *Pietsch R., Ludwig P.,* Mikrochim. Acta, 1082—1088 (1964).
1645. *Pietsch R., Pichler E.,* Mikrochim. Acta, 914—922 (1961).
1646. *Pietsch R., Pichler E.,* Mikrochim. Acta, 954—958 (1962).
1647. *Pietsch R., Pichler E.,* Z. analyt. Chem., **190**, 319—325 (1962).
1648. *Pietrzak R. F., Gordon L.,* Talanta, **9**, 327—329 (1962).
1649. *Пилипенко А. Т., Середа И. П.,* ЖАХ, **16**, 73—78 (1961).
1650. *Пилипенко А. Т., Улко Н. В.,* ЖАХ, **10**, 299—304 (1955).
1651. *Pinkus A., Martin F.,* J. Chim. physique, **24**, 137—168 (1927); ref. Chem. Zbl., **19271**, 3052.
1652. *Pino Perez F., Burriel Marti F., Martinez Conejero L.,* An. Fisica Qum., **55**, 331—334 (1959).
1653. *Pirtea Th. I.,* Z. analyt. Chem., **118**, 26—30 (1939/40).
1654. *Pirtea Th. I.,* Z. analyt. Chem., **184**, 252—255 (1961).
1655. *Платонов В. А., Дитч А. Е.,* Вест. ЛГУ, **15**, 45—63 (1950).
1656. *Plumb R. C., Bersworth F. C., Martell A. E.,* J. physic. Colloid Chem., **54**, 1208 (1950).
1657. *Poddar B. K.,* Dissertation, Hannover, 1965.
1658. *Подчайнова В. Н.,* Труды Комиссии по аналит. химии, **11**, 146 (1960).
1659. *Pohl H.,* Z. Erzbergbau Metallhüttenwes., **9**, 530 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **156**, 49 (1957).
1660. *Pohl F. A., Demmel H.,* Analytica chim. Acta, **10**, 554—561 (1954).
1661. *Pohl F. A., Kokes K.,* Mikrochim. Acta, 318—325 (1957).
1662. *Pohl H.,* Z. analyt. Chem., **134**, 177 (1951/1952).
1663. *Pohl H.,* Metall, **10**, 709—711 (1956).
1664. *Pohl H.,* Z. analyt. Chem., **155**, 263—267 (1957).
1665. *Pohl H.,* Aluminium, **33**, 260—263 (1957).
1666. *Pohl H.,* Metall, **18**, 113—115 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **204**, 62 (1964).
1667. *Поляк Л. Ю.,* ЖАХ, **17**, 206—211 (1962).
1668. *Pollard W. B.,* Analyst, **67**, 184 (1942).
1669. *Pollard F. H., Hanson P., Geary W. J.,* Analytica chim. Acta, **20**, 26—31 (1959).
1670. *Pollard F. H., Martin J. V.,* Analyst, **81**, 348 (1956).
1671. *Полуэктова Е. Н.,* ЖАХ, **21**, 187—191 (1966).
1672. *Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С.,* ЖАХ, **13**, 396—401 (1958).
1673. *Пономарев А. И., Шишковская А. Ю.,* ЖАХ, **14**, 67—70 (1959).
1674. *Pontet M.,* Chem. analytique, **37**, 372—374 (1955); ref. Z. analyt. Chem., **152**, 238 (1956).
1675. *Popa Gr., Ciurea I. C., Lazar C.,* Rev. Chim. (Bucarest), **7**, 1161—1167 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **212**, 355 (1965).
1676. *Popovich O., Rogers L. B.,* Spectrochim. Acta, **15**, 584 (1959).
1677. *Popovich O., Rogers L. B.,* Spectrochim. Acta, **16**, 49 (1960).
1678. *Poppe H., den Boef G.,* Z. analyt. Chem., **228**, 244—257 (1967).
1679. *Popper E., Chiorean L., Pitea I.,* Rev. Roumaine Chim., **9**, 663—665 (1964); ref. C. A., **62**, 12432c.
1680. *Posey F. A., Taube H.,* J. Amer. chem. Soc., **75**, 4099 (1951).
1680a. *Posey F. A., Taube H., J.* Amer. chem. Soc., **79**, 255 (1957).
1681. *Poskanzer A. M., Foreman B. M.,* jr., J. Inorg. nuclear. Chem., **16**, 323—336 (1961).
1682. *Potratz H. A., Rosen J. M.,* Analytic. Chem., **21**, 1276 (1949).
1683. *Poulson I., Bjerrum J.,* Acta chem. scand., **9**, 1407—1420 (1955).
1684. *Povendra P., Přibil R., Sulcek Z.,* Talanta, **5**, 86 (1960).
1685. *Powell A. R., Schoeller W. R.,* Z. anorg. allg. Chem., **151**, 221—238 (1926); Analyst, **50**, 485—498 (1925).
1686. *Prajsnar D.,* Chem. analit. (Warschau), **7**, 861, 862 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **199**, 58 (1964).
1687. *Prajsnar D.,* Chem. analit. (Warschau), **8**, 71—74 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **206**, 211 (1964).
1688. *Prajsnar D.,* Chem. analit. (Warschau), **11**, 1111—1116 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **234**, 280 (1968).
1689. *Prasilova J., Satorie Z.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **32**, 322 (1967).
1690. *Přibil R.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **16**, 542 (1951).
1691. *Přibil R.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **18**, 783 (1953).
1692. *Přibil R.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **19**, 64 (1954).
1693. *Přibil R.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **19**, 58 (1954); Chem. Listy, **47**, 1333 (1953).
1694. *Přibil R.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **19**, 1174 (1954).
1695. *Přibil R.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **20**, 162 (1955).

1696. *Přibil R.*, Komplexometrie, Bd. 1, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1963, S. 140.
1697. *Přibil R.*, Talanta, **12**, 925 (1965).
1698. *Přibil R.*, Talanta, **12**, 926 (1965).
1699. *Přibil R.*, Talanta, **13**, 1223 (1966).
1700. *Přibil R.*, Talanta, **14**, 619—627 (1967).
1701. *Přibil R.*, Talanta, **14**, 613—618 (1967).
1702. *Přibil R., Jelinkova V.*, Chem. Listy, **46**, 400 (1952); ref. Z. analyt. Chem., **140**, 214 (1953).
1703. *Přibil R., Jenik J., Kobrova M.*, Chem. Losty, **46**, 603—607 (1952); ref. Z. analyt. Chem., **140**, 385 (1953).
1704. *Přibil R., Kopanica M.*, Chemist-Analyst, **48**, 35 (1959).
1705. *Přibil R., Körös E., Barcza L.*, Acta Pharm. Hung., **27**, 145 (1957).
1706. *Přibil R., Körös E., Barcza L.*, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland, **100**, 522 (1961).
1707. *Přibil R., Malat M.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **15**, 120—131 (1950).
1708. *Přibil R., Malik J.*, Chem. Lysty, **45**, 237—239 (1951); ref. Z. analyt., **137**, 295 (1952/1953).
1709. *Přibil R., Sedlar V.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **16**, 69—81 (1951).
1710. *Priyadarshini U., Tandon S. G.*, Analytic. Chem., **33**, 435—438 (1961).
1711. *Priyadarshini U., Tandon S. G.*, Analyst, **86**, 544—547 (1961).
1712. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **8**, 565 (1961).
1713. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **8**, 880 (1961).
1714. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **8**, 743 (1961).
1715. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **9**, 23 (1962); Talanta, **10**, 1287 (1963).
1716. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **10**, 899 (1963).
1717. *Přibil R., Vesely V.*, Chemist-Analyst, **53**, 38 (1964).
1718. *Přibil R., Vesely V.*, Chemist-Analyst, **53**, 43 (1964).
1719. *Přibil R., Vesely V.*, Z. analyt. Chem., **200**, 332 (1964).
1720. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **11**, 1197 (1964).
1721. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **12**, 385 (1965).
1722. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **13**, 233 (1966).
1723. *Přibil R., Vesely V.*, Talanta, **13**, 515 (1966).
1724. *Přibil R., Vesely V., Kratochvil M.*, Talanta, **8**, 52 (1961).
1725. *Pringle W. J. S.*, Analyst, **71**, 490—492 (1946).
1726. *Pritchard D. T.*, Analyst, **92**, 103 (1967).
1727. *Pritchard H. O., Skinner H. A.*, Chem. Rev., **55**, 745 (1955).
1728. *Priyadarshini U., Tandon S. G.*, Analyst, **86**, 544—547 (1961).
1729. *Prodinger W.*, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1954.
1730. *Пшеницин Н. К., Ивонина О. М.*, ЖНХ, **2**, 121 (1957).
1731. *Пшеницин Н. К., Ивонина О. М.*, Завод. лаб., **24**, 1185 (1962).
1732. *Пшеницин Н. К., Некрасова Г. А.*, Изв. сект. платины и др. благород. мет., ИОНХ АН СССР, **30**, 126—141 (1955).
1733. *Пшеницин Н. К., Некрасова Г. А.*, ЖАХ, **12**, 205 (1957).
1734. *Пшеницин Н. К., Прокофьева И. В.*, ЖАХ, **2**, 569—575 (1957).
1735. *Пшеницин Н. К., Ивонина О. М.*, Завод. лаб., **24**, 1185—1189 (1958).
1736. *Püschel R.*, Mikrochim. Acta, 344—351 (1960).
1737. *Püschel R., Lassner E.*, Mikrochim. Acta, 17—20 (1965).
1738. *Püschel R., Lassner E.*, Mikrochim. Acta, 751—764 (1965).
1739. *Püschel R., Lassner E., Katzengruber K.*, Z. analyt. Chem., **223**, 414—426 (1966).
1740. *Pulss G.*, Z. analyt. Chem., **176**, 412—421 (1960).
1741. *Purushottam A.*, Z., analyt. Chem., **145**, 245—248 (1955).
1742. *Purushottam D., Atchaiah M.*, Z. analyt. Chem., **196**, 85—87 (1963).
1743. *Purushottam A., Raghava Rao B. S. V.*, Analyst, **75**, 555—557 (1950).
1744. *Purushottam A., Raghava Rao B. S. V.*, Z. analyt. Chem., **141**, 97—100 (1954).
1745. *Pyle J. T., Jacobs W. D.*, Talanta, **9**, 761—767 (1962).
1746. *Pyle J. T., Jacobs W. D.*, Analytic. Chem., **36**, 1796—1799 (1964).
1747. *Quint P.*, Diplomarbeit, Münster, 1967.
1748. *Quinlan K. P., De Sesa M. A.*, Analytic. Chem., **27**, 1626—1629 (1955).
1749. *Qureshi M., Rawat J. P., Khan F.*, Analytica chim. Acta, **41**, 164—166 (1968).
1750. *Raby B. A., Banks Ch. V.*, Analytica chim. Acta, **29**, 532—538 (1963).
1751. *Rachwitz W.*, Dissertation, Hannover, 1962.

1752. *Radford A. J.*, Analyst, **85**, 445—448 (1960).
1753. *Raine P. A.*, Analyst, **74**, 364 (1949).
1754. *Rao V. K., Sundar D. S., Sastri M.*, Z. analyt. Chem., **218**, 93 (1966).
1755. *Rangnekar A. V., Khopkar S. M.*, Sci. and Culture, **32**, 368 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **231**, 314 (1967).
1756. *Ramirez de Verger J. M., Pino Perez F.*, Inform. Quim. analit., **17**, 39—50 (1963); ref. C. A., **59**, 9322c (1963).
1757. *Рамаускас Е., Туткувьен В.*, Lietuvos TSR Aukstuja Mokyklu Mokslo Darbai, Chem. ir Chem. Technol., **7**, 37—41 (1965); ref. C. A., **64**, 14957 (1966).
1758. *Рамаускас Е., Туткувьен В.*, Lietuvos TSR Aukstuja Mokyklu Mokslo Darbai, Chem. ir Chem. Technol., **7**, 31—36 (1965); ref. C. A., **64**, 14958 (1966).
1759. *Рамаускас Е., Туткувьен В.*, Зап. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, **11**, 355, 356 (1966).
1760. *Рамаускас Е., Туткувьен В.*, ЖАХ, **21**, 564 (1966).
1761. *Ramette R. W., Sandell E. B.*, Analytica chim. Acta, **13**, 455—458 (1955).
1762. *Rangnekar A. V., Khopkar S. M.*, Z. analyt. Chem., **230**, 425—427 (1967).
1763. *Ray P., Bose M. K.*, Z. analyt. Chem., **95**, 400—414 (1933).
1764. *Ray P. R., Bose M. K.*, Mikrochemie (N. F.), **12**, 89—91 (1936).
1765. *Ray P., Dutt N. K.*, Z. analyt. Chem., **115**, 265—268 (1938/1939).
1766. *Ray P. R., Gupta R.*, Mikrochemie (N. F.), **11**, 14—16 (1935).
1767. *Ray P., Majumdar A. K.*, Z. analyt. Chem., **100**, 324—327 (1935).
1767a. *Redmond J. C., Bright H.*, J. Res. nat. Bur. Standards, **6**, 103 (1931).
1768. *Rees W. T.*, Analyst, **87**, 202—206 (1962).
1769. *Rees W. T.*, Z. analyt. Chem., **196**, 114 (1963).
1770. *Reed S. A., Banks Ch. V.*, Proc. Iowa Acad. Sci., **55**, 267—275 (1948); ref. C. A., **44**, 973 (1950).
1771. *Reif W.*, Mikrochemie (N. F.), **3**, 424—429 (1931).
1772. *Reif W.*, Z. analyt. Chem., **88**, 38—40 (1932).
1773. *Reith J. F., van Duk C. P.*, Chem. Weekbl., **36**, 341—343 (1939).
1774. *Reith J. F., Gerritsma K. W.*, Recueil Trav. chim., Pays — Bas, **64**, 41—46 (1945).
1775. *Revinson D., Harley J. H.*, Analytic. Chem., **25**, 794—797 (1953).
1776. *Reynolds E. S., Linde R. E.*, Analyt. Biochemistry, **5**, 246—254 (1963).
1777. *Rezac Z., Ditz J.*, Z. analyt. Chem., **186**, 424—427 (1962).
1778. *Richter F.*, Z. analyt. Chem., **126**, 426—452 (1943).
1779. *Richter F.*, Z. analyt. Chem., **124**, 161, 192—216 (1942).
1780. *Richter F.*, Chem. Techn. (Berlin), **1**, 84—90 (1949).
1781. *Rice A. C., Fogg H. C., James C.*, J. Amer. chem. Soc., **48**, 895—902 (1926).
1782. *Rider B. F., Mellon M. G.*, Analytica chim. Acta, **2**, 370 (1948).
1783. *Riemann III, W., Breyer A. C.*, in *Kolthoff I. M., Elving P. J.*, "Treatise on Analytical Chemistry", Teil I, Band 3, S. 1583f, Intercience Publishers, Inc., New York, London, 1961.
1784. *Rienäcker G.*, Z. analyt. Chem., **88**, 29—38 (1932).
1785. *Ригин В. И., Мельниченко Н. Н.*, Завод. лаб., **33**, 3, 4 (1967).
1786. *Rigg T., Wagenbauer H. A.*, Analytic. Chem., **33**, 1347—1349 (1961).
1787. *Рябчиков Д. И., Волынец М. П.*, ЖАХ, **19**, 642, 643 (1964).
1788. *Riley H. L.*, J. chem. Soc. (London), **1933**, 895.
1789. *Riley J. P.*, Analytica chim. Acta, **21**, 317—323 (1959).
1790. *Rinehart R. W.*, Analytic. Chem., **26**, 1820—1822 (1954).
1791. *Ringbom A.*, Complexation in Analytical Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, London, 1963.
1792. *Ringbom A., Ahlers P. E., Siitonen S.*, Analytica chim. Acta, **20**, 78—83 (1959).
1793. *Rincke E., Feschotte P.*, Bull. Soc. chim. France, 230—234 (1957).
1794. *Ringbom A., Linko E.*, Analytica chim. Acta, **9**, 80—85 (1953).
1795. *Ripan R., Kiss G., Szekely Z.*, Stud. Cercet. Chim. (Cluj), **11**, 259—266 (1960); ref. Z. analyt. Chem., **188**, 121 (1962).
1795a. *Рябчиков Д. И., Борисова Л. В.*, ЖАХ, **13**, 592 (1958).
1796. *Roberts J. E., Ryterbrand M. J.*, Analytic. Chem., **37**, 1585, 1586 (1965).
1797. *Robinson W. O., Dudley H. C., Williams K. T., Byers H. G.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **6**, 274—276 (1934).
1797a. *Roebisch G.*, Analytica chim. Acta, **48**, 161 (1969).
1798. *Rogers W. J., Beamish F. E., Russell D. D.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **12**, 561—563 (1940).
1799. *Rogers R. N., Yasuda S. K.*, Analytic. Chem., **31**, 616, 617 (1959).
1800. *Rolf R. F.*, Analytic. Chem., **33**, 125 (1961).
1801. *Ronchese A. D., Mermod M.*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci., **249**, 2421, 2422 (1959); ref. Z. analyt. Chem., **177**, 383 (1960).
1802. *Rooney R. C.*, Analyst, **83**, 83—88 (1958).
1803. *Rooney R. C.*, Metallurgia (Manchester), **62**, 175—180 (1960).
1804. *Rossek R.*, Bull. Soc. chim. France, 59, (1966).
1805. *Rosenheim A., Cohn R.*, Z. anorg. allg. Chem., **27**, 289 (1901).

1806. *Rosotte M. R., Jaudon E.,* Analytica chim. Acta, **6**, 149—156 (1952).
1807. *Ross L. E., Kesser G., Kucera E. T.,* Analytic. Chem., **32**, 1367, 1368 (1960).
1808. *Россотти Ф., Россотти Х.,* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, изд-во «Мир», М., 1965.
1809. *Rosenthal I., Weiss A. R., Usdin V. R.,* Chromatography, General Principles, in *Kolthoff I. M., Elving P.,* "Treatise on Analytical Chemistry", Teil I, Bd. 3, S. 1411—1467, Interscience Publishers, Inc., New York, London, 1961.
1810. *Rothe J. W.,* Stahl u. Eisen, **12**, 1052 (1892).
1811. *Rowland R., Meloan C. E.,* Analytic. Chem., **36**, 2376 (1964).
1812. *Roth H., Beck W.,* Z. analyt. Chem., **141**, 404 (1954).
1813. *Roth H. J., Miller B.,* Arch. Phyrmaz., **297**, 513, 617 (1964).
1814. *Royer G. L.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **12**, 439—440 (1940).
1815. *Rubini de Trecco D.,* Rev. asoc. bioquim. argentina, **15**, 355—357 (1951); ref. C. A., **46**, 1386 (1952).
1816. *Ruben S., Kamen M. D., Allen M. B., Nahinsky P.,* J. Amer. chem. Soc., **64**, 2297, 2298 (1942).
1817. *Ruf E.,* Z. analyt. Chem., **151**, 169—184 (1956).
1818. *Ruf E.,* Z. analyt. Chem., **161**, 1—16 (1958).
1819. *Ruggieri R.,* Analytica chim. Acta, **25**, 145—149 (1961).
1820. *Rulfs Ch. L., Przybylowicz E. P., Skinner C. E.,* Analytic. Chem., **26**, 408—410 (1954).
1821. *Rundle R. E., Banks C. V.,* J. Phys. Chem., **67**, 508 (1963).
1822. *Russel B. G., Lubbe W. V., Wilson A., Jones E., Taylor J. D., Steele T. W.,* Talanta, **14**, 957 (1967).
1823. *Rush R. M., Yoe J. H.,* Analytic. Chem., **26**, 1345—1347 (1954).
1824. *Ryan D. E.,* Analyst, **85**, 569 (1960).
1825. *Ryan D. E.,* Analyst, **75**, 557—561 (1950).
1826. *Ryan D. E.,* Analyst, **76**, 731, 732 (1951).
1827. *Ryan D. E.,* Analyst, **76**, 310—313 (1951).
1828. *Ryan D. E.,* Canad. J. Chem., **38**, 2488—2492 (1960).
1829. *Ryan J. A., Bothan G. H.,* Analytic. Chem., **21**, 1521—1524 (1949).
1830. *Ryan D. E., McDonnell W. J., Beamish F. E.,* Analytic. Chem., **19**, 416, 417 (1947).
1831. *Ryan D. E., Lutwick G. D.,* Canad. J. Chem., **31**, 9—12 (1953).
1832. *Ryanasiewicz J., Flagg J. F.,* Analytic. Chem., **26**, 1506 (1954).
1833. *Шахова З. Ф., Моторкина Р. К., Мальцева Н. Н.,* ЖАХ, **12**, 95—99 (1957).
1834. *Sajo I.,* Acta chim. Acad. Sci. Hung., **6**, 251 (1955).
1835. *Salesin E. D., Gordon L.,* Talanta, **5**, 81—85 (1960).
1836. *Salesin E. D., Abrahamson E. W., Gordon L.,* Talanta, **9**, 699—714 (1962).
1837. *Salomon K., Cabrio B. W., Smith G. F.,* Arch. Biochem., **11**, 433—443 (1946).
1838. *Самуэльсон О.,* Применение ионного обмена в аналитической химии, ИЛ, М., 1955.
1839. *Sandell E. B.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **11**, 364, 365 (1939).
1840. *Sandell E. B.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **13**, 844 (1941).
1841. *Sandell E. B.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **14**, 82 (1942).
1842. *Sandell E. B.,* Analytic. Chem., **19**, 63 (1947).
1843. *Sandell E. B.,* Analytic. Chem., **20**, 253—256 (1948).
1844. *Сэндел Е.,* Колориметрические методы определения следов металлов, изд-во «Мир», М., 1964.
1845. *Sandell E. B., Neumayer J. J.,* Analytic. Chem., **23**, 1863—1865 (1951).
1846. *Sandell E. B., Spindler D. C.,* J. Amer. chem. Soc., **71**, 3806—3808 (1949).
1847. *Sagal S. P., Dey A. K.,* Mikrochem. J., **7**, 257—262 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **210**, 144 (1965).
1848. *Sangal S. P., Dey A. K.,* Mikrochim. Acta, 993—995 (1963).
1849. *Sangal S. P., Dey A. K.,* Z. analyt. Chem., **202**, 348 (1964).
1850. *Sangal S. P.,* Chim. analytique, **47**, 288, 289 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **222**, 77 (1966).
1851. *Sangal S. P.,* Microchem. J., **9**, 9—15 (1965).
1852. *Sangal S. P.,* Microchem. J., **11**, 508—512 (1966).
1853. *Sano H.,* Talanta, **2**, 187—190 (1959).
1854. *Van Santen R. T., Schlewitz J. H., Toy C. H.,* Analytica chim. Acta, **33**, 593—596 (1965).
1855. *Sarma P. L.,* Analytic. Chem., **36**, 1684, 1685 (1964).
1856. *Sarma D. V. N., Raghava Rao B. S. V.,* Analytica chim. Acta, **13**, 142—149 (1955).
1857. *Sauerbrunn R. D., Sandell E. B.,* J. Amer. chem. Soc., **75**, 3554 (1953).
1858. *Sauerbrunn R. D., Sandell E. B.,* Analytica chim. Acta, **9**, 86—90 (1953).
1859. *Савченко Р. С.,* Завод. лаб., № 2, 23 (1933).
1860. *Савченко Р. С.,* Завод. лаб., № 2, 24, 25 (1933).
1861. *Саввин С. Б.,* ДАН СССР, **127**, 1231—1234 (1959).
1862. *Savvin S. B.,* Talanta, **8**, 673—685 (1961).
1863. *Саввин С. Б.,* ЖАХ, **17**, 785—795 (1962).

1864. *Savvin S. B.*, Talanta, **11**, 7—19 (1964).
1865. *Саввин С. Б., Багреев В. В.*, Завод. лаб., **26**, 412—415 (1960).
1866. *Саввин С. Б., Басаргина Н. Н., Макарова В. П.*, ЖАХ, **18**, 61 (1963).
1867. *Саввин С. Б., Дедков Ю. М.*, ЖАХ, **19**, 21—27 (1964).
1868. *Саввин С. Б., Дедков Ю. М., Макарова В. П.*, ЖАХ, **17**, 43—47 (1962).
1869. *Саввин С. Б., Кадамер Д. С., Рябова А. С.*, ЖАХ, **19**, 561—563 (1964).
1870. *Саввин С. Б., Мук А. А.*, Bull. Inst. nucl. Sci. "Boris Kidrik", **12**, 97—107 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **193**, 285 (1963).
1871. *Sawada T., Kato S.*, Japan Analyst, **11**, 544—549 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **196**, 223 (1963).
1872. *Saywll L. G., Cunningham B. B.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **9**, 67—69 (1937).
1873. *Шмелева Г. Г., Коваленко П. Н.*, Передовые методы хим. техн. и контр. произв., 237—241 (1964).
1874. *Щербов Д. П., Иванкова А. И.*, Завод. лаб., **24**, 667—669 (1958).
1875. *Щербов Д. П., Иванкова А. И.*, Завод. лаб., **24**, 670—674 (1958).
1876. *Щербов Д. П., Плотникова Р. Н.*, Завод. лаб., **27**, 1058—1062 (1961).
1877. *Schachter D.*, J. Lab. clin. Med., **54**, 763—768 (1959); ref. Z. analyt. Chem., **177**, 459 (1960).
1878. *Scharrer K.*, Z. analyt. Chem., **128**, 435—440 (1948).
1879. *Scharrer K.*, Z. analyt. Chem., **128**, 441, 442 (1948).
1880. *Scheibl F., Saffer D.*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., **298**, 272—277 (1954).
1881. *Scherrer J. A.*, J. Res. nat. Bur. Standards, **15**, 585—588 (1935).
1882. *Scherrer J. A.*, J. Res. nat. Bur. Standards, **16**, 253 (1936).
1883. *Schilt A. A.*, Analytic. Chem., **30**, 1409—1411 (1958).
1884. *Schilt A. A., Hoyle W. C.*, Analytic. Chem., **39**, 114—117 (1967).
1885. *Schilt A. A., Smith G. F.*, Analytica chim. Acta, **15**, 567—572 (1956).
1886. *Schilt A. A., Smith G. F.*, Analytica chim. Acta, **16**, 401—405 (1957).
1887. *Schilt A. A., Smith G. F., Heimbuch A.*, Analytic. Chem., **28**, 809—812 (1956).
1888. *Шлефер Г. Л.*, Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах, изд-во «Химия», М. — Л., 1964.
1889. *Schleicher A., Bochem J.*, Z. analyt. Chem., **136**, 4—17 (1952).
1890. *Schlesinger N.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **58**, 1877 (1925).
1891. *Schleyerbach C.*, Dissertation, Hannover, 1965.
1892. *Schmidt W.*, Z. anorg. allg. Chem., **80**, 335, 336 (1913).
1893. *Schmuckler G.*, Talanta, **10**, 745—751 (1963).
1894. *Schmuckler G.*, Talanta, **12**, 281—290 (1965).
1895. *Schneider W.*, Einführung in die Koordinations-Chemie, Springer-Verlag KG, Berlin, Heidelberg, New York, 1968.
1896. *Schneider W. A., Sandell E. B.*, Mikrochim. Acta, 263—268 (1954).
1897. *Schoeller W. R.*, Analyst, **54**, 453—460 (1929).
1898. *Schoeller W. R.*, Analyst, **69**, 259—262 (1944).
1899. *Schoeller W. R., Holness H.*, Analyst, **70**, 319—323 (1945).
1900. *Schoeller W. R., Jahn K.*, Analyst, **52**, 504—514 (1927); ref. Z. anorg. allg. Chem., **169**, 326—328 (1928).
1901. *Schoeller W. R., Jahn C.*, Analyst, **57**, 72—78 (1932).
1902. *Schrauzer G. N.*, Chem. Ber., **95**, 1438 (1962).
1903. *Schröder K.*, Z. anorg. allg. Chem., **72**, 89, 99 (1911).
1904. *Schüller H.*, Mikrochim. Acta, 107—121 (1959).
1905. *Schulek E., Floderer I.*, Z. analyt. Chem., **117**, 176—195 (1939).
1906. *Schwartz A.*, Dissertation, Technion-Israel Institute of Technology Haifa, 1962.
1906a. *Schwarz V.*, Angew. Chem., **47**, 228 (1934).
1907. *Schwarz von Bergkamps E.*, Z. analyt. Chem., **83**, 345—350 (1931).
1908. *Schwarz von Bergkamps E.*, Z. analyt. Chem., **90**, 333—335 (1932).
1909. *Schwarzenbach G.*, Z. Elektrochem., **47**, 40 (1941).
1910. *Schwarzenbach G., Schweiz.* Chemiker-Ztg. Techn.-Ind., 28, 181, 377 (1945).
1911. *Schwarzenbach G.*, Helv. chim. Acta, **29**, 1338 (1946).
1912. *Schwarzenbach G., Ackermann H.*, Helv. chim. Acta, **30**, 1798 (1947).
1913. *Schwarzenbach G.*, Komlexon-Methoden. Firma Siegfried AG, Zofingen, 1948.
1914. *Schwarzenbach G.*, Chimia (Buenoc Aires), **3**, 1 (1949).
1915. *Schwarzenbach G.*, A Discussion on Coordination Chemistry, Butterwick Res. Lab., ICI, Paper No 3 (1950).
1916. *Schwarzenbach G.*, Helv. chim. Acta, **35**, 2344—2359 (1952).
1916a. *Schwarzenbach G.*, Analytica chim. Acta, **7**, 141 (1952).
1917. *Schwarzenbach G.*, Organische Komplexbildner, Experientia Suppl., **5**, 162 (1956).
1918. *Schwarzenbach G.*, The Determination of Stability Constants of Metal Complexes, in "Chimia inorganica", Accademia Naz. dei Lincei, Roma, 1961.
1919. *Schwarzenbach G.*, Advances in Inorg. and Radiochem., **3**, 157—258 (1961).

1920. *Schwarzenbach G.*, et al., Zahlreiche Arbeiten über Aminocarboxylate und Polyamine, Zusammenstellung in "Essays in Coordination Chemistry", Experientia Suppl., **9** (1964).
1921. *Schwarzenbach G., Ackermann H.*, Helv. chim. Acta, **31**, 1029 (1948).
1922. *Schwarzenbach G., Ackermann H.*, Helv. chim. Acta, **32**, 1682—1689 (1949).
1923. *Schwarzenbach G., Ackermann H., Ruckstuhl P.*, Helv. chim. Acta, **32**, 1175 (1949).
1923a. *Schwarzenbach G., Biedermann W.*, Helv. chim. Acta, **31**, 678 (1948).
1924. *Schwarzenbach G., Biedermann W., Bangerter F.*, Helv. chim. Acta, **29**, 811 (1946).
1925. *Шварценбах Г., Флашка Г.*, Комплексонометрическое титрование, изд-во «Химия». М., 1970.
1926. *Schwarzenbach G., Gysling H.*, Helv. chim. Acta, **32**, 528, 1108, 1314 (1949).
1927. *Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R.*, Helv. chim. Acta, 28, 828 (1945).
1928. *Schwarzenbach G., Mohler H., Sorge J.*, Helv. chim. Acta, **21**, 1636 (1935).
1929. *Schwarzenbach G., Willi A., Bach R. O.*, Helv. chim. Acta, **30**, 1303 (1947).
1930. *Schweitzer G. K., Storms L. E.*, Analytica chim. Acta, **19**, 154—158 (1958).
1931. *Schweitzer G. K., Storms L. E.*, Analytica chim. Acta, **19**, 159—161 (1958).
1932. *Scott R. O.*, Analyst, **66**, 142—148 (1941).
1933. *Scroggie L. E., Dean J. A.*, Analytica chem. Acta, **21**, 282—288 (1959).
1934. *Seamer P. A.* Nature (London), **184**, Suppl. **9**, 636, 637 (1959); ref. Z. analyt. Chem., **175**, 400 (1960).
1935. *Šedivec V., Vašak V.*, Chem. Listy, **45**, 435 (1951); ref. Z. analyt. Chem., **137**, 268 (1952/1953).
1936. *Sedivec V., Vasak V.*, Chem. Listy, **46**, 607 (1952); ref. Z. analyt. Chem., **141**, 145 (1954).
1937. *Щербов Д. П., Иванкова А. И., Гладышева Г. П.*, Завод. лаб., **33**, 683 (1967).
1938. *Шеянова Ф. Р., Айрапетьян А. Г., Рябова С. А., Рябов В. М.*, Труды хим. и хим. техн., 2, 410 (1959).
1939. *Sekido E., Fernando Q., Freiser H.*, Analytic. Chem., **35**, 1550 (1963).
1940. *Selmer-Olsen A. R.*, Analytica chim. Acta, **31**, 33 (1964).
1941. *Шемякин Ф. М., Чапнигин В. Ф.*, ЖАХ, 8, 536—542 (1935).
1942. *Шемякин Ф. М., Адамович В. В., Павлова Н. П.*, Завод. лаб., **5**, 1129—1131 (1936).
1943. *Sen B.*, Z. analyt. Chem., **157**, 2 (1957).
1944. *Sen B.*, Analytica chim. Acta, **21**, 35—40 (1959).
1945. *Sen B.*, Analytic. Chem., **31**, 881—884 (1959).
1946. *Sen Gupta J. G.*, Analytica chim. Acta, **23**, 462—466 (1960).
1947. *Sen Gupta J. G.*, Talanta, 8, 729—736 (1961).
1948. *Sen Gupta J. G.*, Talanta, 8, 785—792 (1961).
1949. *Senise P., Sant'Agostino L.*, Mikrochim. Acta, 1445—1455 (1956).
1950. *Senise P., Sant'Agostino L.*, Mikrochim. Acta, 572—591 (1959).
1951. *Senise P., Sant'Agostino L.*, Analytica chim. Acta, **22**, 296, 297 (1960).
1952. *Senkowski B. Z., Wollish E. G., Shafer E. G.*, Analytic. Chem., **31**, 1574—1576 (1959).
1953. *Sen Sarma R. N.*, Sci. and Culture (Calcutta), **20**, 448 (1955).
1954. *Sen Sarma R. N., Mallik A. K.*, Analytica chim. Acta, **12**, 329—334 (1955).
1955. *Sen Sarma R. N., Mallik A. K.*, Z. analyt. Chem., **148**, 179—181 (1955).
1956. *Сердюк Л. С., Лазорина С. М.*, ЖАХ, **21**, 561 (1966).
1957. *Сердюк Л. С., Лазорина С. М.*, ЖАХ, **21**, 563 (1966).
1958. *Серебрякова Г. В., Лукин А. М., Божевольнов Б. А.*, ЖАХ, **18**, 706—711 (1963).
1958a. *Seuthe A.*, Stahl u. Eisen, **64**, 493 (1944).
1959. *Seven M. J., Peterson R. E.*, Analytic. Chem., 30, 2016—2018 (1958).
1960. *Seyb K. E.*, Z. analyt. Chem., **226**, 159—170 (1967).
1961. *Shamir J., Schwartz A.*, Talanta, 8, 330—332 (1961).
1962. *Shaw P. A.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., 5, 93—95 (1933).
1963. *Shaw W. M.*, Analytic. Chem., **26**, 1212—1214 (1954).
1964. *Shell H. R.*, Analytic. Chem., 22, 326—328 (1950).
1965. *Shennan R. J., Smith J. H. F., Ward A. M.*, Analyst, **61**, 395—400 (1936).
1966. *Shennan R. J.*, Analyst, **64**, 14—16 (1939).
1967. *Shibata S.*, Analytica chim. Acta, **22**, 479—484 (1960).
1968. *Shibata S.*, Analytica chim. Acta, **23**, 367—369 (1960).
1969. *Shibata S.*, Analytica chim. Acta, **25**, 348—359 (1961).
1970. *Shibata S.*, Analytica chim. Acta, 28, 388—392 (1963).
1971. *Shibata S., Takeuchi F., Matsumae T.*, Analytica chim. Acta, **21**, 177—181 (1959).
1972. *Shigematsu T., Tabushi M.*, Japan Analyst, 8, 710—714 (1959); ref. Z. analyt. Chem., **176**, 294 (1960).
1973. *Shigematsu T., Tabushi M., Matsui M.*, Bull. Chem. Soc., Japan, **37**, 1333—1336 (1964).
1974. *Shijo Y., Takeuchi T.*, Japan Analyst, **13**, 536—540 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **217**, 315 (1966).

1975. *Shijo Y., Takeuchi T.,* Japan Analyst, **14**, 511—515 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **223**, 64 (1966).
1976. *Shimizu T., Kato K., Oyama S., Hosohara K.,* Japan Analyst, **15**, 120—124 (1966).
1977. *Shimizu S. T.,* Japan Analyst, **16**, 233—238 (1967); ref. Z. analyt. Chem., **234**, 280 (1968).
1978. *Shipman W. H., Foti S. C., Simon W.,* Analytic. Chem., **27**, 1240—1245 (1955).
1979. *Shipman W. H., Lai J. R.,* Analytic. Chem., **28**, 1151, 1152 (1956).
1980. *Shirley R. L., Benne E. J., Miller E. J.* Analytic. Chem., **21**, 300—303 (1949).
1981. *Shome S. Ch.,* Analytica chim. Acta, **3**, 679—685 (1949).
1982. *Shome S. Ch.,* Analyst, **75**, 27—32 (1950).
1983. *Short H. G.,* Analyst, **75**, 420 (1950).
1984. *Short H. G.,* Analyst, **76**, 710—714 (1951).
1985. *Shrivastava S. C., Sinha S. N., Dey A. K.,* J. prakt. Chem., [4], **20**, 70—80 (1963).
1986. *Sideris C. P., Young H. X., Chun H. H. Q.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **16**, 276 (1944).
1987. *Sides J. L., Kenner C. T.,* Analytic. Chem., **38**, 707 (1966).
1988. *Sidgwick N. V.,* The Electronic Theory of Valency, Oxford Unversity Press, London, 1927.
1989. *Sidgwick W. V. J.,* Chem. Soc. (London), **1941**, 433.
1990. *Sill C. W., Willis C. P.,* Analytic. Chem., **31**, 598—608 (1959).
1991. *Sill C. W., Willis C. P.,* Analytic. Chem., **34**, 954—964 (1962).
1992. *Sill C. W., Willis C. P., Flygare J. K.,* Analytic. Chem., **33**, 1671—1684 (1961).
1993. *Sillén L. G., Martell A. E.,* Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publ., Nr. **17**, Chem. Soc., London, 1964.
1994. *Silverman L.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **12**, 343, 344 (1940).
1995. *Silverman L., Moudy L., Hawley D. W.,* Analytic. Chem., **25**, 1369—1373 (1953).
1996. *Silverman L., Seitz R.,* Analytica chim. Acta, **20**, 340—343 (1959).
1997. *Silverman L., Shideler M. E.,* Analytic. Chem., **31**, 152—155 (1959).
1998. *Simonsen Sh., Christopher P.,* Analytic. Chem., **26**, 681—683 (1954).
1999. *Simpson C. T., Chandlee G. C.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **10**, 642, 643 (1938).
2000. *Singer L., Armstrong W. D.,* Analytic. Chem., **31**, 105—109 (1959).
2001. *Singer E., Matucha M.,* Z. analyt. Chem., **191**, 248—253 (1962).
2002. *Sinha S. N., Dey A. K.,* Chim. analytique, **45**, 224—236 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **204**, 207 (1964).
2003. *Sinha S. K., Shome S. C.,* Analytica chim. Acta, **21**, 459—462 (1959).
2004. *Sinha S. K., Shome S. C.,* Analytica chim. Acta, **24**, 33—36 (1961).
2005. *Sinha S. N., Sangal S. P., Dey A. K.,* Chemist-Analyst, **56**, 59, 60 (1967); ref. Z. analyt. Chem., **238**, 222 (1968).
2006. *Škerlak T., Glavaš M., Ribar T.,* Glasnik Društva Hemičara NR Bosne Herzegovine, **5, 43—54** (1956); ref. Chem. Zbl., **1959**, 17330.
2007. *Skogseid A.,* Dissertation, Oslo, 1948.
2008. *Skoog D. A., Lai M., Furst A.,* Analytic. Chem., **30**, 365—368 (1958).
2009. *Skraup Z. H.,* Mh. Chem., **3, 531** (1882).
2010. *Skraup Z. H.,* Mh. Chem., **4**, 695—699 (1883).
2011. *Slade P. E., Jonassen H. B.,* J. Amer. chem. Soc., **79**, 1277 (1957).
2012. *Smirnoff A. P.,* Helv. chim. Acta, **4**, 802 (1921).
2013. *Smith G. F.,* The Application of the Dioximes to Analytical Chemistry, Chemical Comp., Columbus-Ohio, 1940.
2014. *Smith G. F.,* Analytic. Chem., **26**, 1534 (1954).
2015. *Smith T. D.,* J. chem. Soc. (London), **1961**, 2554.
2016. *Smith T. D.,* Nature (London), **196**, 1092 (1962).
2017. *Smith G. F., Banick W. M.,* Analytica chim. Acta, **18**, 269—271 (1958).
2018. *Smith G. F., Banick W. M.,* Analyst, **83**, 661—666 (1958).
2019. *Smith G. F., Fritz J. S.,* Analytic. Chem., **20**, 874—876 (1946).
2020. *Smith G. F., McCurdy W. H.,* Analytic. Chem., **24**, 371—373 (1952).
2021. *Smith G. F., McCurdy W. H., Diehl H.,* Analyst, **77**, 418—422 (1952).
2022. *Smith E. L., Page J. E.,* J. Soc. Chem., Ind., **67**, 48 (1948).
2023. *Smith G. F., Wilkins D. H.,* Analytic. Chem., **25**, 510, 511 (1953).
2024. *Socolovschi R.,* Rev. Chem. (Bucurest), **2**, 737, 738 (1961); ref. analyt. Chem., **193**, 290 (1963).
2025. *Sogani N. C., Bharracharya S. C.,* Analytic. Chem., **28**, 81 (1956).
2026. *Sogani N. C., Bhattacharya S. C.,* Analytic. Chem., **28**, 1616—1618 (1956).
2027. *Салдатова Л. А., Килина З. Г., Катаев Г. А.,* ЖАХ, **19**, 1267 (1964).
2028. *Somidevamma G., Gopala Rao G.,* Z. analyt. Chem., **187**, 183—187 (1962).
2029. *Sommer L.,* Z. analyt. Chem., **164**, 299 (1958).
2030. *Sommer L.,* Z. analyt. Chem., **164**, 300—309 (1958).
2031. *Sommer L.,* Chem. Listy, **52**, 1485—1500 (1958); ref. Z. analyt. Chem., **171**, 215 (1959/1960).

2032. *Sommer L.*, Z. analyt. Chem., **171**, 410—420 (1959/60).
2033. *Sommer L.*, Z. analyt. Chem., **187**, 7—16 (1962).
2034. *Sommer L.*, Talanta, **9**, 439—447 (1962).
2035. *Sommer L.*, Z. analyt. Chem., **187**, 263—274 (1962).
2036. *Sommer L.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **27**, 2212—2216 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **197**, 445 (1963).
2037. *Sommer L.*, Folia facult. scient. nat. Univ., Purkynianae Brunensis, Chemia, **1**, V, 1 (1964).
2038. *Sommer L., Bartusek M.*, Folia facult. scient. nat. Univ., Purkynianae Brunensis, Chemia, **4**, VII, 5 (1966).
2039. *Sommer L., Hnilickova M.*, Analytica chim. Acta, **27**, 241—247 (1962).
2040. *Sommer L., Hnilickova M.*, Folia facult. scient. nat. Univ., Purkynianae Brunensis, Chemia, **1**, V, 113—190 (1964).
2041. *Sommer L., Ivanov V. M.*, Talanta, **14**, 171—185 (1967).
2042. *Sommer L., Šepel T., Kurilova L.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **30**, 3426—3454 (1965).
2043. *Sommer L., Šepel T., Kurilova L.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **30**, 3834—3860 (1965).
2044. *Sonnenschein W.*, Z. analyt. Chem., **168**, 18—28 (1959).
2045. *Sono K., Watanabe H., Mitsukami Y.*, Japan Analyst, **12**, 352—358 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **212**, 439 (1965).
2046. *Сотников В. С., Кононова А. М., Кононова Л. И., Яскевич М. Е.*, Завод. лаб., **39**, 10 (1967).
2047. *Souchay P.*, Ann. Chim. (Paris) [11], **20**, 73—95 (1945).
2048. *Souchay P.*, Polyanoins et Polycations, Gauthier-Villars, Paris, 1963.
2049. *Spacu G., Kuras M.*, Z. analyt. Chem., **104**, 88—93 (1936).
2050. *Spacu P., Popea F.*, Studii Cercetari Chim. (Bukarest), **9**, 139—147 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **188**, 120, 121 (1962).
2051. *Specker H., Hartkamp H.*, Z. analyt. Chem., **140**, 353—355 (1953).
2052. *Specker H., Hartkamp H., Kuchtner M.*, Z. analyt. Chem., **143**, 425—431 (1954).
2053. *Specker H., Jackwerth E.*, Naturwiss., **46**, 262 (1959).
2054. *Specker H., Kuchtner M., Hartkamp H.*, Z. analyt. Chem., **142**, 166—173 (1954).
2055. *Spicer G. S., Strickland J. D.*, J. chem. Soc. (London), **1952**, 4644—4650.
2056. *Spicer G. S., Strickland J. D. H.*, Analytica chim. Acta, **18**, 231 (1958).
2057. *Spicer G. S., Strickland J. D. H.*, Analytica chim. Acta, **18**, 523 (1958).
2058. *Sprain W., Banks C. V.*, Analytica chim. Acta, **6**, 363 (1952).
2059. *Sprain W., Banks C. V.*, Analytica chim. Acta, **6**, 364—367 (1952).
2060. *Srivastava S. C.*, Analytic. Chem., **35**, 1165, 1167 (1963).
2061. *Srivastava S. C., Good M. L.*, Analytica chim. Acta, **32**, 309—316 (1965).
2062. *Staats G., Brück H.*, Z. analyt. Chem., **230**, 271—276 (1967).
2063. *Stachtchenko J., Duval C.*, Analytica chim. Acta, **5**, 410—421 (1951).
2064. *Stanton R. E., McDonald A. J.*, Analyst, **87**, 299—301 (1962).
2065. *Stanton R. E., McDonald A. J.*, Analyst, **90**, 497—499 (1965).
2066. *Stantscheff P.*, Z. analyt. Chem., **220**, 33—37 (1966).
2067. *Staroščik R., Ladogorski P.*, Chem. analit. (Warschau), **9**, 97—102 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **207**, 136 (1965).
2068. *Staroščik R., Terpilowski I.*, Chem. analit. (Warschau), **7**, 803—808 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **200**, 139 (1964).
2069. *Stary J.*, Analytica chim. Acta, **28**, 132—149 (1963).
2070. *Stary J.*, Talanta, **13**, 421—437 (1966).
2071. *Stary J., Hladky E.*, Analytica chim. Acta, 28, 227—235 (1963).
2072. *Staten F. W., Huffmann E. W. D.*, Analytic. Chem., **31**, 2003—2007 (1959).
2073. *Stary J., Smizanska J.*, Analytica chim. Acta, **29**, 545—551 (1963).
2074. *Steele E. L., Yoe J. H.*, Analytic. Chem., **29**, 1622—1624 (1957).
2075. *Steele E. L., Yoe J. H.*, Analytica chim. Acta, **20**, 205—211 (1959).
2076. *Steigman J., Biernbaum N., Edmonds S. M.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **14**, 30 (1942).
2077. *Штейман Е. А., Добрынина С. Г., Мордовская Е. А.*, Завод. лаб. **30**, 1200 (1964).
2078. *Steinbach J. F., Freiser H.*, Analytic. Chem., **25**, 881—884 (1953).
2079. *Steinbach J. F., Freiser H.*, Analytic. Chem., **26**, 375—379 (1954).
2080. *Steinke I.*, Z. analyt. Chem., **233**, 265—268 (1968).
2081. *Sterges A. J., McIntire W. H.*, Analytic. Chem., **22**, 351—353 (1950).
2082. *Sterling C., Spuhr W. P.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **12**, 33, 34 (1940).
2083. *Stevens H. M.*, Analytica chim. Acta, **18**, 359—363 (1958).
2083a. *Stevens H. M.*, Analytica chim. Acta, **20**, 389 (1959).
2084. *Stevenson P. C., Franke A. A., Borg R., Nervic W.*, J. Amer. chem. Soc., **75**, 4876 (1953).
2085. *Stokely J. R., Jacobs W. D.*, Analytic. Chem., **35**, 149—152 (1963).

2086. *Столяров К. П.*, ЖАХ, **16**, 452—457 (1961).
2087. *Столяров К. П., Арбест Ф. Б.*, ЖАХ, **19**, 457—466 (1964).
2088. *Stoll K.*, Z. analyt. Chem., **112**, 81—90 (1938).
2089. *Stone I., Ettinger R., Gantz C.*, Analytic. Chem., **25**, 893—895 (1963).
2090. *Stoner R. E., Dasier W.*, Analytic. Chem., **32**, 1207—1209 (1960).
2091. *Stonhell L. G.*, Chemist-Analyst, **47**, 68, 69 (1958).
2091a. *Strafelda F.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **30**, 2320—2326 (1965).
2092. *Strafford N., Wyatt P. F.*, Analyst, **68**, 319 (1948).
2093. *Strafford N., Wyatt P. F., Kershaw F. G.*, Analyst, **70**, 232—246 (1945).
2094. *Strafford N., Wyatt P. F., Kershaw F. G.*, Analyst, **78**, 624, 625 (1953).
2095. *Straub G.*, Magyar Kemiai Folyoirat, **59**, 100—103 (1953); ref. Z. analyt. Chem., **143**, 133 (1954).
2096. *Strebinger R.*, Chemiker-Ztg., **42**, 242 (1918).
2097. *Стрейтвизер Э.*, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, изд-во «Мир», М., 1965.
2098. *Strelow F. W. E.*, Analytic. Chem., **33**, 1648—1650 (1961).
2099. *Strickland J. D. H.*, J. Amer. chem. Soc., **74**, 862—876 (1952).
2100. *Strickland E. H.*, Analyst, **80**, 548 (1955).
2101. *Stross W., Stross G.*, Metallurgia (Manchester), **45**, 315—318 (1952).
2102. *Studlar K., Janousek J.*, Talanta, **8**, 203—208 (1961).
2103. *Stumpf K. E.*, Z. analyt. Chem., **138**, 30—41 (1953).
2104. *Sudo E.*, J. chem. Soc. (Japan), Pure Chem. Sect., **77**, 1451 (1956).
2105. *Sudo E., Ogawa H.*, Japan Analyst, **13**, 406—412 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **217**, 378 (1966).
2106. *Sugawara K., Tanaka M., Kanamori S.*, Bull. chem. Soc., Japan, **29**, 670—673 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **157**, 119 (1957).
2107. *Sugawara K., Kanamori S.*, Bull. chem. Soc., Japan, **34**, 258 (1961).
2108. *Suk V.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **31**, 367—370 (1966).
2109. *Suk V., Malat M.*, Chemist-Analyst, **45**, 30 (1956).
2110. *Suk V., Malat M., Jenickova A.*, Chem. Listy, **48**, 1511 (1954).
2111. *Suk V., Malat M., Ryba O.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **19**, 258 (1954).
2112. *Suk V., Malat M., Ryba O.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **19**, 679 (1954).
2113. *Suk V., Nemcova J., Malat M.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **30**, 2538—2543 (1965).
2114. *Suk V., Smetanova M.*, Collect. czechoslov. chem. Commun., **30**, 2532—2537 (1965).
2115. *Sultzaberger J. A.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **15**, 408 (1943).
2116. *Surasiti C., Sandell E. B.*, Analytica chim. Acta, **22**, 261 (1960).
2117. *Sureau R.*, Chimia, **19**, 254—260 (1965).
2118. *Шустрова М. В., Назаренко В. А.*, ЖАХ, **18**, 964—971 (1963).
2119. *Sutra G., Darmois E.*, Bull. Soc. chim. Belges, **62**, 104 (1953).
2120. *Suzuki K., Yamasaki K.*, J. Inorg. nuclear. Chem., **28**, 473—480 (1966).
2121. *Suzuki N., Yoshida H.*, J. chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect., **80**, 1005 (1959).
2122. *Svach M.*, Z. analyt. Chem., **149**, 325—328 (1956).
2123. *Svach M.*, Z. analyt. Chem., **149**, 414—416 (1956).
2124. *Svach M.*, Z. analyt. Chem., **149**, 417—419 (1956).
2125. *Швайгер М. И., Руденко Е. И.*, Завод. лаб., **26**, 939 (1960).
2126. *Svoboda V., Chromy V.*, Talanta, **13**, 237—244 (1966).
2127. *Svoboda V., Chromy V.*, Talanta, **12**, 431—436 (1965).
2128. *Swank H. W., Mellon M. G.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **9**, 406—409 (1937).
2129. *Swank H. W., Mellon M. G.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **10**, 7—9 (1938).
2129a. *Sweetser P. B., Bricker C. E.*, Analytic. Chem., **25**, 253 (1953).
2130. *Sweetser P. B., Bricker C. E.*, Analytic. Chem., **26**, 195 (1954).
2131. *Swift E. H.*, J. Amer. chem. Soc., **46**, 2375 (1924).
2132. *Szabo Z. G., Beck M. T.*, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **4**, 211—222 (1954); ref. Z. analyt. Chem., **147**, 113 (1955).
2133. *Szonn D.*, Dissertation, Münster, 1968.
2134. *Takamoto S.*, J. chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect., **76**, 1342 (1955).
2135. *Takamoto S.*, Japan Analyst, **4**, 178 (1959).
2136. *Takano T.*, Japan Analyst, **15**, 1087—1092 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **233**, 120 (1967).
2137. *Takano T.*, Japan Analyst, **16**, 27—31 (1967); ref. Z. analyt. Chem., **239**, 410 (1968).
2138. *Takehara H., Takeshita T., Hara I.*, Japan Analyst, **15**, 332—338 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **229**, 461 (1967).
2139. *Takeuchi T., Shijo Y.*, Japan Analyst, **15**, 473—477 (1967); ref. Z. analyt. Chem., **228**, 382 (1967).
2140. *Takiyama K., Salesin E. D., Gordon L.*, Talanta, **5**, 231—237 (1960).
2141. *Талипов Ш. Т., Джанабаева Р. С., Чапрасова Л. В., Гутникова Р. И.*, Научн. труды Ташк. гос. унив., **263**, 72—76 (1964).

2142. *Tanaka M., Kawashima T.*, Talanta, **12**, 211—219 (1965).
2143. *Tanaka M., Kojima I.*, Analytica chim. Acta, **36**, 522—525 (1966).
2144. *Tanaka M., Morikawa H.*, Japan Analyst, **10**, 396 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **189**, 286 (1962).
2145. *Tanaka K., Yamayosi K.*, Japan Analyst, **13**, 540 (1964).
2146. *Tandon S. G., Bhattacharya S. C.*, Analytic. Chem., 32, 194—196 (1960).
2147. *Tandon S. G., Bhattacharya S. C.*, Analytic. Chem., 33, 1267—1270 (1961).
2148. *Tandon J. P., Mehrotra R. C.*, Z. analyt. Chem., **176**, 87—90 (1960).
2149. *Taras M.*, Analytic. Chem., **20**, 1156—1158 (1948).
2150. *Тартаковский В. Я.*, Завод. лаб., **9**, 971 (1940).
2151. *Taube H., Posey F. A.*, J. Amer. chem. Soc., **75**, 1463 (1953).
2152. *Taylor G.*, Analyst, **81**, 369—371 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **155**, 382 (1957).
2153. *Черняков Н. Я., Остроумов Е. А.*, Anal. Chim. anal. appl., **18**, 201 (1938); ref. Z. analyt. Chem., **115**, 354—356 (1938/39).
2154. *Tertipis G., Beamish F. E.*, Analytic. Chem., **32**, 486—489 (1960).
2155. *Tertipis G., Beamish F. E.*, Analytic. Chem., **34**, 623—625 (1962).
2156. *Tertoolen J. F. W., Detmar D. A., Buijze C.*, Z. analyt. Chem., **167**, 401—408 (1959); **171**, 80 (1959).
2157. *Testa C.*, Analytica chim. Acta, **25**, 525—532 (1961).
2158. *Testa C., J.* Chromatogr., **5**, 236—243 (1961).
2159. *Testa C.*, Analytic. Chem., **34**, 1556 (1962).
2160. *Thaler H., Mühlberger F. H.*, Z. analyt. Chem., **144**, 241—256 (1955).
2161. *Thamer B. J., Vougt A. F.*, J. Amer. chem. Soc., **73**, 3197—3202 (1951).
2162. *Thatcher L. L.*, Analytic. Chem., **29**, 1709—1712 (1957).
2163. *Theis M.*, Z. analyt. Chem., **144**, 275 (1955).
2164. *Thiel A., Peter O.*, Z. analyt. Chem., **103**, 161—166 (1935).
2165. *Thierig D.*, Dissertation, Hannover, 1966, S. 104.
2166. *Thierig D.*, Z. analyt. Chem., **211**, 162 (1965).
2167. *Thierig D., Umland F.*, Z. analyt. Chem., **211**, 161 (1965).
2168. *Thierig D., Umland F.*, Z. analyt. Chem., **215**, 24—30 (1966).
2169. *Thierig D., Umland F.*, Z. analyt. Chem., **221**, 229 (1966).
2169a. *Thierig D., Umland F.*, Z. analyt. Chem., **240**, 19—23 (1968).
2170. *Thiers R., Graydon W., Beamish E. F.*, Analytic. Chem., **20**, 831—837 (1948).
2171. *Thomason P. F., Perry M. A., Byerly W. M.*, Analytic. Chem., **21**, 1239—1241 (1949).
2172. *Thomson R. Z.*, J. Soc. chem. Ind., **12**, 432 (1893).
2173. *Thompson S. O., Beamish F. E., Scott M.*, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **9**, 420—422 (1937).
2174. *Thornton W. M.*, jr., Z. anorg. allg. Chem., **87**, 375—383 (1914).
2175. *Thornton W. M.*, jr., *Hayden E. M.*, Z. anorg. allg. Chem., **89**, 377—382 (1914).
2176. *Thrun W. E.*, Analytic. Chem., **22**, 918—920 (1950).
2177. *Тихонов В. А.*, ЖАХ, **21**, 1172—1178 (1966).
2178. *Тихонов В. Н.*, ЖАХ, **19**, 1204—1209 (1964).
2179. *Тихонов В. Н.*, ЖАХ, **20**, 214 (1965).
2180. *Тихонов В. Н.*, ЖАХ, **20**, 941—946 (1965).
2181. *Тихонов В. Н.*, ЖАХ, **20**, 1219 (1965).
2182. *Тихонов В. Н.*, ЖАХ, **21**, 1172—1178 (1966).
2183. *Тихонов В. Н., Гранкина М. Я., Королева В. И.*, ЖАХ, **19**, 59 (1964).
2184. *Тихонова А. А., Тимофеева Н. И.*, ЖАХ, **21**, 289—291 (1966).
2185. *Tocher M. I., Whitney D. C., Diamond R. M.*, J. Phys. Chem., **68**, 368—374 (1964).
2186. *Толубара А. И., Усатенко Ю. И.*, Завод. лаб., **32**, 807 (1966).
2187. *Tomic E. A., Bernard J. L.*, Analytic. Chem., **34**, 632—635 (1962).
2188. *Tompsett S. L., McAllister R. A.*, Analyst, **74**, 315, 316 (1949).
2189. *Tompsett S. L., Anderson A. B.*, Biochem. J., **29**, 1851—1864 (1935).
2190. *Tonosaki K.*, Bull. chem. Soc., Japan, **39**, 425—428 (1966); ref. Z. analyt. Chem., **229**, 128 (1967).
2191. *Tonosaki K., Sakai K.*, Japan Analyst, **14**, 495—500 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **223**, 47 (1966).
2192. *Toporcer L. H., Dessy R. E., Green S. I. E.*, Inorg. Chem., **4**, 1649—1655 (1965).
2193. *Toribara T. Y., Chen P. S.*, jr., Analytic. Chem., **24**, 539—542 (1952).
2194. *Toribara T. Y., Sherman R. E.*, Analytic. Chem., **25**, 1594—1597 (1953).
2195. *Trepka-Bloch E.*, Chemist-Analyst, **43**, 63 (1954).
2195a. *Tribalat S.*, Analytica chim. Acta, **3**, 143 (1949).
2195б. *Tribalat S.*, Phenium Paper. Symp. Chicago, **1960**, 191 (1962).
2195в. *Tribalat S., Pamm I., Jungfleisch M. L.*, Analytica chim. Acta, **6**, 142 (1952).
2196. *Tripathi K. K., Banerjea D.*, Z. analyt. Chem., **168**, 407—410 (1959).
2197. *Trudell L., Boltz D. F.*, Analytic. Chem., **35**, 2122—2124 (1963).
2198. *Tschugaeff L. A.*, Z. anorg. allg. Chem., **46**, 144—169 (1905).
2199. *Tschugaeff L. A.*, Ber. dtsch. chem. Ges., **39**, 3190—3201 (1906).
2200. *Tschugaeff L. A.*, J. prakt. Chem. [2], **75**, 153—168 (1907).

2201. *Tsuchiga,* Japan Analyst, **9**, 934—939 (1960); ref. Z. analyt. Chem., **185**, 136 (1962).
2202. *Tulio J. W., Stringer W. J., Harrison G. A.,* Analyst, **74** 296—299 (1949); ref. Z. analyt. Chem., **131**, 217 (1950).
2203. *Tuma H., Tietz N.,* Chem. Listy, **51**, 722 (1957); ref. Z. analyt. Chem., **160**, 292 (1958).
2204. *Turner W. A.,* Amer. J. Sci., **41**, 339 (1916).
2205. *Turkevič N. M.,* Z. anal. Chim., **10**, 47—50 (1955).
2206. *Turkington R. W., Tracy F. M.,* Analytic. Chem., **30**, 1699—1701 (1958).
2207. *Зинберг С. Л.,* Завод. лаб., **1**, 18—20 (1933); ref., C. A., **28**, 4334 (1934).
2208. *Ubaldini I.,* Gazz. chim. ital., **78**, 293—301 (1948).
2209. *Ubaldini I., Nebbia L.,* Chim. e Ind. (Milano), **33**, 360 (1951).
2210. *Ubaldini I., Nebbia L.,* Ann. Chim., **41**, 181—187 (1951); ref. Z. analyt. Chem., **137**, 271 (1952/1953).
2211. *Ubaldini I., Capizzi Maitan F.,* Ann. Chim., **44**, 530—532 (1954).
2212. *Ubaldini I.,* Z. analyt. Chem., **147**, 78 (1955).
2213. *Ueno K.,* Analytic. Chem., **29**, 1668, 1669 (1957).
2214. *Ullenburg J. Y., Leddicotte G. W., Moore F. L.,* Analytic. Chem., **26**, 1939 (1954).
2215. *Umemura T.,* J. chem. Soc. Japan, **61**, 25 (1940).
2216. *Umemoto S.,* Bull. chem. Soc. Japan, **29**, 845—852 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **157**, 354 (1957).
2217. *Umemura T.,* J. chem. Soc. Japan, **61**, 28 (1940).
2218. *Umland F.,* Z. Elektrochem., **60**, 689—721 (1956).
2219. *Umland F.,* Z. analyt. Chem., **190**, 186—200 (1962).
2220. *Umland F.,* Z. analyt. Chem., **190**, 200—207 (1962).
2221. *Umland F., Adam K.,* Z. anorg. allg. Chem., **341**, 308—314 (1965).
2222. *Umland F., Adam K.,* Z. anorg. allg. Chem., **341**, 315—323 (1965).
2223. *Umland F., Adam K.,* Übungsbeispiele aus der Anorganischen Experimentalchemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1968.
2224. *Umland F., Gudmundsson G. H., Adam K.,* Naturwiss., **48**, 49 (1961).
2225. *Umland F., Hoffmann W.,* Angew. Chem., **68**, 704 (1956).
2226. *Umland F., Hoffmann W.,* Analytica chim. Acta, **17**, 234—239 (1957).
2227. *Umland F., Hoffmann W.,* Analytica chim. Acta, **17**, 240—246 (1957).
2228. *Umland F., Hoffmann W.,* Z. analyt. Chem., **168**, 268—283 (1959).
2229. *Umland F., Hohaus E.,* Angew. Chem., **79**, 1072 (1967).
2230. *Umland F., Hoffamann W., Meckenstock K.-U.,* Z. analyt. Chem., **173**, 211—227 (1960).
2231. *Umland F., Janssen A.,* Fortschr. chem. Forsch., **6**, 582—639 (1966).
2232. *Umland F., Janssen A.,* Z. analyt. Chem., **249**, 186—188 (1970).
2233. *Umland F., Kirchner K.,* Z. anorg. allg. Chem., **280**, 211—222 (1955).
2234. *Umland F., Meckenstock K.-U.,* Z. analyt. Chem., **165**, 161—179 (1959).
2235. *Umland F., Meckenstock K.-U.,* Angew. Chem., **71**, 373 (1959).
2236. *Umland F., Meckenstock K.-U.,* Z. analyt. Chem., **177**, 244—265 (1960).
2237. *Umland F., Meckenstock K.-U.,* Angew. Chem., **72**, 324 (1960).
2238. *Umland F., Meckenstock K.-U.,* Z. analyt. Chem., **176**, 96—100 (1960).
2239. *Umland F., Meckenstock K.-U.,* Z. analyt. Chem., **176**, 100—110 (1960).
2240. *Umland F., Poddar B. K., Meckenstock K.-U.,* Z. analyt. Chem., **185**, 362 (1962).
2241. *Umland F., Poddar B. K., Meckenstock K.-U.,* Z. analyt. Chem., **185**, 368—372 (1962).
2242. *Umland F., Puchelt H.,* Analytica chim. Acta, **16**, 334—339 (1957).
2243. *Umland F., Puchelt H.,* Analytica chim. Acta, **16**, 334—345 (1957).
2244. *Umland F., Poddar B. K., Meckenstock K.-U.,* Z. analyt. Chem., **185**, 362—372 (1962).
2245. *Umland F., Poddar B. K.,* Angew. Chem., **77**, 1012 (1965).
2246. *Umland F., Pottkamp F.,* Z. analyt. Chem., **241**, 223, 234 (1968).
2247. *Umland F., Poddar B. K., Stegemeyer H.,* Z. analyt. Chem., **216**, 215—250 (1966).
2248. *Umland F., Rachwitz W.,* Angew. Chem., 74, 513 (1962).
2249. *Umland F., Schleyerbach C.,* Angew. Chem., **77**, 426, 427 (1965); Angew. Chem. (Internat. Edit.), **4**, 432 (1965).
2250. *Umland F., Schleyerbach V.,* Angew. Chem., **77**, 169 (1965); Angew. Chem. (Internat. Edit.), 4, 151 (1965).
2251. *Umland F., Thierig D., v. Schnering H. G., Fedder W.,* XI. I.C.C.C., Haifa u. Jerusalem, Sept. 1968, "Progress in Coordination Chemistry", D 39, 281, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 1968; Dissertation *Fedder W.*, Munster, 1968/1969.
2252. *Umland F., Schünemann D.,* Angew. Chem., **70**, 403 (1958).
2253. *Umland F., Thierig D.,* Angew. Chem., **74**, 388 (1962).
2254. *Umland F., Thierig D.,* Z. analyt. Chem., **197**, 151—158 (1963).
2255. *Umland F., Thierig D.,* в печати.
2256. *Umland F., Thierig D., Müller G.,* Z. analyt. Chem., **215**, 401 (1966).

2257. *Umland F., Thierig D.,* Z. analyt. Chem., **197**, 159, 160 (1963).
2258. *Umland F., Weyer F. G.,* Z. analyt. Chem., **178**, 273 (1960/1961).
2259. *Umland F., Wunsch G.,* в печати.
2260. *Umland F., Wunsch G.,* Z. analyt. Chem., **213**, 186—189 (1965).
2261. *Umland F., Weyer F. G.,* Klin. Wschr., **33**, 237, 238 (1955).
2262. *Umland F., Wünsch G.,* Z. analyt. Chem., **213**, 190—194 (1965).
2263. *Umland F., Wünsch G.,* Z. analyt. Chem., **225**, 362—378 (1967).
2264. *Underwood A. L.,* Analytic. Chem., **25**, 1910 (1953).
2265. *Underwood A. L., Neuman W. F.,* Analytic. Chem., **21**, 1348—1352 (1949).
2266. *Underhill F.-P., Peterman F. I.,* Chem. Zbl., **1011**, 109 (1930).
2267. *Underhill F.-P., Peterman F. I.,* Amer. J. Physiol., **90**, 1—14 ((1929).
2268. *Uno T., Akihama S.,* Japan Analyst, **10**, 822—827 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **189**, 271 (1962).
2269. *Uno T., Akihama S.,* Japan Analyst, **10**, 941—945 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **192**, 312 (1963).
2270. *Urbach C., Baril R.,* Mikrochemie, **14**, 343 (1934).
2271. *Urech P.,* Helv. chim. Acta, **25**, 1115—1125 (1942).
2272. U. S. Atomic Energ. Commission, ORNL-Reports, Nr. 1734, 1922, 1959 (1955).
2273. *Uzumasy Y., Washizuka S.,* Bull. chem. Soc. Japan, **29**, 403—407 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **155**, 382 (1957).
2274. *Valach R.,* Talanta, **8**, 443, 444 (1961).
2275. *Valach R.,* Talanta, **9**, 341—348 (1962).
2276. *Valcha J.,* Chem. Zvesti, **10**, 368—374 (1956); ref. Z. analyt. Chem., **155**, 238 (1957).
2277. *Vance J. E., Borup R. E.,* Analytic. Chem., **25**, 610—615 (1953).
2278. *Vanossi R.,* An. Soc. sci. argent., **153**, 49 (1952).
2279. *Vašak V., Šedivec V.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **15**, 1076 (1950); ref. Z. analyt. Chem., **137**, 223 (1952/1953).
2280. *Vašak V., Šedivec V.,* Chem. Listy, **46**, 341 (1952); ref. Z. analyt. Chem., **139**, 218 (1953).
2281. *Veale C. R.,* Analyst, **85**, 130—133, 133—139 (1960).
2282. *Veening H., Brandt W. W.,* Analytic. Chem., **32**, 1426—1428 (1960).
2283. *Venkateswarlu Ch., Purushottam A., Raghava Rao B. S. V.,* Z. analyt. Chem., **133**, 251—254 (1951).
2284. *Venkataramaniah M., Rhaghava Rao B. S. V.,* J. Indian chem. Soc., **28**, 257 (1951); ref. Z. analyt. Chem., **138**, 199 (1953).
2285. *Venkateswarlu Ch., Raghava Rao B. S. V.,* J. Indian. chem. Soc., **28**, 354 (1951).
2286. *Verstegen J. M. P., Ketelaar J. A. A.,* Trans. Faraday Soc., **57**, 1527 (1961).
2287. *Виноградов А. В., Евсеева Е. И.,* Завод. лаб., **25**, 550—552 (1959).
2288. *Vogel,* Schweiggers's Journal, **18**, 212 (1815); ref. J. prakt. Chem., (N. F.), **2**, 86—98 (1870).
2289. *Vogel H. W.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **12**, 2313 (1877).
2290. *Vogel J., Monnier D., Haerdi W.,* Analytica chim. Acta, **24**, 55—60 (1961).
2291. *Володарская Р. С., Деревянко Г. Н.,* Завод. лаб., **29**, 148, 149 (1963).
2292. *Vosburgh W. C., Cooper G. R.,* J. Amer. chem. Soc., **63**, 437 (1941).
2293. *Воскресенская Н. Т.,* ЖАХ, **11**, 585—589 (1956).
2294. *Voter R. C., Banks Ch. V., Diehl H.,* Analytic. Chem., **20**, 458—460 (1948).
2295. *Voter R. C., Banks C. V., Diehl H.,* Analytic. Chem., **20**, 652—654 (1948).
2296. *Voter R. C., Banks Ch. V.,* Analytic. Chem., **21**, 1320—1323 (1949).
2297. *Vřeštál J., Havír J., Brandštetter J., Kotrly S.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **23**, 886 (1958).
2298. *Vřeštál J., Havír J., Brandštetter J., Kotrly S.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **24**, 360 (1959).
2298a. *Vydra F., Karlik M.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **22**, 401 (1957).
2299. *Vydra F., Kopanica M.,* Chemist-Analyst, **52**, 88, 90, 92—94 (1963).
2300. *Vydra F., Markova V.,* Talanta, **10**, 339—346 (1963).
2301. *Vydra F., Markova V.,* Z. analyt. Chem., **192**, 347—350 (1963).
2302. *Vydra F., Přibil R.,* Talanta, **3**, 72—80 (1959).
2303. *Vydra F., Přibil R., Körbl J.,* Collect. czechoslov. chem. Commun., **24**, 2623 (1959).
2304. *Wadelin C., Mellon M. G.,* Analytic. Chem., **25**, 1668—1673 (1953).
2305. *Wänninen E., Ringbom A.,* Analytica chim. Acta, **12**, 308 (1955).
2306. *Wagner V. L., Yoe J. H.,* Talanta, 2, 223—229 (1959).
2307. *Wagner V. L., Yoe J. H.,* Talanta, 2, 239—243 (1959).
2308. *Walter J. L., Freiser H.,* Analytic. Chem., **24**, 984—986 (1952).
2309. *Walter J. L., Freiser H.,* Analytic. Chem., **25**, 127—130 (1953).
2310. *Walter J. L., Freiser H.,* Analytic. Chem., **26**, 217—221 (1954).
2311. *Walton H. F.,* Analytic. Chem., **40**, 51R — 62R (1968).
2312. *Ward F. N., Lakin H. W.,* Analytic. Chem., **26**, 1168 (1954).
2313. *Watanabe K.,* J. Chem. Soc. Japan, **77**, 1008 (1956).
2314. *Waterbury G. R., Bricker C. E.,* Analytic. Chem., **29**, 129—135 (1957).

2315. *Watkinson J. H.,* Analytic. Chem., **32**, 981—983 (1960).
2316. *Wawrzyczek W., Majkowska H.,* Z. analyt. Chem., **199**, 430—432 (1964).
2317. *Wawrzyczek W., Majkowska H., Soboczynska J.,* Z. analyt. Chem., **188**, 88, 89 (1962).
2318. *Weber H.,* Z. analyt. Chem., **50**, 50—54 (1911).
2319. *Weber O. A., Vouk V. B.,* Analyst, **85**, 40—45 (1960).
2320. *Wehber P.,* Z. analyt. Chem., **150**, 186 (1956).
2321. *Wehber P.,* Z. analyt. Chem., **158**, 10 (1957).
2322. *Wehber P.,* Z. analyt. Chem., **158**, 321 (1957).
2323. *Wehber P.,* Z. analyt. Chem., **166**, 186 (1959).
2324. *Weissler A., White C. E.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **18**, 530 (1946).
2325. *Weissmann S. J.,* J. Chem. Phys., **10**, 214 (1942).
2326. *Wenger P., Cimerman Ch., Wyszewianska M.,* Mikrochemie, **18**, 182—184 (1935).
2327. *Wenger P., Duckert R., Blancpain Cl. P.,* Helv. chim. Acta, **20**, 1427—1446 (1937).
2328. *Wenger P. E., Duckert R., van Nieuwenburg C. J., Gillis G.* (Herausg.), Second Report of the Internat. Committee on New Analyt. Reactions and Reagents of the Internat. Union of Chemistry, New York und Amsterdam, 1948.
2329. *Wenger P., Masset E.,* Helv. chim. Acta, **23**, 34—38 (1940).
2330. *Werner A.,* Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz. Habilitationsschrift, ETH, Zürich, 1891.
2331. *Werner A.,* Z. anorg. allg. Chem., **3**, 267—330 (1893).
2332. *Werner A.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **34**, 2584—2593 (1901).
2333. *Werner A.,* Ber. dtsch. chem. Ges., **44**, 1887, 2445, 3272, 3279 (1911).
2334. *Werner A.,* Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 4. Aufl.; Verlag Friedr. Vieweg u. Sohn GmbH, Braunschweig, 1920 (есть перевод 5-го издания: *Вернер А.,* Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ, ХИМТЕОРЕТ, Л., 1936).
2335. *Werner A.,* Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 8. Aufl.; bearbeitet von Pfeiffer O., Verlag Friedr, Vieweg u. Sohn GmbH, Braunschweig, 1923.
2336. *Werner H.,* Z. analyt. Chem., **168**, 266 (1959).
2337. *Werrmann H. R.,* Diplomarbeit, Hannover, 1955.
2338. *Werz W., Neuberger A.,* Arch. Eisenhuttenwes., **26**, 205—208 (1955).
2339. *Van Wesemael J. Ch.,* Analytica chim. Acta, **25**, 238—247 (1961).
2340. *Wesp E. F., Brode W. R.,* J. Amer. chem. Soc., **56**, 1037—1042 (1934).
2341. *West T. S.,* Metallurgia (Manchester), **53**, 91—96, 132—134, 185—188, 233—236, 240; H. 320, 292—294; H. 321, 47—51; H. 322, 103—106 (1950).
2342. *West P. W.,* Acta chim. Acad. Sci. Hung., **34**, 144—149 (1962).
2343. *West P. W., Hamilton W. C.,* Analytic. Chem., **24**, 1025 (1952).
2344. *West P. W., Tokos J. V.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **16**, 761, 762 (1944).
2345. *Westheimer F. H., Ingraham L. L.,* J. phys. Chem., **60**, 1668—1670 (1956).
2346. *Westland A. D., Beamish F. E.,* Analytic. Chem., **26**, 739—741 (1954).
2347. *Westland A. D., Beamish F. E.,* Mikrochim. Acta, 1474—1479 (1956).
2348. *Westland A. D., Beamish F. E.,* Mikrochim. Acta, 625—639 (1957).
2349. *Westwood W., Mayer A.,* Analyst, **73**, 275—282 (1948).
2350. *Wetlesen C. U.,* Analytica chim. Acta, **16**, 268—270 (1957).
2351. *Wetlesen C. P., Omang S. H.,* Analytica chim. Acta, **24**, 294—297 (1961).
2352. *Weyers J., Gancarczyk T.,* Z. analyt. Chem., **235**, 418—421 (1968).
2353. *Wheland W. H.,* Resonance in Organic Chemistry, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1955.
2354. *White C. E., Eletcher M. H., Friedmann T. E., Kavanagh K., Leininger E. E., Murata S. K.,* Analytic. Chem., **24**, 1965 (1952).
2355. *White C. E., Hoffmann D. E.,* Analytic. Chem., **29**, 1105—1108 (1957).
2356. *White C. E., Lowe C. S.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **12**, 229—231 (1940).
2357. *White C. E., Rose H. J.,* Analytic. Chem., **25**, 351—353 (1953).
2358. *White J. M., Kelly P., Li N. C.,* J. inorg. nuclear Chem., **16**, 337 (1961).
2359. *White J. M., Tang P., Li N. C.,* J. inorg. nuclear Chem., **14**, 255 (1960).
2360. *Wiberley S. E., Bassett L. G.,* Analytic. Chem., **21**, 609—612 (1949).
2361. *Wichmann H. J.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **11**, 66—72 (1939).
2362. *Wicklien H. A., Hoard J. L.,* J. Amer. chem. Soc., **81**, 549 (1959).
2363. *Widtman V.,* Chem. Listy, **58**, 211—215 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **208**, 371 (1965).
2364. *Wilkins D. H., Schilt A. A., Smith G. F.,* Analytic. Chem., **27**, 1574, 1575 (1955).
2365. *Wilkins D. H., Smith G. F.,* Analytica chim. Acta, **9**, 338—348 (1953).
2366. *Wilkins H.,* Analytica chim. Acta, **20**, 324 (1959).
2367. *Will F., Yoe J. H.,* Analytica chim. Acta, 8, 546—557 (1953).
2368. *Willard H. H., Kaufman S.,* Analytic. Chem., **19**, 505 (1947).
2369. *Williams K. T., Wilson J. R.,* Analytic. Chem., **33**, 244, 245 (1961).
2370. *Williams M. B., Moser J. H.,* Analytic. Chem., **25**, 1414—1417 (1953).
2371. *Williams R. J. P.,* J. phys. Chem., **58**, 121—126 (1954).

2372. *Willoughby C. E., Wilkins E. S.,* jr., *Kraemer E. O.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **7**, 285, 286 (1935).
2373. *Wilson A. L.,* Analyst, **87**, 884—894 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **201**, 220, 221 (1964).
2374. *Wilson H. N., Skinner J. M.,* Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, **79**, 574—581 (1960).
2375. *Wilson C. L., Wilson D. W.,* Comprehensive Analytical Chemistry **Ic**, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, Princetown, 1962.
2376. *Winkler W. O.,* J. Assoc. off. agr. Chem., **21**, 220—228 (1938).
2377. *Winter O. B., Robinson H. M., Lamb F. W., Miller E. J.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **7**, 265—271 (1935).
2378. *Winter B., Thurn E., Bird D.,* J. Amer. chem. Soc., **51**, 2721 (1929).
2379. *Wirtz H.,* Z. analyt. Chem., **117**, 6—9 (1939).
2380. *Wirtz H.,* Z. analyt. Chem., **122**, 88—94 (1943).
2381. *Wise W. M.,* Dissertation, Purdue Univ., 1955.
2382. *Wise W. M., Brandt W. W.,* Analytic. Chem., **26**, 693—697 (1954).
2383. *Wise W. M., Brandt W. W.,* Analytic. Chem., **27**, 1392—1395 (1955).
2384. *Wohler L., Metz L.,* Z. anorg. allg. Chem., **149**, 297—323 (1925).
2385. *Wold A., Baird J. H., Hough C. R.,* Analytic. Chem., **26**, 546 (1954).
2386. *Wolf L., Hering R.,* Chem. Techn. (Berlin), **10**, 661 (1958).
2387. *Wood D. F., Clark R. T.,* Talanta, **2**, 1—11 (1959).
2388. *Wood D. F., Jones J. T.,* Analyst, **90**, 125—133 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **226**, 285 (1967).
2389. *Wood D. F., Nicholls H. A.,* Analyst, **85**, 139—144 (1960).
2390. *Woolley J. F.,* Analyst, **83**, 477—479 (1958).
2391. *Wunder M., Thüringer V.,* Ann. Chim. Analyt. appl., **17**, 201, 202 (1912); ref. Chem. Zbl., **19121I**, 550.
2392. *Wunder M., Thüringer V.,* Z. analyt. Chem., **52**, 101—104 (1913).
2393. *Wunder M., Thüringer V.,* Z. analyt. Chem., **52**, 660—664 (1913).
2394. *Wunder M., Thüringer V.,* Z. analyt. Chem., **52**, 737—739 (1913).
2395. *Wünsch G.,* Diplomarbeit, Münster, 1964.
2396. *Wünsch G.,* Dissertation, Münster, 1968.
2397. *Wyatt P. F.,* Analyst, **80**, 368—379 (1955).
2398. *Xavier J.,* Z. analyt. Chem., **163**, 182—187 (1958).
2399. *Xavier J.,* Z. analyt. Chem., **164**, 250—254 (1958).
2400. *Xavier J., Ray P.,* Sci. and Culture (India), **20**, 455, 456 (1955); ref. C. A., **49**, 11488 (1955).
2401. *Xavier J., Ray P.,* Sci. and Culture (India), **20**, 609, 610 (1955); ref. C. A., **49**, 15617 (1955).
2402. *Xavier J., Ray P.,* J. Indian chem. Soc., **35**, 432—444 (1958); ref. Z. analyt. Chem., **168**, 75, 76 (1959).
2403. *Yamasaki K., Matsumoto C., Ito R.,* J. chem. Soc., Japan, Pure chem. Sect., **78**, 126 (1957).
2404. *Yamamura S. S., Wade M. A., Sikes J. H.,* Analytic. Chem., **34**, 1308—1312 (1962).
2405. *Yana M., Mochizuki H., Kajiyama R., Misaki T.,* Japan Analyst, **4**, 505—508 (1955); ref. Z. analyt. Chem., **152**, 367 (1956).
2406. *Yoe J. H.,* J. Amer. chem. Soc., **50**, 748—755 (1928).
2407. *Yoe J. H., Armstrong A. R.,* Analytic. Chem., **19**, 100—102 (1947).
2408. *Yoe J. H., Hall R. T.,* J. Amer. chem. Soc., **59**, 872—879 (1937).
2409. *Yoe J. H., Hill W. L.,* J. Amer. chem. Soc., **49**, 2395 (1927).
2410. *Yoe J. H., Hill W. L.,* J. Amer. chem. Soc., **50**, 748—755 (1928).
2411. *Yoe J. H., Jones A. L.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **16**, 111—115 (1944).
2412. *Yoe J. H., Kirkland J. J.,* Analytic. Chem., **26**, 1335—1340 (1954).
2413. *Yoe J. H., Overholser L. G.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **14**, 435—437 (1942).
2414. *Yoe J. H., Will F., Black R. A.,* Analytic. Chem., **25**, 1200—1204 (1953).
2415. *Yoshida H.,* Japan Analyst, **11**, 549—554 (1962); ref. Z. analyt. Chem., **196**, 126 (1963).
2416. *Yoshida H.,* Japan Analyst, **13**, 203—206 (1964); ref. Z. analyt. Chem., **212**, 442 (1965).
2417. *Yoshida H., Taga M., Hikime S.,* Talanta, **13**, 185—191 (1964).
2418. *Yoshida H., Taga M., Hikime S.,* Japan Analyst, **14**, 1109—1113 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **227**, 127 (1967).
2419. *Yoshino T., Memoirs Fac. Sci.,* Kyushu Univ., Ser. C. Chem., **3**, 165—170 (1960).
2420. *Yosida M., Kitamaru N.,* Japan Analyst, **11**, 744—747 (1962).
2421. *Young A., Sweet T. R., Baker B. B.,* Analytic. Chem., **27**, 356—359, 418—420 (1955).
2422. *Young H. Y., Gill R. F.,* Analytic. Chem., **23**, 751—757 (1951).
2423. *Young J. P., French J. R., White J. C.,* Analytic. Chem., **30**, 422—425 (1958).
2424. *Young J. P., White J. C.,* Talanta, **1**, 263—275 (1958).
2425. *Young J. P., White J. C., Ball R. G.,* Analytic. Chem., **32**, 928—930 (1960).
2426. *Young R. S.,* Analyst, **76**, 49 (1951).

2427. *Young R. S., Pinkney E. T., Dick R.,* Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., **18**, 474—476 (1946).
2428. *Yuasa T.,* Japan Analyst, **10**, 965—967 (1961); ref. Z. analyt. Chem., **192**, 340 (1963).
2429. *Yuasa T.,* Japan Analyst, **12**, 507—510 (1963); ref. Z. analyt. Chem., **207**, 230 (1965).
2430. *Yuster W., Weissmann S. J.,* J. Chem. Phys., **17**, 1182 (1949).
2431. *Зайковский Ф. В., Садова Г. Ф.,* ЖАХ, **16**, 29—31 (1961).
2432. *Занко А. М., Бурсук А. Я.,* ЖПХ, **9**, 2297—2301 (1933).
2433. *Жаровский Ф. Г., Гаврилова Е. Ф.,* Завод. лаб., **23**, 143—146 (1957).
2434. *Затворский Ф. В., Герхард Л. И.,* ЖАХ, **13**, 274—279 (1958).
2435. *Zehner J. M., Sweet T. R.,* Analytica chim. Acta, **35**, 135—137 (1966).
2436. *Zeplichal F., Steiner N.,* Materialprüfung, **7**, 171, 172 (1965); ref. Z. analyt. Chem., **223**, 281 (1966).
2437. *Zibulsky H., Slowinski M. F., White J. A.,* Analytic. Chem., **31**, 280, 281 (1959).
2438. *Ziegler M.,* Z. analyt. Chem., **166**, 362—364 (1959).
2439. *Ziegler M.,* Z. analyt. Chem., **182**, 166—169 (1961).
2440. *Ziegler M.,* Z. analyt. Chem., **188**, 335—338 (1962).
2441. *Ziegler M., Glemser O.,* Z. analyt. Chem., **139**, 92—96 (1953).
2442. *Ziegler M., Glemser O.,* Z. analyt. Chem., **152**, 241—245 (1955).
2443. *Ziegler M., Glemser O.,* Angew. Chem., **68**, 411 (1956).
2444. *Ziegler M., Glemser O.,* Angew. Chem., **68**, 522 (1956).
2445. *Ziegler M., Glemser O., Baeckmann A. V.,* Z. analyt. Chem., **160**, 324—332 (1958).
2446. *Ziegler M., Glemser O., Baeckmann A. V.,* Angew. Chem., **70**, 500—502 (1958).
2447. *Ziegler M., Glemser O., Preisler E.,* Angew. Chem., **86**, 436, 437 (1958).
2448. *Ziegler M., Glemser O., Preisler E.,* Mikrochim. Acta, 1526—1530 (1956).
2449. *Ziegler M., Glemser O., Petri N.,* Z. analyt. Chem., **154**, 170—182 (1957).
2450. *Ziegler M., Glemser O., Petri N.,* Angew. Chem., **69**, 174—177 (1957).
2451. *Ziegler M., Glemser O., Petri N.,* Mikrochim. Acta, 215—224 (1957).
2452. *Ziegler M., Matschke H. D.,* Z. analyt. Chem., **184**, 166—169 (1961).
2453. *Ziegler M., Winkler H., Bitterling D.,* Z. analyt. Chem., **228**, 332—334 (1967).
2454. *Зинченко В. А., Рудина С. И.,* Завод. лаб., **27**, 956—958 (1961).
2455. *Живописцев В. П., Селезнева Е. А., Липчина А. П., Брагина З. И.,* ЖАХ, **21**, 28—33 (1966).
2456. *Zschiegner H. E.,* J. Ind. Engng. Chem., **17**, 294 (1925).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(Звездочкой отмечены страницы, на которых дан соответствующий графнческий материал.)

Адсорбционные индикаторы по *Фаянсу* 39
Адсорбционные соединения 312
бис-(Азо)азокрасители 103
Азогруппа, π-электронная связь 100
Азокрасители 102 и сл., 289
арсонофенильные производные 387
как индикаторы 210, 220 и сл.
— — для флуоресцентного определения 433 и сл.
образование адсорбционных комплексов на окиси магния 329
устойчивость хелатов 99 и сл.
фотометрическое определение алюминия 271
— — бериллия 275
— — галлия 289
— — железа 303
— — индия 307
— — кобальта 320
— — палладия 369
— — свинца 378
— — скандия 387
— — урана 404
— — циркония 423
Азоксигруппа 103
Азометины 96, 98, 146
о-аминофенолов 76
сдвиг полос валентного колебания C=N-группы в хелатах 102
Азосоединения
фотометрическое определение никеля 349 и сл.
Азохромотроповой кислоты производные 91
Азур С 280
Актиноиды 59, 88
Ализарин 38, 88, 222
фотометрическое определение фтора 414
— — циркония 423
Ализарин S 88, 89, 416, 308
смешанные комплексы лантаноидов 328
фотометрическое определение алюминия 269
— — иттрия, методика 309
— — лантаноидов, методика 328
— — молибдена 340
— — тория 403
— — циркония, методика 423
Ализаринкомплексон 90, 142, 222, 414
Ализарин-3-метиламин-N,N-диуксусная кислота, см. Ализаринкомплексон
Ализарин-3-сульфокислота см. Ализарин S
Алкалоиды 172
Алюминий 120, 166 и сл., 230 и сл., 268 и сл.
гравиметрическое определение с оксином, методика 166
качественное определение 38
лак с ализарином 38
маскирование триэтаноламином 226
оксихинолинат 23, 163, 271
— осаждение из гомогенного раствора 167
обратное титрование с дитизоном, методика 231
отделение от железа 268, 271
прямое титрование, методика 230
титрование в присутствии хрома 229
флуоресцентное определение 432, 435 и сл.
— — с оксином 433, методика 435
— — в присутствии бериллия 436
фотометрическое определение с алюминоном, методика 270
— — с азокрасителями 271
— — с ализарином S 269
— — с оксином, методика 272
— — со стильбазо 271
— — с трифенилметановыми красителями 269
хелат ДЦТА 229
Алюминон 38, 328, 308
фотометрическое определение алюминия 270
— — бериллия 276
— — галлия 290
— — железа 303
— — палладия 369
хелатообразующий реагент для лантаноидов 328
Амберлит ЛА-1 (N-додецил-N-триметиламин) 26
Амберлит ЛА-2 (N-триалкилметиламин) 26
N-Амидиносульфаниламид (сульфгуанидин) 37
Амидооксим никотиновой кислоты, фотометрическое определение кобальта 320
Амид салициловой кислоты 301
5-Аминобензимидазолтиол-2, фотометрическое определение родия 359
Аминогиппуровая кислота, фотометрическое определение золота 305
Аминодиуксусная группировка 208
Аминодиуксусные кислоты, константы диссоциации 114 и сл.
3-Амино-1,3-дифенилтриазин-1 84
о-Аминокарбоновые кислоты 96
5-Амино-2-меркаптобензимидазол, фотометрическое определение палладия 367

Аминометилазо III 102
фотометрическое определение меди 339
2-Амино-6-метилтио-4-пиримидинкарбоновая кислота, фотометрическое определение серебра 386
1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота, фотометрическое определение осмия 361
Аминонафтолы 300
Аминооксидная группировка 103
β-Аминопиколиновая кислота, фотометрическое определение железа 303
Аминополиацетаты металлов, значения pK_{ML_1} 54, 110
Аминополикарбоновые кислоты 110 и сл., 209, 228 и сл.
комплексы щелочноземельных металлов 61
n-Аминосалициловая кислота 301
фотометрическое определение осмия 361
— — рутения 364
α-Аминоуксусной кислоты производные 76
o-Аминофенол-*n*-сульфокислота
фотометрическое определение осмия 361
— — платины 371
Аминофенолы 76, 313, 300, 301
2-Амино-4-хлортиофенол, фотометрическое определение молибдена 342
Амины 123, 172, 324
высокомолекулярные 26
константы устойчивости комплексов серебра 114
основность 114
фотометрическое определение меди 26
Аммины металлов
значения p*K* 50 и сл., 55 и сл.
энтальпия образования 51 и сл.
хелатный эффект 50 и сл.
Амперометрия 157, 217
Анабазиновые азокрасители см. Пиперидилазокрасители
n-Анизидид 1-меркаптопропионовой кислоты, фотометрическое определение палладия 365
Аниониты
амфотерные 30
специфичные на цирконий 36
с хелатными группировками 33 и сл.
Анионов определение косвенное 27
Анионообменники 26 и сл.
жидкие 26, 490
Антиауксохром 144 и сл.
Антипирин 172
Антипириновые красители 391
Антранилдиуксусная кислота, фотометрическое определение лантаноидов 329
Антраниловая кислота 97, 161, 178, 196, 205, 300
гравиметрическое определение кобальта, методика 178
— — марганца, методика 180
фотометрическое определение осмия 361
— — платины 371
— — рутения 364
Антраниловой кислоты хелаты, произведение растворимости 161
Антраруфиндисульфокислота 386
Антрахинона производные 88 и сл., 277 и сл.
Антрацен, спектры поглощения и флуоресценции 152, 428*
Ароматические соединения полициклические 153
Арсен, прибор для получения 346
Арсеназо
индикатор на РЗЭ 248
— — торий 252
Арсеназо I 275, 307, 402
фотометрическое определение бериллия 275
— — гафния 291
— — индия 307
— — ниобия 352
— — скандия 387
— — тория 402
— — урана 404 и сл.
— — циркония 423
Арсеназо II, хелатообразование 91
Арсеназо III
фотометрическое определение гафния 291
— — лантаноидов 329
— — скандия 387
— — тория 402
— — урана 404 и сл.
— — циркония 425
хелатообразование 91
Арсеназо-ДАЛ, фотометрическое определение тория 402
Арсенид дитиокарбамината диэтиламмонийсеребра 345
Арсониевые катионы, производные 24 и сл.
Арсоновые кислоты (арсоноорганические кислоты) 71
производные 180, 171, 206
3-(*o*-Арсонофенилазо)-4,5-диоксинафталин-2,7-дисульфокислота см. Арсеназо I
Арсонофенилазокрасители 387
фотометрическое определение лантаноидов 329
— — тория 401
3-(*o*-Арсонофенилазо)хромотроповая кислота см. Арсеназо I
Ассоциация 23 и сл., 31
константа при образовании ионных пар 25
степень, по *Бьерруму* 25 и сл.
Ауксохромные группы 142, 179 и сл.
Ауринтрикарбоновая кислота см. Алюминон
Ацетатные комплексы
значения p*K* 47 и сл.
хелатный эффект 47 и сл.
Ацетилацетон 39, 86, 113, 166, 416, 330
отделение молибдена экстракцией 340
хелаты 116
фотометрическое определение бериллия, методика 274
— — железа 303
— — рутения 364
— — хрома 416

Ацетилацетонаты 142
8-Ацетоксихинолин 163
Ацетоуксусный эфир 112 и сл.

Барий
кривые титрования ЭДТА* 215
обратное титрование с фталеинпурпуровым, методика 233
титрование с кальцеином, методика 232
фотометрическое определение 272 и сл.
— — с *бис*-азопроизводными хромотроповой кислоты 272
— — с диметилсульфоназо-ДАЛ, методика 273
Батокупроин 83
образование хелата меди 336 и сл.
фотометрическое определение меди, методика 337
Батокупроиндисульфокислота, образование хелата меди 336 и сл.
Батофенантролин см. 4,7-Дифенил-1,10-фенантролин
Батохромный сдвиг 145
Бензгидроксамовая кислота
в качестве индикатора 220, 235
фотометрическое определение марганца, методика 324
Бензгидроксамовой кислоты производные 88
фотометрическое определение ванадия 280
α-Бензилдиоксим 81, 185, 191
фотометрическое определение никеля 349
— — палладия 368
Бензилизотиомочевинная группировка 37
Бензиловая кислота 208
Бензоат аммония 169
Бензоилацетон 86 и сл., 113
α-Бензоил-β-карбэтоксиметилселеномочевина, фотометрическое определение палладия 366
Бензоилметилглиоксим 191
N-Бензол-N-фенилгидроксиламин 167, 172, 175, 178, 182, 184, 189, 190, 198, 201, 401
гравиметрическое определение вольфрама, методика 172
— — скандия, методика 198
— — тантала, методика 189
фотометрическое определение ванадия, методика 282
— — титана, методика 401
α-Бензоин 73
флуоресцентное определение бора, методика 438
— — кремния 434
α-Бензоиноксим 80, 181, 183, 191
полиядерные комплексы 80
фотометрическое определение меди 338
экстракционное отделение молибдена 340
Бензол, оптические свойства 152, 153
Бензол-2-арсоновая кислота (1-азо-2)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота см. Арсеназо I
Бензолселендиазолы 380
Бензотиазола производные, фотометрическое определение кобальта 323
2-Бензотиазолальдегид-2-бензотиазолгидразон, фотометрическое определение кобальта 323
2-Бензотиазолилфенилкетонтиосемикарбазон, фотометрическое определение кобальта 323
бис-Бензтиазолинил см. Глиоксаль-*бис*-2-меркаптоанил
Бензофенона производные, реагенты для флуоресцентного анализа 434
Бериллий 167 и сл., 432
гравиметрическое определение с диметилгександионом, методика 168
качественное определение 38
окрашенный лак с хинализарином 38
оксихинолинат, устойчивость 79
отделение от мешающих элементов 274
флуоресцентное определение 432, 436 и сл.
фотометрическое определение в алюминии, магнии и меди с сернистым черным F 276
— — с азокрасителями 275
— — с арсеназо I 275
— — с ацетилацетоном, методика 274
— — с бериллоном 275
— — с оксиантрахинона производными 274
— — с трифенилметановыми красителями 275
— — с хромазуролом S 276
— — с эриохромцианом R, методика 276
— — фтора 416
хелат с фталоцианином 122
экстракция ацетилацетоном 274
Бериллон, фотометрическое определение бериллия 275
Бериллон II 275
Бериллон III 275
Бериллон IV 275
2,2′-Бипиридин см. Дипиридил
2,2′-Бипиримидин 296
2,2′-Бихинолин 66, 83 и сл., 121, 159, 386
хелат меди 386 и сл.
хелатные катионы 83
Благородные металлы
отделение 35, 190
сплавы с оловом 190
экстракция расплавленным металлом 190
Бор 96, 434, 437
флуоресцентное определение с 1-амино-2-оксиантрахиноном 438
— — с бензоином, методика 438
— — с 1,8-диоксиантрахиноном 438
— — с 2-окси-4-метокси-4′-хлорбензофеноном 437
— — с торином 438
фотометрическое определение в виде ионного ассоциата с метиленовым голубым 280
— — с диаминохризацином 278
— — с карминовой кислотой, методика 278

— — с куркумином, методика 279
— — с монометилтионином 280
— — с хинализарином 90, 278
— — с хромотроповой кислотой 278
хелаты 22, 98, 101, 147
— с *бис*-(диметилглиоксимато)никелем 107, 125
— с куркумином 24, 147, 277, 278
— с *бис*-(оксалендиамиддиоксимато)никелем 125
Борная кислота
качественное определение с куркуминовой бумагой 9
система с пирокатехиновым фиолетовым и дифенилборной кислотой 151 и сл.
Борорганические кислоты 98
Бриллиантовый желтый, фотометрическое определение магния 329
Бриллиантовый зеленый, фотометрическое определение сурьмы 391
Бромиды, косвенные комплексонометрическое определение 255
Бромирование
антраниловой кислоты 164
8-оксихинолина 164
п-Бромминдальная кислота, гравиметрическое определение циркония, методика 207
Бромпирогаллоловый красный 73, 351
индикатор на РЗЭ 248
фотометрическое определение висмута 285
— — ниобия, методика 351
— — олова, методика 354
— — серебра 382
— — сурьмы 391, 392
н-Бутиламин 114, 312, 331
Быстрый новый 2R 320

Ванадатомолибдатофосфат, фотометрическое определение фосфора, методика 410
Ванадатомолибденовая кислота 41, 409, 410
Ванадий
гравиметрическое определение с купфероном, методика 169
комплексонометрическое определение 233
фотометрическое определение с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином, методика 282
— — с вариаминовым синий 282
— — с гидроксамовыми кислотами 280
— — с ксиленоловым оранжевым 282
— — с оксихинолином 282
— — с ПАН 282
— — с ПАР, методика 283
— — с ферроном 282
эфирные хелаты 22 и сл., 75, 281
Вириаминовый синий
окислительно-восстановительный индикатор 223
фотометрическое определение ванадия 282
— — золота 304
Величины β_A для кобальта, никеля, меди, ртути 216*
Величины α_H 45, 213 и сл. 225
комплексонов 213*
Висмут 169 и сл., 185, 283 и сл., 313
гравиметрическое определение с висмутиолом II, методика 170
— — с диметилглиоксимом, методика 170
комплексонометрическое титрование 233 и сл.
селективные смолы для висмута 34
титрование с пирокатехиновым фиолетовым как индикатором, методика 234
— — с ксиленоловым оранжевым, методика 234
фотометрическое определение с бромпирогаллоловым красным 285
— — с галлеином 286
— — с ди(аллилтиокарбамидо)гидразином 285
— — с дитизоном, методика 283
— — с ди-β-нафтилтиокарбазоном 284
— — с ДЭДК, методика 284
— — с кверцетином 286
— — с кселеноловым оранжевым 285
— — с пирокатехиновым фиолетовым 285
— — с пирролидиндитиокарбаминатом 284
— — с ТАР 285
— — с тиомочевиной 285
— — с торином 286
Висмутиол I см. 2,5-Димеркапто-1,3,4-тиодиазол
Висмутиол II см. 2,5-Димеркапто-4-фенил-1,3,4-тиодиазол
Внутрикомплексные соединения 20 и сл., 124 и сл.
Внутримолекулярные водородные связи 106
Внутрисферные комплексы 23
Вольтаметрическое титрование 157
Вольфрам
гравиметрическое определение с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином, методика 172
отделение с α-бензоиноксимом 287, 288
флуоресцентное определение 432, 434
фотометрическое определение с гидрохиноном 287
— — с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранолом 287
— — с дитиолом в присутствии молибдена, методика 288
— — в присутствии молибдена 342
— — с пирокатехиновым фиолетовым 287
— — со стильбазо 287
— — с тайроном 286
Вольфраматофосфорная кислота 408, 414

Вольфрамовая кислота
адсорбционные комплексы 172
эфирные хелаты 22
Вспомогательные комплексообразующие реагенты 154 см. также Маскирующие реагенты
Высокочастотное титрование 217

Галлеин 286
фотометрическое определение висмута 286
— — олова 396
Галлий
гравиметрическое определение с дибромоксином, методика 173
отделение 173, 289
флуоресцентное определение с галлионом 434
— — с люмогаллионом 434
— — с морином 432
— — с оксином 433
— — с 2,2′,4′-триоксиазобензол-5-сульфокислотой 434
фотометрическое определение с азокрасителями 289
— — с галлионом 289
— — с дибромоксином 289
— — с ксиленоловым оранжевым, методика 290
— — с метилтиомоловым голубым 290
— — с оксином 289
— — с ПАН 289
— — с ПАР 289
— — с трифенилметановыми красителями 290
экстракция 173, 289
Галлион, фотометрическое определение галлия 289
Галловая кислота 73, 198
фотометрическое определение тантала 395
Гафний
гравиметрическое определение 206 и сл.
косвенное гравиметрическое определение в присутствии циркония 208
отделение 36, 291
селективные смолы для гафния 35
титрование 258
фотометрическое определение с арсеназо I в присутствии циркония, методика 291
— — с арсеназо III 291
— — с ксиленоловым оранжевым 291
— — с пирокатехиновым фиолетовым 291
хелат с неоторином 291
— с оксином 154
ГБОА см. Глиоксаль-*бис*-2-оксианил
Гематеин
методика приготовления из гематоксилина 355
фотометрическое определение олова, методика 355
Гептоксим см. Диоксим циклогептадиона-1,2

Германий
комплекс с кверцетином 293
отделение в виде $GeCl_4$ 292
фотометрическое определение с фенилфлуороном 292
— — в водных растворах, методика 292
— — с оксисоединениями 291
— — с фенилфлуороном после экстракционного отделения, методика 293
— — с флавоном 292
Гетерометрическое титрование 39
Гетерополикислоты 40 и сл., 126, 127, 408
изомерия 41
α,β-изомерия 324
механизм образования 409
экстракция 325, 374, 412 и сл.
Гетерополимолибденовые соединения (сини) 408
Гетероциклические соединения, оптические свойства 152, 153
Гибридизация 17 и сл.
Гидроксамовые кислоты 74 и сл. 187
фотометрическое определение ванадия 280
хелатообразующая группировка на железо(III) 295
Гидроксокомплексы 21, 134
Гидроокиси, осаждение 135
Гидрофильные группы 122
Гидрохинон
фотометрическое определение вольфрама 287
— — циркония 423
Гипсохромный эффект 142, 145
Гликолевая кислота 110
производные 208
α,β-Гликоли, реакция с борной кислотой 72
Глиоксаль-*бис*-2-меркаптоанил 85
Глиоксаль-*бис*-(2-оксианил) (ГБОА) 29, 35, 67, 76, 313, 552
фотометрическое определение кальция, методика 313
— — скандия 388
— — урана, методика 406
трис-(Глицинато)кобальт(III) 124
Гравиметрия, реагенты 445
Граница обнаружения (определения) 263
Групповые реагенты 165
Грэхема соль 28

Дальцин см. Ди(аллилтиокарбамидо)-гидразин
Дауэкс А-1 33, 37
транс-Действие 56
Демаскирование 156, 225
формальдегидом 237
Дентатность лигандов 19 и сл., 43
Депротонирование 67
бис-(Диазоаминобензол)никель 71
Ди(аллилтиокарбамидо)гидразин, фотометрическое определение висмута 285
Диамины 83, 336
Диаминоацетатомедь 123
3,3′-Диаминобензидин
флуоресцентное определение селена 435

фотометрическое определение селена, методика 379
3,4-Диаминобензойная кислота, фотометрическое определение платины 372
4,4′-Диамино-2,2′-дипиридил 296
2,3-Диаминонафталин
флуоресцентное определение селена 435
фотометрическое определение селена, методика 381
Диаминохризацин, фотометрическое определение бора 278
1,2-Диаминоциклогексан-N,N,N′,N′-тетрауксусная кислота (ДЦТА) 31, 52, 228
титрование магния с индикатором метилтимоловым голубым 239
— никеля в присутствии меди, цинка, кадмия 229
фотометрическое определение кобальта 321
Ди(аминоэтил)гликольэфир-N,N,N′,N′-тетрауксусная кислота (ДГТА) 229, 236 и сл., 239
Дианизидин, фотометрическое определение золота 304
о-Дианизидинтетрауксусная кислота 154
Диантипирилазо 92
Диантримид, фотометрическое определение бора 277
Диацетил 74, 164
Диацетилдиоксим см. Диметилглиоксим
Дибензиламмонийдибензилдитиокарбаминат, фотометрическое определение меди 335
Дибензоилметан 87 и сл.
Дибензилдитиокарбаминат цинка, фотометрическое определение меди 335
Дибензилдитиооксамид
фотометрическое определение палладия 366
— — платины 370
Дибромарсеназо II 92
4,4′-Дибром-2,2′-дипиридил 296
5,7-Дибром-8-оксихинолин 162, 174, 173, 182, 196, 201, 169
гравиметрическое определение галлия, методика 173
— — железа, методика 174
фотометрическое определение галлия 289
— — индия 306
Дибромпирогаллолсульфофталеин см. Бромпирогаллоловый красный
Ди-*н*-бутиларсоновая кислота, ряд устойчивости хелатов 71
Ди(О-бутил)дитиофосфат 70
Дидоцелдитиооксамид, фотометрическое определение палладия 366
5,7-Дииод-8-оксихинолин 169, 182
4,4′-Дикарбамид-2,2′-дипиридил 296
Дикарбоксиарсеназо III 93
фотометрическое определение лантаноидов 329
4,4′-Дикарбокси-2,2′-дипиридил 296
4,4′-Дикарбоксиэтил-2,2′-дипиридил 296
Дикетоны 73
β-Дикетоны 86 и сл., 147, 167
основность 113
2,3-Димеркаптопропанол 238
Димеркаптопропионовая кислота, фотометрическое определение молибдена 342
2,5-Димеркапто-1,3,4-тиодиазол (висмутиол II), фотометрическое определение палладия 367
Димеркаптотиодиазола производные 170
3,4-Димеркаптотолуол (толуол-3,4-дитиол, дитиол) 288, 362
фотометрическое определение вольфрама в присутствии молибдена, методика 288
— — молибдена 342
— — олова 353
— — серебра 382
2,5-Димеркапто-3-фенил-1,3,4-тиодиазол
гравиметрическое определение висмута, методика 170
фотометрическое определение палладия 367
— — селена 381
— — теллура, методика 397
Диметиламиноацетат 54*
п-Диметиламинобензилиденроданин
фотометрическое определение серебра 10, 382
— — золота 303 и сл.
хелат золота 304
N,N′-*бис*-(3-Диметиламинопропил)дитиооксамид
фотометрическое определение палладия 366
— — родия 359
— — рутения 363
4,4′-*бис*-Диметиламинотиобензофенон см. Тиокетон *Михлера*
4-Диметиламинофенил-4′-метилбензиламинофенилантипирилкарбинол, фотометрическое определение цинка 420
п-Диметиламинофенилфлуорон, фотометрическое определение германия 293
3,3′-Диметилбензидин, фотометрическое определение золота 304
Диметилгександион, гравиметрическое определение бериллия, методика 168
Диметилглиоксим 81, 164, 175, 184, 191, 192
гравиметрическое определение висмута, методика 170
— — никеля, методика 184
фотометрическое определение железа 303
— — никеля, методика 348
— — палладия 368
хелат никеля 347
Диметилглиоксиматодифенилборхелаты металлов 107, 126
бис-(Диметилглиоксиматодифенилбор)медь(II) 18
бис-(Диметилглиоксимато)никель 72, 107, 125
4,4′-Диметил-2,2′-дипиридил 296
2,9-Диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин см. Батокупроин
Диметилмеркаптотиазол, фотометрическое определение родия 359
Диметилнафтидин
индикатор для обратного титрования олова 246
— — — — цинка 256

Диметилоксалат, гравиметрическое определение тория, методика 202
5-(2,6-Диметил-4-пиранилиден)роданин, фотометрическое определение серебра 383
Диметилсульфоназо-ДАЛ 92
4,7-Диметил-1,10-фенантролин 296
2,9-Диметил-1,10-фенантролин 83
хелат меди 336 и сл.
Диметилэтилендиаминодиацетат 54*
4,4′-Диметокси-2,2′-дипиридил 296
4,7-Диметокси-1,10-фенантролин 296
Ди-β-нафтилтиокарбазон, фотометрическое определение висмута 284
Динафтол-О,О-диуксуснокислая хелатообразующая группировка, смолы 36
о-Динафтолы, хелатообразующие реагенты 73
Динонилнафталинсульфокислота 26
Диоксиазокрасители см. Азокрасители
1,5-Диоксиантрахинон-2,6-дисульфокислота см. Антраруфиндисульфокислота
о,о′-Диоксоазобензол 99
фотометрическое определение магния 331
Диоксиазобензолы, образование хелатов 99, 103
2,3-Диоксибензойная кислота 301
6,7-Диокси-2,4-дифенилбензопиранол
фотометрическое определение вольфрама 287
— — молибдена 340
1,3-Диоксииминоизоиндолин 368
Диоксим 4-изопропилциклогександиона-1,2(4-изопропилциклогександиондиоксим), фотометрическое определение никеля 349
Диоксим 4-метилциклогександиона-1,2 (4-метилциклогександиондиоксим, метилглиоксим) 349
фотометрическое определение никеля 349
— — палладия 368
Диоксим циклогександиона-1,2(ниоксим) 81 и сл., 186, 192, 368
гравиметрическое определение палладия, методика 122
фотометрическое определение палладия 368
Диоксим циклогептандиона-1,2 (гептоксим) 186, 349
фотометрическое определение никеля 349
Диоксиматы, осаждение из гомогенных растворов 73
Диоксимы 10, 81 и сл. 164, 184, 191
фотометрическое определение никеля 347 и сл.
хелаты никеля 347
Диоксинатованадиевая кислота 22 и сл., 169
Диоксинатодиаквомагний 331
1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота см. Хромотроповая кислота
1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 90, 301, 399
производные, фотометрическое определение скандия 387
— — — титана 399
фотометрическое определение бора 279
хелат урана 405
2,3-Диоксинафталин-6-сульфокислота 73
4,7-Диокси-1,10-фенантролин 296
N,N-Ди(оксиэтилен)глицин 185
«Диоловые» комплексы 120
Диоловый хелатный цикл 70
2,2′-Дипиридил (α,α′-дипиридил) 82, 121, 295 и сл.
производные 121, 295, 336
фотометрическое определение железа 299 и сл.
— — серебра 382
хелаты 144
Дитизон 21, 85, 134, 166, 377, 307
как индикатор 230
обратное титрование алюминия, методика 231
фотометрическое определение висмута, методика 283
— — золота 305
— — индия 307
— — кадмия, методика 310
— — кобальта 318
— — меди 339
— — никеля 349
— — палладия 366
— — платины в присутствии палладия, методика 371
— — ртути 374 и сл.
— — свинца, методика 377
— — селена 381
— — серебра, методика 386
— — таллия, методика 394
— — цинка, методика 422
хелат золота 305
Дитизонаты
вторичные 21, 85, 310
максимумы полос поглощения 142
первичные 21, 85, 310
ряд устойчивости 85
Дитиогликолевая кислота, фотометрическое определение молибдена 342
Дитиокарбамината диэтиламмонийсеребра арсенид 345
Дитиокарбаминаты 27, 69
фотометрическое определение меди 324
Дитиол см. 3,4-Димеркаптотолуол
Дитиооксамид см. Рубеановодородная кислота
Дитиооксамида производные
фотометрическое определение палладия 366
— — платины 370
— — рутения 363
Дитиосалициловая кислота, фотометрическое определение никеля 349
Дитиоугольной кислоты производные, фотометрическое определение кобальта 322
Дитиофосфаты, фотометрическое определение палладия 366
Дитиофосфорные кислоты 70
Дифенилборная кислота 98
Дифенилборхелаты салицилальдегидфенилгидразона 118
Дифенилглиоксим см. α-Бензилдиоксим

4,4′-Дифенил-2,2′-дипиридил 296 и сл.
Дифенилкарбазид
реакция хрома 81, 416
фотометрическое определение меди 338
— — ртути 376
— — хрома, методика 417
Дифенилкарбазон 80, 307
реакция хрома 416
фотометрическое определение индия 307
— — родия 359
— — ртути 376
Дифенилметановые красители 148 и сл.
Дифенилтиокарбазон см. Дитизон
Дифенилтиомочевина 361
фотометрическое определение рутения 363
1,4-Дифенилтиосемикарбазид
фотометрическое определение платины 370
— — рутения, методика 364
2,4-Дифенилтиосемикарбазид, фотометрическое определение рутения 363
4,7-Дифенил-1,10-фенантролин 83, 296, 298
фотометрическое определение железа, методика 299
4,7-Дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота 296
4,4-Дифенокси-2,2′-дипиридил 296
4,7-Дифенокси-1,10-фенантролин 296
о-Дифенолы 72, 89
фотометрическое определение циркония 423
пери-Дифенолы 89
8,8′-Дихинолилдисульфид, хелатообразующий реагент для меди 339
4,4′-Дихлор-2,2′-дипиридил 296
5,7-Дихлор-8-оксихинолин 201
фотометрическое определение лантаноидов 329
4,7-Дихлор-1,10-фенантролин 296
2,7-Дихлорхромотроповая кислота 90
Диэтиламинобензилиденроданин
фотометрическое определение серебра 382 и сл.
хелат золота 303
2-Диэтиламиноэтантиол
фотометрическое определение палладия 365
— — родия 359
Диэтиламмония диэтилдитиокарбаминат
отделение мышьяка 344
фотометрическое определение меди 335
Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота 26
4,4′-Диэтил-2,2′-дипиридил 296
Диэтилдитиокарбаминаты 68, 69, 166, 234, 269, 311
гравиметрическое определение индия 176
отделение мышьяка 344
— свинца 376
устойчивость хелатов 69 и сл.
фотометрическое определение висмута, методика 284
— — кобальта 322
— — марганца 332, 333
— — меди 335
— — молибдена 342
— — ртути 374
— — селена 381
— — серебра 384
— — сурьмы, методика 389
— — таллия, методика 393
— — теллура, методика 396
хелат никеля 349
— ртути, свинца и цинка 68
Диэтилдитиокарбаминаты тяжелых металлов в качестве реагентов 335
Диэтилдитиофосфорная кислота 70
Диэтилентриамин 109
Диэтилентриаминпентауксусная кислота ДЭТАПА 111, 229
титрование тория в присутствии РЗЭ, методика 253
4,7-Диэтил-1,10-фенантролин 296
4,4′-Диэтокси-2,2′-дипиридил 296
Додекамолибдатофосфорная кислота 40, 408
α,β-изомеры 324
косвенное фотометрическое определение фосфора, методика 413
фотометрическое определение фосфора, методика 412
экстрагируемость 412, 413, 414, 326 и сл.
Додеканолтриметиламмонийбромид, фотометрическое определение молибдена 341
N-Додецил-N-триалкилметиламин см. Амберлит ЛА-1
Донорные атомы 19 и сл., 63
влияние на устойчивость хелатов 63 и сл.
основность 112 и сл.
донорная активность 66

Железо
гравиметрическое определение 174 и сл.
— — с дибромоксином, методика 174
комплексонометрическое определение 234 и сл.
кривые титрования ЭДТА 215*
маскирование 225
строение селективных хелатообразующих реагентов 294 и сл.
титрование с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора, методика 235
— ДЦТА в присутствии хрома и алюминия 231
— ЭДТА 217
фотометрическое определение, одновременное с кобальтом и никелем 350
— — в сыворотке крови 266
— — с батофенантролином, методика 299
— — с 2,2′-дипиридилом 299
— — с *о*-оксиазокрасителями 303
— — с полиокситрифенилметановыми красителями 303
— — с полифенолами 300 и сл.
— — с 5-сульфосалициловой кислотой 95, 301 и сл.

— — с терозитом 296
— — с α,α′α″-трипиридилом 295
— — с фенантролином, методика 297
— — с ферроном, методика 302
экстракция метилизобутилкетоном 235
эффективная константа устойчивости комплекса с ЭДТА 214
Железо(II)
ферроиновые хелаты, коэффициенты поглощения (табл.) 296
— — как окислительно-восстановительные индикаторы (табл.) 159
хелаты с 1,10-фенантролином 144
— — экстракция 298
Железо(III)
маскирование фторидом 226
хелаты с оксином 77
— с пиридин-2-карбоновыми кислотами 301
— с производными фенола, окраска хелатов 295
— с α-тиокарбоновыми кислотами 226
— с ферроном 302
— с хромотроповой кислотой и ее производными 90
Жесткость воды, определение 237

Заместители
нуклеофильные 113
электрофильные 113
Защитные коллоиды 40, 128
Золи 38
Зеркальные изомеры тетраэдрических комплексов 13
Золото 35 и сл., 175, 191, 250, 303 и сл.
гравиметрическое определение с тиогликолевой кислотой, методика 175
коллоидные соединения 304
концентрирование следов 304
косвенное комплексонометрическое определение, методика 250
фотометрическое определение с амидом фосфорной кислоты 304
— — в виде ионных ассоциатов 303
— — с *n*-аминогиппуровой кислотой 305
— — с вариаминовым синим 304
— — с дианизидином 304
— — с 3,3′-диметилбензидином 304
— — с дитизоном 305
— — с лейкоосновaнием малахитового зеленого 304
— — с метилфиолетовым 304
— — с пиридин-2-альдоксимом, методика 305
— — с полиэтиленгликолем 304
— — с родамином В 304
— — с тетрафениларсонийхлоридом 304
— — с тиокетоном *Михлера* 305
— — с трибутилфосфатом 304
— — с фенил-α-пиридилкетоксимом 305
— — с этилфиолетовым 304
хелат с пиридин-2-альдоксимом 304 и сл.
— с роданином 304
— с теноилтрифторацетоном 303
— с тиооксином 303
экстракция 175, 305 и сл.

Индранал 227
Изомерия 13 и сл.
цис, транс 124
Изомеры
геометрические 14
цис,транс-октаэдрические 13
оптические, октаэдрические 13 и сл.
— тетраэдрические 13
цис,транс-плоскоквадратные 13
Изонитрозодимедон (изонитрозодиметилгидрорезорцин), фотометрическое определение кобальта 319
Изобестическая точка 266
Изополикислоты 41
Изоэлектрическая точка 128
Имидазола производные 83
Иминодиуксусные кислоты 48
величины p*K* 48
хелатный эффект 48
Индамин 157, 223
Индий
гравиметрическое определение с оксином, методика 176
отделение в виде иодокомплекса, методика 307
— от галлия 306
флуоресцентное определение 432
фотометрическое определение с производными азоарсоновых кислот 307
— — с азокрасителями 307
— — с 5,7-дибром-8-оксихинолином 306
— — с дитизоном 307
— — с дифенилкарбазоном 307
— — с ксиленоловым оранжевым, методика 307
— — с окситрифенилметановыми красителями 307
— — с 8-оксихинолином 306
— — с ПАР, методика 307
— — с пиридилазопроизводными 307
экстракция 306
Индикаторные таблетки 221
Индикаторы
для комплексонометрии 219 и сл.
металлохромные 148, 150, 219 и сл.
pH-Индикаторы 150, 221
Индофенол 150
производные 223
Инертные комплексы 14, 26, 34, 53, 62, 124
Иодиды
как маскирующие реагенты 227
косвенное комплексонометрическое определение 255
7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота 79, 127, 272, 300
фотометрическое определение ванадия 282

— — железо 300 и сл.
— — урана 406
— — фтора 416
хелаты 127
Ионные ассоциаты 23 и сл., 126 и сл., 277, 278
гетерополикислот 41, 414
комплексов 23
константа ассоциации 25
купроина 337
образование 23 и сл.
распределение 130
хелатные 23
экстракция 23, 130, 260
Ионообменники
жидкие 23 и сл.
твердые 30
специфичные 30 и сл.
хелатные 30, 33 и сл.
Ирвинга—Вильямса ряд устойчивости комплексов 62 и сл., 72
Иридий см. также Платиновые металлы 191, 193 и сл., 356
гравиметрическое определение с меркаптобензтиазолом, методика 193
и родий, отделение от платины и палладия 357
фотометрическое определение с купфероном 357
— — с ПАН, методика 358
— — с этилендиаминтетрауксусной кислотой 358
отделение от родия 357 и сл.
Истинные растворы, устойчивость 365
Исходные титрованные растворы 227 и сл.
Иттербий, титрование 248
Иттрий см. также Лантаноиды 248, 308, 327
ИК-спектры оксинатов 308
флуоресцентное определение 432 и сл.
фотометрическое определение в присутствии лантана, методика 309
— — с ализарином, методика 309, 328
хелатообразующие реагенты для фотометрического определения 308 и сл.

Кадион см. *п*-Нитробензолдиазоаминобензол-*п*-азобензол
Кадмий 176 и сл., 235 и сл.
гравиметрическое определение с оксифенилбензоксазолом, методика 177
комплекс с аммиаком 43*
комплексы с аминоуксусными кислотами 43*
комплексонометрическое титрование 235 и сл.
тиомочевинорейнекат 177
титрование с эриохромом черным Т, методика 236
— с ксиленоловым оранжевым, методика 236
фотометрическое определение с дитизоном, методика 310 и сл.
— — с кадионом 312
— — с ксиленоловым оранжевым 311
— — с ПАН в присутствии цинка, методика 311
— титрование в присутствии цинка, методика 236
цианокомплексы 226
Какотелин, фотометрическое определение олова 356
Калкон 237 и сл.
Калконкарбоновая кислота 237 и сл.
Калмагит 241
Кальцеин 142, 224, 238, 251
как индикатор для титрования хрома 255
прямое титрование бария, методика 232
Кальций 93, 233, 312 и сл.
и магний, титрование 238
комплексонометрическое титрование 237 и сл.
— — с кальцеином 238
— — с эриохромом черным Т, методика 238
определение при помощи ДГТА и ДЦТА, методика 239
отделение от ^{90}Sr 27
титрование с ДГТА и ДЦТА 239
— с калконкарбоновой кислотой, методика 238
— с калконом, методика 238
— в присутствии магния 239
фотометрическое определение с бутиламином, методика 312
— — в присутствии алюминия, висмута, кобальта, железа, цинка, кадмия, ванадия, урана, титана 312 и сл.
— — с ГБОА, методика 313
— — с кальционом ИРЕА 314
— — с кислым хромовым голубым К 314
— — с о-крезолфталеинкомплексоном 314
— — с мурексидом 314
— — с 8-оксихинолином, методика 312
— — с эриохромом черным Т 314
хелаты, величины pK 48
— константы устойчивости 139 и сл.
— хелатный эффект 48
экстракция 312
эффективные константы устойчивости комплексов с ЭДТА 214
Кальцион ИРЕА 93 и сл.
фотометрическое определение кальция 314
Капризон см. *бис*-(Циклогексанон)оксалилдигидразон
Карбоксиарсеназо III 93
Карбокси-2-изонитрозоацетанилид, фотометрическое определение кобальта 319
α-Карбокси-N,N-циклотетраметилендитиокарбаминат (ЦДТК), фотометрическое определение ртути 373

Карминовая кислота
флуоресцентное определение вольфрама 434
— — молибдена 434
фотометрическое определение бора 277, 278
Катионообменники 30 и сл.
жидкие 26
А-Катионы 59 и сл., 64 и сл., 91, 431
реакции маскирования 60
ряд устойчивости комплексов 60
Б-Катионы 59, 61 и сл., 69 и сл.
ряд устойчивости комплексов 61
Катионы переходных металлов
окраска 141
оптические свойства оксихинолинатов 143
относительная устойчивость комплексов 62 и сл.
Квантовый выход флуоресценции 428
Кверцетин
реагент для флуоресцентного метода 431 и сл.
флуоресцентное определение циркония, методика 438 и сл.
фотометрическое определение висмута 286
— — молибдена 341
хелат германия 293
— тория 403
— циркония 424
Н-Кислота и ее производные 93, 289
Кислоты
высокомолекулярные 26
жесткие, по *Пирсону* 64
мягкие, по *Пирсону* 64, 75
Кислоты и основания *Льюиса,* электронная теория 16
Кислый хромовый голубой К, фотометрическое определение кальция 314
КМАБ-оксин 66, 139
фотометрическое определение магния 332
— — свинца 378
Кобальт 95 и сл., 177 и сл., 185, 305
величины β_A 216*
гравиметрическое определение с антраниловой кислотой, методика 179
— — с 1-нитрозонафтолом-2, методика 178
комплексонометрическое титрование, методика 240
осаждение из гомогенных растворов 178
отделение в виде гексанитритокобальтата калия, методика 178
— от никеля 10
фотометрическое определение в присутствии никеля с пиридил-2-азохромотроповой кислотой 350
— — с бензотиазолом и его производными 323
— — с дитизоном 318
— — с диэтилдитиокарбаминатом 322
— — с изонитрозосоединениями 319
— — с комплексонами 321
— — с 1-нитрозонафтолом-2, методика 315 и сл.
— — с 2-нитрозонафтолом-1, методика 316
— — с нитрозо-R-солью, методика 319
— — с *о*-оксиазокрасителями 320
— — с оксимами 319
— — с ПАР, методика 321
— — с пиридин-2,6-дикарбоновыми кислотами 322
— — с серусодержащими хелатообразующими реагентами 322
— — с фенилтиосемикарбазидами 323
— с эриохромом черным А 102
хелат с нитрозонафтолами 315 и сл.
— с нитрозофенолами 314 и сл.
— с оксимами 314 и сл.
— с *о*-(2-тиазолилазо)производными фенола 320
экстракция 316 и сл., 322
Кобальта(II) оксинат 79, 125
Кобальт(III)
комплекс с ЭДТА 318
оксинат 79, 125
Коллоиды 38 и сл., 128 и сл.
стабилизаторы 40
Комплексонометрия 209, 218
автоматическая 218
демаскирование в 225
индикаторы 219 и сл.
косвенное титрование никеля 219
— — серебра 219
— — цианидов 219
маскирующие реагенты 225 и сл.
методы фиксирования точки эквивалентности 216 и сл.
обратное титрование 219
окислительно-восстановительные индикаторы 223
повышение селективности 224
флуоресцентные индикаторы 223
четкость эквивалентной точки 216
Комплексоны 209
фотометрическое определение кобальта 321
Комплексон III 227
Комплексообразующие реагенты для гравиметрии и фотометрии (табл.) 445
Комплексы 11 и сл.
закрытые 111
инертные 26, 34, 62, 79, 357
ионные 17
константы устойчивости 42, 213 и сл.
— эффективные 45 и сл., 213 и сл.
моноядерные 14
окислительно-восстановительные потенциалы 157
определение констант устойчивости 42 и сл.
открытые 111
полиядерные 14, 38
с преимущественно ионным характером связей 16 и сл.
— ковалентным характером связей 16 и сл.
Константа ассоциации при образовании ЭДТА 211 и сл.

Константы устойчивости 42 и сл., 211 и сл.
комплексов, определение 42
— ЭДТА 211 и сл.
общие 43
определение 42
ступенчатые 43
эффективные 45 и сл., 213 и сл.
Концентрационное гашение 429
Координационная связь 15 и сл.
Координационная способность
N-лигандов 64 и сл.
O-лигандов 64 и сл.
S-лигандов 66
Координационная сфера 11 и сл.
Координационное учение *Вернера* 11 и сл., 15
Координационное число 11 и сл., 63
связь с числом циклов 106 и сл.
элементов в хелатах 11
Координационные соединения 11 и сл., 19
Координация 11 и сл.
вынужденная 119, 121
октаэдрическая 11 и сл., 17 и сл.
плоскоквадратная 11 и сл., 17 и сл.
тетраэдрическая 11 и сл., 17 и сл.
Коричная кислота 202
Коричневокислый аммоний см. Аммония цинномат
о-Крезолфталеинкомплексон, фотометрическое определение кальция 314
Кремнемолибденовая кислота (молибдатокремневая кислота) 323
Кремнемолибденовая синь
фотометрическое определение кремния, методика 325
экстракция в виде ионного ассоциата 326 и сл.
Кремний
косвенное определение следов 327
флуоресцентное определение с бензоином 434
фотометрическое определение в виде молибдатокремневой кислоты 323, методика 325
— — в виде кремнемолибденовой сини, методика 325, 327
— — в присутствии фосфора, методика 327
Кривые титрования элементов ЭДТА 214 и сл.
Ксантогенат
отделение мышьяка 371
фотометрическое определение молибдена 464
Ксиленоловый оранжевый 104, 210, 221, 226, 230, 231, 235, 251, 252 и сл., 290
обратное титрование алюминия 230
— — олова, методика 246
— — платиновых металлов, методика 247
— — тория, методика 253
титрование висмута, методика 234
— кадмия, методика 236
— РЗЭ, методика 249
— ртути, методика 248
— свинца, методика 249
— таллия, методика 251
— тория, методика 252
— церия, методика 249
— цинка, методика 256
фотометрическое определение алюминия 269
— — висмута 285
— — галлия, методика 290
— — гафния 291
— — железа 303
— — индия, методика 307
— — кадмия 311
— — лантаноидов 329
— — марганца 324
— — меди 339
— — ниобия 352
— — палладия 369
— — свинца 378
— — скандия 389
— — фтора 416
— — хрома 417
— — цинка 420
— — циркония 425
Купроин см. 2,2′-Бихинолин
Купферон см. N-Нитрозо-N-фенилгидроксиламин
Куркумин 87 и сл., 119, 147
фотометрическое определение бора, методика 279
хелат бора 88
бис-(Куркуминато)боросульфат 24, 148
строение 279
Куркуминовая бумага, качественное определение борной кислоты 9
Куролиа соль 28

Ламберта-Бера закон 258
Лампы высокого давления, ксеноновые 430
Лантан
определение в присутствии иттрия, методика 309
структура комплекса с ЭДТА 111
Лантаноиды 59, 61, 92, 111, 248 и сл., 327
обратное титрование с ПАН, методика 249
окраска 141
разделение 27
титрование в присутствии тория 253
— с индикатором ксиленоловым оранжевым, методика 249
тройные комплексы с оксихинолином и ализарином S 328
фотометрическое определение с ализарином S, методика 328
— — с ксиленоловым оранжевым 329
— — с мурексидом 329
— — с оксофениларсоновыми красителями 329
— — с оксином и его производными 328 и сл.
— — с ПАН 329
— — с полиоксисоединениями 328
— — с тайроном 328
— — с тимолфталексоном 329
— — с цетилпиридиниумбромидом 329
— — с эриохромом черным Т 329

N-Лаурил-N-триалкилметиламин см. Амберлит ЛА-2
Лейкооснование малахитового зеленого, фотометрическое определение золота 304
Лиганды
ауксохромные группы 144 и сл.
дентатность 19 и сл.
обмен 37, 65
O,N-типа 76 и сл.
O,O-типа 72 и сл.
хромофорные группы 144 и сл.
Лиофильность 128
Люминесценция 139
Люмогаллион
флуоресцентное определение галия и ниобия 434
фотометрическое определение скандия 387 и сл.

Магнезон 38 и сл.
Магнезон II, фотометрическое определение магния 329
Магний
бутиламмоний-*трис*-(8-оксихинолинат) 331
гидроокись 39
гомогенное осаждение 163
гравиметрическое определение с оксином, методика 179
диакводиоксинат 20, 331
коллоиды 329 и сл.
комплексонометрическое титрование 240 и сл.
кривые титрования ЭДТА 215
образование адсорбционных комплексов на гидроокиси 329
титрометрическое определение в присутствии кальция 229
— — с использованием ДГТА и ДЦТА, методика 239
— — с эриохромом черным Т в качестве индикатора, методика 241
фотометрическое определение с бриллиантовым желтым 329
— — с *о,о'*-диоксиазобензолом 331
— — с КМАБ-оксином 332
— — с магнезоном II 329
— — с 8-оксихинолином и бутиламином, методика 331
— — с пентамитиновым красителем 329
— — с солохромовым черным 331
— — с титановым желтым 329, методика 330
— — с феназо 329
— — с хлорфосфоназо III 331
— — с эриохромом черным Т 331
эффективные константы устойчивости комплекса с ЭДТА 212 и сл.
Малахитовый зеленый, определение сурьмы 391
Мальтол, фотометрическое определение молибдена 341 и сл.
Маннит 22
комплекс с борной кислотой 22
Марганец
гравиметрическое определение с антраниловой кислотой, методика 180
титрование в присутствии эриохрома черного Т, методика 241
триэтаноламин в качестве маскирующего реагента 226
фотометрическое определение с бензгидроксамовой кислотой 323, 324
— — с дитиокарбаминатами 332
— — с диэтилдитиокарбаминатом, методика 333
— — с ксиленоловым оранжевым 324
— — с оксимами 324
Маскирование 59, 69, 134, 141, 154 и сл., 166
алюминия и титана 257
отношение (О. М.) 156
Маскирующие реагенты (табл.) 440
для комплексонометрии 225 и сл.
для селективной экстракции цинка 422
Медь 103, 107, 121, 164, 181 и сл., 242 и сл.
величины β_A 216*
гравиметрическое определение с салицилальдоксимом, методика 181
— — с толилсульфонамидоанилином, методика 183
комплекс с гликолем 20, 123
комплексонометрическое титрование 242 и сл.
кривые титрования ЭДТА 215*
определение с рубеановодородной кислотой в присутствии кобальта и никеля 338
осаждение из гомогенных растворов 181
титрование с использованием ПАР как индикатора, методика 243
фотометрическое определение в плазме крови 338
— — с аминами 448, 334, 336 и сл.
— — с аминометилазо III 339
— — батокупроином, методика 337
— — с дитиокарбаминатами 324
— — с диэтилдитиокарбаминатом свинца, методика 335
— — с дифенилкарбазидом 338
— — с капризоном, методика 338
— — с ксиленоловым оранжевым 339
— — с оксимами 338
— — с оксином 338
— — с пирокатехиновым фиолетовым 339
— — с рубеановодородной кислотой 338
— — сравнение методов 337
— — с теноилтрифторацетоном 338
— — с тиосемикарбазидом 339
хелат с батокупроином 337 и сл.
— с батокупроиндисульфокислотой 336 и сл.
— с гликолем 20
— с β-дикетонами, устойчивость 113
— с купроином 336 и сл.
— с N-лигандами 83 и сл., 294
— с метилбензоплацетоном 120
— с неокупроином 336 и сл.

— с ПАН как индикатор для титриметрического определения олова 246
— с 2-(2-пиридил)бензимидазолом 337
— с 2-(2-пиридил)имидазолом 337
— с пиридинальдоксимом 337
— с производными салицилальдегида, устойчивость 113
— с 1,10-фенантролином 144
эффективные константы устойчивости комплекса с ЭДТА 214
Мезомерия 116, 145
Мезомерный эффект 116 и сл.
стабилизация 146
Меркаптаны 334
2-Меркаптобензимидазол
фотометрическое определение осмия, методика 363
— — палладия 367
— — селена 381
2-Меркаптобензоксазол 193, 367
2-Меркаптобензтиазол 171, 175, 192, 196, 197, 200
гравиметрическое определение платины, методика 193
— — родия и иридия, методика 193
фотометрическое определение осмия 362
— — теллура 398
2-Меркапто-4,5-диметилтиазол
фотометрическое определение палладия 367
— — родия, методика 360
Меркаптокарбоновая кислота, фотометрическое определение кобальта 323
β-Меркаптопропионовая кислота, фотометрическое определение кобальта 323
Меркаптоуксусная кислота, фотометрическое определение железа 303
β-Меркапто-β-фенилпропиофенон, фотометрическое определение палладия 365
5-Меркапто-3-фенил-1,3,4-тиодиазолтион-2 170
2-Меркаптохинолин, фотометрическое определение палладия 367
8-Меркаптохинолин 84, 116, 342 и сл., 373
фотометрическое определение молибдена, методика 342
— — палладия 367
— — рения 373
— — ртути 373
хелат золота 303
Меркураль 384
фотометрическое определение ртути 374
Металлиндикаторы 210, 216, 219, 453 (табл.)
Металлфталеин 142, 232
Метиламинодиацетат 54*
Метиламинодиуксусная кислота 63*, 114
производные трифенилметановых красителей 104
бис-(Метилбензиламино)фенилантипирилкарбинол 391
Метилбензоилацетон 112 и сл.
Метилдиоксим см. Диоксим 4-метилциклогександиона-1,2
Метиленовый голубой 172, 280
Метилизобутилкетон
экстракция железа 235
— роданидного комплекса цинка 256 и сл.
2-Метилмеркаптобензимидазол, гравиметрическое определение
серебра, методика 197
Метиловый фиолетовый (кристаллический фиолетовый) 172, 391
фотометрическое определение золота 304
— — сурьмы 391
— — тантала 396
Метиловый эфир салициловой кислоты 301
2-Метил-8-оксихинолин 120, 169
флуоресцентное определение алюминия 435
фотометрическое определение лантаноидов 329
2,6-*бис*-(4-Метил-2-пиридил)-4-фенилпиридин (терозит) 296
Метилтимоловый голубой 104, 240, 290
как индикатор на висмут 233
— — на олово 246
— — на торий 252
— — на цинк 255
фотометрическое определение галлия 290
— — железа 303
— — тория 404
— — циркония 425
Метилтиоэтиленаминодиуксусная кислота 63*
9-Метил-2,3,7-триокси-6-флуорон (метилфлуорон) 73, 198, 391
фотометрическое определение молибдена 340
— — циркония 424
Методы определения элементов (табл.) 442
о-Метоксифенол 301
Миндальная кислота 74, 207
производные 207
Молибден
гравиметрическое определение с оксином, методика 184
диоксинат 23
комплексонометрическое титрование 243
обратное титрование в присутствии ПАН, методика 243
флуоресцентное определение с карминовой кислотой 434
фотометрическое определение в присутствии вольфрама 342, 288
— — с 2-амино-4-хлортиофенолом 342
— — с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопириллийхлоридом 340
— — с дитиолом 342, 287 и сл.
— — с диэтилдитиокарбаминатом 342
— — с кверцетином 341
— — с ксантогенатом 342
— — с мальтолом 341

— — с оксином 341
— — с пиразин-2,3-дикарбоновой кислотой 341
— — с пирогаллоловым красным 341
— — с пирогаллолсульфокислотой 341
— — с пирокатехином 341
— — с роданидом 414
— — с солохромовыми красителями 341
— — с тайроном 340
— — с тиогликолевой кислотой, методика 343
— — с тиокислотами 342
— — с тиооксином 342, методика 343
— — с фенилгидразином, методика 342
— — с флуороновыми производными 340
— — с хлораниловой кислотой 341
— — с чистым серым RA (быстрым серым RA) 341
экстракционное отделение 342
эфирные хелаты 22, 75
Молибден(V)
ионный ассоциат с дифенилгуанидином 343
комплекс с ЭДТА 243
— с тиогликолевой кислотой 343
Молибдатоарсоновая синь 346
Молибдатогерманевая кислота 412
Молибдатованадатофосфорная кислота 42, 408, 410
Молибдатогерманевая кислота 412
α,β-изомерия 324
фотометрическое определение кремния, методика 325, 326
экстракция 326 и сл.
Монододецилфосфорная кислота 26
амид, фотометрическое определение золота 304
Монометилтионин см. Азур С
Моноэтаноламин 254
Морин 38, 73, 414
как реагент для флуоресцентного метода 431
флуоресцентное определение бериллия 436
фотометрическое определение тория 401 и сл.
— — циркония 424
Мостиковые водородные связи, внутримолекулярные 93, 98 и сл., 107
Н-Мостиковые комплексы 70
Мостиковые лиганды 15
Мурексид 222, 226, 244, 250
индикатор на кобальт 240
— на медь 242 и сл.
история открытия 210
титрование никеля 244, 245
фотометрическое определение кальция 314
— — лантаноидов 329
хелаты, поглощение света 142
Мутные растворы
измерение поглощения 39
ошибки при измерении поглощения 261
Мышьяк
косвенное титриметрическое определение, методика 244
отделение 345
— от молибдатофосфорной кислоты 346
— с ДЭДЭДК, методика 345
фотометрическое определение в виде арсеномолибденовой сини, методика 347
— — с Ag-ДЭДК 345

Натрий, косвенное комплексонометрическое определение, методика 244
Нафтазарин (1,4-диокси-*n*-нафтахинон), фотометрическое определение бериллия 274
Нафталин-3,6-дисульфокислоты производные, фотометрическое определение бериллия 275
Нафталин, оптические свойства 152
Нафтацен, оптические свойства 152
Нафтилазооксин, фотометрическое определение скандия 389
2-Нафтиламид тиогликолевой кислоты (тионалид) 165, 171, 175, 193, 195, 198
гравиметрическое определение осмия и рутения, методика 194
— — ртути, методика 195
— — свинца, методика 196
— — сурьмы, методика 199
— — таллия, методика 199
иодометрическое титрование 164
фотометрическое определение палладия 365
1-Нафтиламин-4,6,8-трисульфокислота, фотометрическое определение осмия, методика 361
Нафтилтиокарбазона ди-β-производное, фотометрическое определение свинца 378
2-Нафтогидроксамовая кислота, фотометрическое определение ванадия 281
2-Нафтол-3,6-дисульфокислота, хелат железа 301
β-Нафтол, хелат железа 301
Нафтохинолинийтетраиодокадмий 127
Неокупроин см. 2,9-Диметил-1,10-фенантролин
Неокупферон 76, 112, 127 и сл., 175
Неотайрон см. Арсеназо I
Нернста уравнение 157
Никель 81, 164, 184 и сл., 250
величины β_A 216*
гравиметрическое определение с диметилглиоксимом, методика 184
комплексонометрическое определение 244
— — ДЦТА в присутствии меди, цинка и кадмия 229
— — в присутствии кобальта 245
— — с мурексидом как индикатором, методика 245
косвенное комплексонометрическое определение 219
определение в меди и кобальте 348
осаждение из гомогенного раствора 185

фотометрическое определение одновременное с железом и кобальтом 350
— — с азосоединениями 344 и сл.
— — с гептоксимом 349
— — с диметилглиоксимом в виде хелата никеля(IV) 347, 348
— — с диоксимом 4-изопропилциклогександиона-1,2 349
— — с дитизоном 349
— — с дитиооксамидом в присутствии кобальта и меди 349
— — с дитиосалициловой кислотой 349
— — с оксиазосоединениями 349 и сл.
— — с ПАР 349 и сл.
— — с пиридил-2-азохромотроповой кислотой в присутствии кобальта 350
— — с тиокарбоновыми кислотами 347
— — с хиноксалиндитиолом 349
— — с экстракцией хлороформом, методика 348
хелаты с диоксимами 349 и сл.
— с ДЭДК 349
— с ПАН 350
Ниобий 186 и сл.
гравиметрическое определение с оксином, методика 188
осаждение N-бензоил-N-фенилгидроксиламином 351
отделение ^{95}Nb от ^{95}Zr 36
— пирогаллолом, методика 187
— от тантала 27
флуоресцентное определение с люмогаллионом 434
фотометрическое определение с арсеназо 352
— — с бромпирогаллоловым красным, методика 351
— — с ксиленоловым оранжевым 352
— — с ПАР 352
— — с фенилфлуороном 352
хелат с хромотроповой кислотой 90
экстракция 352
Ниоксим см. Диоксим циклогександиона-1,2
Нитрилотриацетат 54*, 110
Нитрилотриуксусная кислота (НТА) 76, 108, 110, 115, 209, 219
величины α_H 213
фотометрическое определение кобальта 321
п-Нитробензолдиазоаминобензол-*п*-азобензол (кадион) 312, 374
фотометрическое определение кадмия 312
м-Нитробензойная кислота 202
п-Нитрозобензолазо-α-нафтол 39
о-Нитрозокрезол, фотометрическое определение кобальта 315
Нитрозонафтилгидроксиламин см. Неокупферон
1-Нитрозонафтол-2 96, 122, 173, 192, 315 и сл.
гравиметрическое определение кобальта, методика 178
определение железа 303
очистка 316
разделение кобальта и никеля 10
фотометрическое определение кобальта, методика 316
— — родия 359
1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-R-соль) 24, 96, 122, 317, 364
образование комплексов кобальта 317
фотометрическое определение железа 303
— — кобальта, методика 319
— — палладия 369
— — родия 359
— — рутения, методика 364
2-Нитрозонафтол-1
фотометрическое определение кобальта, методика 317
— — палладия, методика 369
— — рутения 364
2-Нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота 315
Нитрозонафтолы
как хелатообразующие реагенты 95 и сл.
фотометрическое определение палладия 368 и сл.
3-Нитрозосалициловая кислота 315
Нитрозо-R-соль см. 1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота
N-Нитрозо-N-фенилгидроксиламин (купферон) 75, 81, 112, 128, 165 и сл., 175, 182, 186, 189 и сл., 201, 268, 270
гравиметрическое определение ванадия, методика 169
— — титана, методика 201
фотометрическое определение иридия, методика 485
Нитрозофенолы, образование хелатов кобальта 314 и сл.
п-Нитрозофенилгидразон 118
9-(2-Нитрофенил)флуорон
фотометрическое определение молибдена 340
— — циркония 424
Нормальные потенциалы комплексов 157

Обратное титрование 219, 247
ртути 248
Одновременное фотометрическое определение нескольких элементов 266 и сл.
Окислительно-восстановительные индикаторы 83, 121, 158 и сл., 220, 223
Окислительно-восстановительный потенциал 158
Окраска хелатов, влияние центрального атома 142
Окрашенные лаки 38 и сл., 128, 269, 274, 423
коллоида комплекса никеля с ниоксимом 348
— — ниобия с БПР 472
— — олова 576
— — цинка 421
— — циркония 424
обесцвечивание фтором 417

применение в фотометрии 39
стабилизация 40
Оксалаты 63*, 186, 202
гравиметрическое определение цинка, методика 205
комплекс с ураном 143
осаждение из гомогенных растворов 205
хелаты 147 и сл.
Оксалендиамиддиоксим 81, 185, 191
бис - (Оксалендиамиддиоксиматодиоксобор)никеля тетрагидрат 125
Оксалендиурамиддиоксим, хелат никеля 185
Оксамидоксим, фотометрическое определение кобальта 320
Оксиазоазоксикрасители 103
Оксиазокрасители см. Азокрасители
Оксиазосоединения, фотометрическое определение никеля 347
1-Оксиакридин 120
Оксиантрахинона производные, фотометрическое определение бериллия 274
о-Оксиацетофенон 301
N-о-Оксибензилиден-*о'*-карбоксианилин 98
трис-(2-Оксибензол)кобальт(III) 124
2-Оксибензофенон, флуоресцентное определение бора 437
Оксидигликолевые хелаты 72
3-Окси-1,3-дифенилтриазин-1 81, 182
о-Оксикарбоальдегиды 95
Оксикарбоновые кислоты 39, 95
о-Оксикетоны 95
3-Окси-3-метил-1-(*п*-толил)триазин 182
2-Окси-4-метокси-4'-хлорбензофенон (ОМХБ) 437
Оксимы 96, 164, 181, 191
комплексообразование с кобальтом 315 и сл., 319
фотометрическое определение марганца 334
Оксин см. 8-Оксихинолин
2-Окси-1-нафтальдегид 117, 168, 180
2-Окси-3-нафтальдегид 117
2-Окси-3-нафтойная кислота 301
3-Окси-2-нафтойная кислота, флуоресцентное определение бериллия 434
Оксинафтохинона производные, определение бериллия 274
3-Окси-4-пирон 89
Оксисоединения, фотометрическое определение германия 291 и сл.
Окситрифенилметановые красители, см. Трифенилметановые красители
п-Оксифенилмышьяковая кислота 206
о-Оксифенилбензазола производные 96
Оксифенилбензимидазол, гравиметрическое определение ртути, методика 195
2-(2'-Оксифенил)бензимидазол 97, 195 и сл.
2-(2'-Оксифенил)бензоксазол 97, 176, 182
2-(2'-Оксифенил)бензпирролинин 97
2-(2'-Оксифенил)бензтиазол 97
2-(2'-Оксифенил)бензтиазолин 85
Оксифлавоны 431
8-Оксихинальдин 196, 203, 270 и сл., 272
фотометрическое определение хрома 418
8-Оксихинолин (оксин) 10, 61, 75, 77, 116, 123, 153, 161, 165, 169, 172, 176, 182, 183, 188, 189, 192, 196, 198, 200, 203, 205, 206, 273, 331, 425
гравиметрическое определение алюминия, методика 166
— — индия, методика 176
— — магния, методика 179
— — молибдена, методика 184
— — ниобия, методика 188
— — урана, методика 204
зависимость экстракции от pH 131
оптические свойства 142
поглощение хелатов 142
производные 66, 106, 120, 201
— фотометрическое определение скандия 389
расплавление под слоем воды 79
реагент для флуоресцентного анализа 433
флуоресцентное определение алюминия, методика 435
фотометрическое определение алюминия, методика 272
— — ванадия 281
— — галлия 289
— — индия 306
— — кальция, методика 312
— — лантаноидов 328
— — магния, методика 331
— — меди 338
— — молибдена 341
— — скандия, методика 388
— — тория 401
— — урана 406
— — хрома 418
— — цинка 421
— — циркония 425
Оксихинолинаты 77 и сл., 106
алюминия 23
ванадия 23
двухзарядных катионов металлов 67, 124
ионные ассоциаты 78
кобальта 125
магния 20, 331
смешанные 77 и сл.
устойчивость 79
экстракция 165
бис-(8-Оксихинолин)диаквомагний 20
бис-(8-Оксихинолин)ванадиевая кислота 22
8-Оксихинолин-5-сульфокислота 123, 223, 433
N-Оксиэтилендиаминтриуксусная кислота (ОЭДТА) 230
Оксогидроксованадиевые хелаты 22
Оксокомплексы 21
Октаэдрические хелаты
оптические изомеры 13 и сл., 14*
структура 109 и сл.
Олефины, координационные комплексы 101
Олово
комплексонометрическое определение 245 и сл.
обратное титрование с ксиленоловым оранжевым, методика 246
отделение от сурьмы 190
трифенильные катионы 24

флуоресцентное определение 432
фотометрическое определение с бромпирогаллоловым красным, методика 354
— — с галлеином 356
— — с гематеином, методика 355
— — с гематоксилином 355
— — с какотелином 356
— — с 3-пиридилфлуороном 356
— — с пирокатехиновым фиолетовым 356
— — с тиофенолами 353, 356
— — с фенилфлуороном, методика 353
Омегахромсиний черный G 320
Ониевые ионные ассоциаты (пары) 27, 126
Ониевые катионы 24, 26
Оптические изомеры октаэдрических комплексов хелатов 14 и сл.
Органофильные группы 124
Осаждение
вес осадка 127, 161
из гомогенных растворов 73, 82, 163 и сл.
оптимальные условия 162 и сл.
реагенты неорганические 201 и сл.
Основания
жесткие 61, 64 и сл.
мягкие 64 и сл.
Шиффа см. Азометины
Основность донорных атомов, влияние на устойчивость хелатов 112 и сл.
Осмий см. также Платиновые металлы 158, 191, 194, 294, 356
гравиметрическое определение с тионалидом, методика 194
комплексообразование с тиомочевиной 362
отделение 361 и сл.
фотометрическое определение с 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислотой 361
— — с *п*-аминосалициловой кислотой 361
— — с *о*-аминофенол-*п*-сульфокислотой 361
— — с антраниловой кислотой 361
— — с 2,4-диокси-3-нитрозохинолином 361
— — с дитиооксамидом 362
— — с меркаптобензимидазолом 362, 363
— — с 2-меркаптобензтиазолом 362
— — с 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислотой, методика 361
— — с пирогаллолом 361
— — с пирокатехин-3,5-дисульфокислотой 361
— — с пирокатехином 361
— — с селеномочевиной в присутствии рутения 362
— — с α-тиосемикарбазидоизомасляной кислоты амидом или нитрилом 362

Палладий см. также Платиновые металлы 81, 164, 191 и сл., 250, 356 и сл.
вторичные дитизонаты 45, 85 и сл.
гравиметрическое определение с диметилглиоксимом 191
— — с ниоксимом, методика 192
— — с оксимами 81, 367 и сл.
обратное титрование с ксиленоловым оранжевым, методика 247
оксихинолинат 79
отделение от платины 370
фотометрическое определение с азокрасителями 369
— — с *п*-анизидидом 365
— — с α-бензоил-β-карбэтоксиметилселеномочевиной 366
— — с висмутиолами 367
— — с дибензоилдитиокарбаминатом 366
— — с дитизоном 366
— — с дитиооксамида производными 366
— — с дитиофосфатами 366
— — с меркаптосоединениями 365, 367 и сл.
— — с 2-нафтиламидом тиогликолевой кислоты 365
— — с 2-нитрозонафтолом-1, методика 369
— — с производными тиоугольной кислоты 366
— — с рубеановодородной кислотой (дитиооксамидом) 366
— — с тиокарбоновыми кислотами 365
— — с тиомочевиной 366
— — с тиоспиртами 365
— — с трифенилметановыми красителями 369
— — с 1-фенилтиосемикарбазидом 366
— — с α-фурилдиоксимом, методика 368
— — с хиноксалин-2,3-дитиолом 367
Палладий и платина, отделение от рутения и иридия 357
Парамагнитные комплексы 17 переходных металлов 154
Пентаметиновые красители, фотометрическое определение магния 330
Пентаэтиленгексамин 84, 109, 338
фотометрическое определение меди 338
Пиазселенолы, фотометрическое определение селена 379
α-Пиколиновая кислота, см. Пиридин-2-карбоновая кислота
Пикролоновая кислота 196
Пиперидилазокрасители 419
фотометрическое определение цинка 418
Пиперидиндитиокарбаминат
фотометрическое определение марганца 333
— — меди 335
Пиразин-2,6-дикарбоновая кислота, фотометрическое определение молибдена 341
Пиридилазокрасители, фотометрическое определение кобальта 314 и сл.

Пиридилазонафтол 84, 237, 242, 309, 320 и сл., 329
как индикатор на таллий 251
— — на цинк 255
обратное титрование молибдена, методика 243
— — лантаноидов, методика 249
фотометрическое определение галлия 289
— — железа 303
— — иридия, методика 358
— — кадмия в присутствии цинка, методика 311
— — лантаноидов 329
— — родия 359
— — скандия 387
— — цинка 419
— — циркония 425
хелат меди 230
как индикатор на ванадий 233
— — на олово 246
— — на ртуть 247
хелат никеля 347
— палладия 365
Пиридилазопроизводные 289, 307
Пиридилазорезорцин (ПАР) 100, 242, 321, 349
как индикатор на висмут 233
— — на таллий 251
титрование меди, методика 243
фотометрическое определение ванадия, методика 283
— — галлия 289
— — индия, методика 307
— — кобальта, методика 321
— — никеля 349
— — ниобия 352
— — свинца 378
— — урана, методика 408
хелат палладия 365
Пиридил-2-азохромотроповая кислота, фотометрическое определение кобальта и никеля без разделения 350
2-(2-Пиридил)бензимидазол 83, 337
2-(2-Пиридил)имидазол, хелат меди 337
2-(2-Пиридил)имидазолин 83
2,6-*бис*-(2-Пиридил)-*п*-метоксифенилпиридин 296
2,6-*бис*-(2-Пиридил)пиридин 295 и сл., 299, 383
2,6-*бис*-(2-Пиридил)-4-фенилпиридин 296
2,6-*бис*-(4-Пиридил)-2-фенилпиридин 296 и сл.
Пиридилфлуорон 391, 356
Пиридин, полосы поглощения 153
Пиридин-2-альдоксим 82, 294
фотометрическое определение золота 303
— — палладия 368
хелат золота 303
— кобальта 319
— меди 337
Пиридин-2,6-ацетоксим, фотометрическое определение марганца 334
Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота
фотометрическое определение кобальта 322
— — серебра, методика 382
Пиридин-2-карбоновая кислота 63*, 80
производные, хелатообразующие реагенты на железо(III) 295
фотометрическое определение железа 295
Пиридинийиодантимонат, экстракция сурьмы, методика 390
Пирогаллол 198, 201, 301
разделение ниобия и тантала, методика 187
фотометрическое определение осмия 361
— — тантала, методика 395
хелат урана 405 и сл.
Пирогаллоловый красный 73
фотометрическое определение молибдена 341
— — серебра 382
— — тантала 395
Пирогаллолсульфокислота, фотометрическое определение молибдена 341
Пирогаллолфталеин см. Галлеин
Пирролидиндитиокарбаминат (Na-ПДТК) 173, 390
фотометрическое определение висмута 284
— — марганца 333
— — меди 335
экстракция мышьяка 345
Пирокатехин
фотометрическое определение молибдена 341
— — осмия 361
— — тантала 395
хелаты железа 301, 412
— урана 405 и сл.
Пирокатехин-3,5-дисульфокислота (тайрон, тирон) 73, 144, 257, 286, 301, 323, 340
как индикатор 220, 234
как маскирующий реагент 253
фотометрическое определение вольфрама 286
— — висмута 286
— — индия 307
— — лантаноидов 328
— — молибдена 340
— — осмия 361
— — титана 399
— — тория, методика 402
— — урана 405 и сл.
— — хрома 417
хелатообразующий реагент для лантаноидов 328
— — для урана 405 и сл.
хелаты, полосы поглощения 144
— значения p*K* 52
Пирокатехиновый фиолетовый (пирокатехинсульфофталеин) 73, 150 и сл., 222
для обратного титрования олова 246
— — — тория 252
индикатор на марганец 241
— на медь 242
титрование висмута, методика 234
фотометрическое определение алюминия 269
— — висмута 285
— — вольфрама 287
— — галлия 290
— — гафния 291

— — железа 303
— — индия 307
— — меди 339
— — олова 356
— — скандия 387
— — сурьмы 392
— — тория 404
— — циркония 423
хелатообразующий реагент для лантаноидов 328
хелат с дифенилбором 150 и сл.
Платина см. также Платиновые металлы 84, 190, 192 и сл., 250, 356
гравиметрическое определение с меркаптобензтиазолом, методика 193
фотометрическое определение с *о*-аминофенол-*п*-сульфокислотой 371
— — с антраниловой кислотой 371
— — с 3,4-диаминобензойной кислотой 372
— — с дитизоном в присутствии палладия, методика 371
— — с дитиооксамида производными 370
— — тиосемикарбазидом 370 и сл.
— — с о-фенилендиамином 372
— — с хиноксалиндитиолом 370
Платиновые металлы
гравиметрическое определение 191 и сл.
значение подготовки пробы для анализа 356 и сл.
обратное титрование с ксиленоловым оранжевым, методика 247
отделение, методика 358
фосфиновые комплексы 62
фотометрические методы определения 357 и сл.
Плоскоквадратные структуры 17, 53
Поглощение контрольных растворов 153, 267 и сл.
воспроизводимость 268
измерение 267 и сл.
Поглощение света 139
зависимость от времени 346
измерение 345
коэффициент 140, 153, 344, 352
ошибка при измерении 347 и сл.
Полиаминокарбоновые кислоты 76
Полиамины 53, 83, 108 и сл.
значения pK комплексов 55
Поливиниловые спирты (поливиол) 330
Поливинилпирролидон 312
Полиены 145 и сл.
Полиметилендиаминдиуксусные кислоты 105
Полиметилендиаминтетрауксусные кислоты 48, 105
значения pK 48
Полиметиновые красители 147
Полиоксиазокрасители см. Азокрасители
Полиоксисоединения, хелатообразующие реагенты на лантаноиды 328
Полиокситрифенилметановые красители 390
Полифенолы, фотометрическое определение железа 300 и сл.
Полифосфаты 40
Полиэтиленгликоль, фотометрическое определение золота 304
Полиядерные комплексы 14 и сл., 60, 93
Полосы переноса заряда 140, 143 и сл.
Полярография 157 и сл., 217
Порфириновые хелаты 52, 108, 122
Потенциал полуволны 157 и сл.
Потенциалы окисления 144
Потенциометрия 217
Праймен ДМ (триалкилметиламин) 26
Прецизионная фотометрия 344 и сл.
Произведение растворимости 44, 135
п-Пропиларсоновая кислота 188, 207
Пропилендиамина хелаты 48 и сл.
Пропилентриамин 108 и сл.
Протонирование хелатообразующих реагентов 45 и сл., 67
Псевдогалогенов комплексы 24
Пурпурин 88
Пурпурная кислота 222

Размеры циклов 68 и сл.
Рассеяние света 261
Растворители
органические 124
полярные, влияние на положение полос поглощения 153
Реакции
вытеснения 27, 46, 68
замещения 46, 68
Реагент *Чугаева* на никель см. Диметилглиоксим
Реагенты
очистка 265
хранение 265
чистота 265
Резонанс перекрестный 117
Резонансная стабилизация 116 и сл.
Резонансная флуоресценция 586
Резонансный эффект 116 и сл.
Рейнекат (комплекс кадмия с тиомочевиной) 177
Рений
реакция с оксимами 82
фотометрическое определение с α-фурилдиоксимом, методика 372
— — с 8-меркаптохинолином 373
экстракция в виде ионного ассоциата с тетрафениларсонием 510
Робинитин, фотометрическое определение циркония 583
Родамин В
фотометрическое определение золота 304
— — сурьмы 390
Роданидные комплексы 24, 143
Роданиды как индикаторы 220, 234, 240
Родий см. также Платиновые металлы 356
гравиметрическое определение 193 и сл.
— — с меркаптобензтиазолом, методика 193
и иридий, отделение от палладия и платины 357
отделение от иридия 357 и сл.
фотометрическое определение с 5-аминобензимидазолтиолом-2 359
— — с N,N′-*бис*-(3-диметиламиопропил)дитиооксамидом 359

— — с диметилмеркаптотиазолом 359
— — с 4,5-диметил-2-меркаптотиазолом, методика 359
— — с *симм*-дифенилкарбазоном 359
— — с 2-диэтиламиноэтантиолом 359
— — с 1-нитрозонафтолом-2 359
— — с нитрозо-R-солью 359
— — с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2 359
— — с теноилтрифторацетоном 359
Розацианин см. Куркуминатоборосульфат
Ртуть 33, 36, 194 и сл.
гравиметрическое определение с оксифенилбензимидазолом, методика 195
— — величины β_A 216*
— — с тионалидом, методика 195
комплексонометрическое титрование 247 и сл.
титрование с ксиленоловым оранжевым, методика 248
— по методу замещения с эриохромом черным Т, методика 248
фотометрическое определение с бензоилфенилгидроксиламином 374
— — с 5-(4′-диметиламинобензилидин)роданином 374
— — с дитизоном 374 и сл.
— — с дифенилкарбазидом 376
— — с дифенилкарбазоном 376
— — с ДЭДК 373
— — с кадионом 374
— — с меркупралем (хелатом меди с тетраэтилтиурамдисульфидом) 375
— — с тиокетоном *Михлера* 374
— — с тиооксином 373
— — с хелатом меди и ДЭДК 374
фотометрическое титрование 373
Ртуть(II), маскирование 227
Рубеановодородная кислота (дитиооксамид) 349, 362
одновременное определение кобальта, меди и никеля 338
фотометрическое определение кобальта 322
— — осмия 362
— — палладия 366
— — родия 359
хелатообразующий реагент на медь 338
Рутений см. также Платиновые металлы 158 и сл., 194, 356
гравиметрическое определение с тионалидом, методика 194
отделение 191, 360 и сл.
флуоресцентное определение в виде фенантролиновых комплексов 154, 434
фотометрическое определение с *п*-амииосалициловой кислотой 364
— — с антраниловой кислотой 364
— — с ацетилацетоном 364
— — с N,N′-*бис*-(3-диметиламинопропил)дитиооксамидом 363
— — с 1,4-дифенилтиосемикарбазидом, методика 364
— — с 2,4-дифенилтиосемикарбазидом 364
— — с 2-нитрозонафтолом-1 364
— — с нитрозо-R-солью, методика 364
— — с рубеановодородной кислотой (дитиооксамидом) 363
— — с тиомочевиной 363 и сл.
— — с щавелевой кислотой 364
хелаты как окислительно-восстановительные индикаторы 159
Ряд устойчивости комплексов
двухзарядных катионов переходных металлов 62
А-катионов 60 и сл.
Б-катионов 61

Салицилальдегид 95, 164, 412
значения p*K* хелатов 63*
мезомерия 117
производные, устойчивость хелатов меди 113
бис-(Салицилальдегид)полиметилендиамины 105
Салицилальдимин 41, 97, 119
хелаты 107
Салицилальдоксим 96 и сл., 164, 171, 181, 186, 191, 196, 206, 301
гравиметрическое определение меди, методика 181
фотометрическое определение меди 338
Салицилгидроксамовая кислота 204, 301
Салицилиденамино-2-тиофенол, фотометрическое определение олова 356
Салициловая кислота 95, 301
как индикатор 220
фотометрическое определение фтора 416
Салицилфлуорон, хелатообразующий реагент для лантаноидов 328
Свинец 106, 196 и сл., 249 и сл., 313
гравиметрическое определение с тионалидом 196
косвенное фотометрическое определение с ДЭДК 376
определение с ксиленоловым оранжевым 378
отделение 376
— от висмута 376
реакция с ГБОА 76
титрование с ксиленоловым оранжевым, методика 249
— с эриохромом черным Т, методика 250
фотометрическое определение с ди-β-нафтилтиокарбазоном 378
— — с дитизоном, методика 377 и сл.
— — с КМАБ-оксином 378
— — с оксиазокрасителями 378
— — с окситрифенилметановыми красителями 378
— — с ПАР 378
Связь координационная 15 и сл.
Себациновая кислота 202
Селективности отношение (О. С.) 156
Селективность 19, 61 и сл., 68, 154 и сл., 224 и сл.
ионообменников 30
фотометрических реагентов 263

Селен
дистилляция 379
флуоресцентное определение с 3,3′-диаминобензидином 435
— — с 2,3-диаминонафталином 435
фотометрическое определение с висмутиолом II 381
— — с 3,3′-диаминобензидином, методика 379
— — с 2,3-диаминонафталином, методика 381
— — с дитизоном 381
— — с диэтилдитиокарбаминатом 381
— — с 2-меркаптобензимидазолом 381
— — с о-нафтиламином 380
— — с пиазоселенолом 379
— — с *о*-фенилендиамина производными 380
хелаты селенодигликолевой кислоты 71
Селенол (пиазоселенол) 379
8-Селенохинолин 116
Сендела определение чувствительности 264
Серебро 35, 106, 191, 197 и сл.
гравиметрическое определение с 2 - метилмеркаптобензимидазолом, методика 197
косвенное комплексонометрическое определение 219, 250
фотометрическое определение в присутствии ртути 384
— — с 2-амино-6-метилтио-4-пиримидинкарбоновой кислотой 386
— — с бромпирогаллоловым красным 382
— — с 2,2′-дипиридилом 383
— — с 3,4-димеркаптотолуолом 382
— — с дитизоном, методика 386
— — с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой, методика 383
— — с пирогаллоловым красным 382
— — с роданином 382
— — с терпиридином 383
— — с тетраэтилтиурамдисульфидом 384
— — с тиогликолевой кислотой 384
хелаты с аминами, константы устойчивости 114
— с дитизоном 45, 86, 385
— с ДЭДК 344, 345, 384
экстракция 382
Серебра(II) хелаты 382
Сернистый черный F, фотометрическое определение бериллия 276
Синергизм 28 и сл., 67, 88, 126, 282, 421
Скандий 93, 198 и сл., 248
гравиметрическое определение с бензоилфенилгидроксиламином, методика 198
отделение от лантаноидов и тория 198
флуоресцентное определение 432
фотометрическое определение с азокрасителями 387
— — с ализарином S, методика 387
— — с антраруфиндисульфокислотой 386
— — с арсонофенилазокрасителями 386 и сл.
— — с глиоксаль-*бис*-2-оксианилом 388
— — с кверцетином 386
— — с ксиленоловым оранжевым 386, 389
— — с люмогаллионом 387 и сл.
— — с оксином, методика 388
— — с оксина производными 389
— — с пирокатехиновым фиолетовым 387
— — со стильбазохромом 387
— — с хинализарином 386
— — с хромотроповой кислоты производными 387
Смешанные индикаторы 221, 233, 238
Солохромовые красители, фотометрическое определение молибдена 341
Солохромовый черный РВ, фотометрическое определение магния 331
Сольватация 30
энергия 122
Сопряженные π-электронные системы 145, 148
Спектрохимический ряд 141
Специфичность 68, 154 и сл.
Сродство элементов
к азоту 61
к кислороду 60
к протону 65
к сере 61 и сл.
Степень ассоциации по *Бьерруму* 25 и сл.
Степень обогащения 139
Стереоизомеры оксината хрома 80
Стерические эффекты при комплексообразовании 29, 52, 66, 119 и сл.
Стильбазо
фотометрическое определение алюминия 271
— — вольфрама 287
Стильбазохром, фотометрическое определение скандия 387
Стокса правило 426
Стронций
выделение стронция-90 36
обратное титрование с фталеинпурпуровым, методика 233
титрование с эриохромом черным Т 232
фотометрическое определение с *бис*-азопроизводными хромотроповой кислоты 272
— — с диметилсульфоназо-ДАЛ, методика 273
Сульфаты, косвенное комплексонометрическое определение, методика 251
Сульфиды плохорастворимые 62
Сульфгуанидиновая (N-амидиносульфаниламидная) группировка 37
2,7-*бис*-(о-Сульфо-*п*-метилфенилазо)хромотроповой кислоты дианилид 92
Сульфоназо III 92
5-Сульфосалициловая кислота
как индикатор 220
титрование железа, методика 235
фотометрическое определение железа 95, 144, 301 и сл.

— — титана 95, 399
— — фтора 416
Сурьма 198 и сл., 344, 345, 389
гравиметрическое определение с тиоанилидом, методика 199
отделение от мышьяка 199
флуоресцентное определение 432
фотометрическое определение в виде ионного ассоциата 389
— — с бромпирогаллоловым красным 392
— — с пирокатехиновым фиолетовым 392
— — с трифенилметановыми красителями 390, 391
— — с флуороном 390
экстракция в виде диэтилдитиокарбамината, методика 389
— — купферона та 389
— — пиридинийиодоантимонита, методика 390

Тайрон см. Пирокатехин-3,5-дисульфокислота
Таллий
гравиметрическое определение с тиоанилидом, методика 199
отделение 393
титрование с ксиленоловым оранжевым как индикатором, методика 251
фотометрическое определение с дитизоном, методика 394
— — с ДЭДК, методика 393
Таннин 73, 167, 171, 174, 201, 206
Тантал 186 и сл., 394 и сл.
гравиметрическое определение с бензоилфенилгидроксиламином, методика 189
осаждение с таннином 187
отделение от ниобия 27, 187
— — и титана, методика 395
— с пирогаллолом, методика 187
фотометрическое определение в присутствии ниобия 395 и сл.
— — с галловой кислотой 395
— — с метиловым фиолетовым 396
— — с пирогаллоловым красным 395
— — с пирогаллолом, методика 395
— — с пирокатехином 395
— — с фенилфлуороном 396
экстракция циклогексаноном 394
Тартраты 186, 197, 241
Теллур
отделение от селена 396
— с ДЭДК, методика 396
фотометрическое определение с висмутиолом II, методика 397
— — с димеркаптотиопироном К 398
— — с меркаптобензтиазолом 398
— — тетраэтилтиурамдисульфидом 398
— — с тиомочевиной 398
экстракция 396
2-Теноилтрифторацетон (ТТА) 29, 87 и сл., 166, 359, 432
фотометрическое определение железа 303
— — меди 338
— — хрома 418
хелат с золотом 303
Теплота образования комплексов меди, никеля и цинка с триэтилен- и тетраэтилендиамином 53
Терозин см. 2,6-*бис*-(2-Пиридил)-4-фенилпиридин
Терозит см. 2,6-*бис*(4-Фенил-2-пиридил)-4-фенилпиридин
Терозол см. 2,6-*бис*-(4-Метил-2-пиридил)-4-фенилпиридин
Терпиридин см. 2,6-*бис*-(2-Пиридил)пиридин
Терроин 294
1,2,5,8-Тетраоксиантрахинон см. Хинализарин
Тетрафениларсонийхлорид 304, 361
Тетрахлорфталевая кислота 208
гравиметрическое определение тория, методика 203
Тетрацианоникелеат калия 250
Тетраэтиленпентамин 84, 338
Тетраэтилтиурамдисульфид, фотометрическое определение серебра 384
Тиазолилазокрасители, фотометрическое определение цинка 419
2-(2-Тиазолилазо)нафтол-2 (ТАН) 419
4-(2-Тиазолилазо)нафтол-1, фотометрическое определение палладия 369
о-(2-Тиазолилазо)фенола производные, хелаты кобальта 320
Тиазолин 29
Тиазоловый желтый (титановый желтый) 39, 329
Тимолфталексон (тимолфталеинкомплексон) 104, 142, 223, 226, 232, 237, 250
как индикатор для титрования марганца 241
— — — хрома 255
фотометрическое определение лантаноидов 329
Тиндаля рассеяние 261
4-(2-Тиоазолилазо)резорцин (ТАР) 285, 408, 419
Тиоацетанилид 193
Тиогликолевая кислота 185, 242, 270, 345
гравиметрическое определение золота, методика 175
как маскирующий реагент 226, 240
производные 162
фотометрическое определение кобальта 323
— — молибдена 342, 343
— — палладия 365
— — серебра 384
Тиодигликоляты 72
1-Тиоглицерин, фотометрическое определение палладия 365
Тиокарбазона производные, фотометрическое определение кобальта 323
α-Тиокарбоновой кислоты производные, хелатообразующие реагенты на железо(III) 295
Тиокетон *Михлера* 303, 305, 373
Тиомалеиновая кислота 342
фотометрическое определение палладия 365

Тиомочевина (тиокарбамид) 205, 227, 256, 257, 285
как маскирующий реагент 227, 240, 256 и сл.
комплекс с осмием 362
— — палладием 366
— — рутением 363
комплексы с родием и иридием 358
фотометрическое определение висмута 285
Тионалид см. 2-Нафтиламид тиогликолевой кислоты
Тиосемикарбазид, хелатообразующий реагент на медь 339
α-Тиосемикарбазидоизомасляной кислоты амид, фотометрическое определение осмия 362
α-Тиосемикарбазидоизомасляной кислоты нитрил, фотометрическое определеиие осмия 362
Тиоуксусиая кислота, фотометрическое определение молибдена 342
Тиофен 152
2-Тиофен-*транс*-альдоксим 191
Тиофосфаты 40
Тиояблочная кислота
фотометрическое определение молибдена 342
— — палладия 365
Типы координации 17 и сл.
додекаэдрическая 17 и сл.
октаэдрическая d^2sp^3-типа 18
— sp^3d^2-типа 18
плоскоквадратная 17 и сл.
тетраэдрическая 17 и сл.
Титан
гравиметрическое определение с купфероном, методика 201
комплексонометрическое обратное титрование 252
отделение от молибдена и ванадия 400
фотометрическое определение с бензоилфенилгидроксиламином, методика 401
— — с бромпирогаллоловым красным 401
— — с диантипирилметаном 401
— — с ксиленоловым оранжевым 401
— — с купфероном 400
— — с метилфлуороном 401
— — с оксином 401
— — с пирокатехиновым фиолетовым 401
— — с полинафтолами 399
— — с полифенолами 399
— — с сульфосалициловой кислотой 95, 399
— — с тайроном 399
— — с хромотроповой кислотой, методика 400
хелаты с галогенопроизводными оксина 201, 264
— с хромотроповой кислотой 90
Титановый желтый (тиазогелб) 38, 39, 128
фотометрическое определение магния, методика 330
Титриплекс III 227
Титрование
высокочастотное 217
гетерометрическое 39
комплексонометрическое 214
фотометрическое 217 и сл.
Титрование по методу замещения 46, 218, 228
ртути 247
n-Толуидид 1-меркаптопропионовой кислоты, фотометрическое определение палладия 365
Толилсульфонамидоанилин, гравиметрическое определение меди, методика 183
Торий 91, 111, 201 и сл., 230
гравиметрическое определение с диметилоксалатом, методика 202
— — с тетрахлорфталевой кислотой, методика 203
комплексонометрическое титрование 252 и сл.
отделение 32, 202, 403
титрование с ксиленоловым оранжевым, методика 252
— ДТПА в присутствии лантаноидов, методика 253
флуоресцентное определение 432
фотометрическое определение с арсонофенилазокрасителями 401
— — с метилтимоловым голубым 404
— — с пирокатехиновым фиолетовым 404
— — с тайроном, методика 403
— — с эриохромом черным Т 404
— — фтора 414
хелат с ализарином 403
— с кверцетином 403
— с купфероном 76
— с морином 403
— с оксином 163, 403
— с хинализарином 403
— с эриохромом черным Т 102
экстракция три-*н*-октилфосфиноксидом 403
Торон (торонол) 402
фотометрическое определение палладия 369
— — фтора 416
Триазина производные 71
Триамнотриэтиламин 34
Триаминоэтиленамин 63*
Три-*н*-бутилфосфат (ТБФ) 29, 304
Три-N-гексиламин (ТГА) 26
Триизоктиламин (ТИОА) 26
Триоксиизоксантефеноны (триоксифлуороны) 391
Триоксинатоурановая кислота 78
Триоксифлуорона производные 390
2,2′,2″-Трипиридил см. 2,6-*бис*-(2-Пиридил)пиридин
Трипиридил-S-триазин 296
Трифенилметановые красители 73, 148 и сл., 276, 290
в качестве индикаторов 221 и сл.
метиламинодиуксуснокислые производные 104
фотометрическое определение алюминия 269 и сл.
— — бериллия 275
— — галлия 290
— — железа 303

— — индия 307
— — палладия 369
— — свинца 378
— — сурьмы 329
Трифторацетилацетон 113
Триэтилентетрамин 53, 84, 108, 122, 338
фотометрическое определение меди 338
Триэтилентетрамингексауксусная кислота (ТТГА) 229, 252
титрование лантаноидов в присутствии тория 252
Триэтаноламин 76, 239, 241
как маскирующий реагент 226, 238, 242
Тушение (гашение) люминесценции
динамические 429
статистическое 429

Урамилдиуксусная кислота 210
Уран
гравиметрическое определение с оксином, методика 204
ионообменное отделение 27, 35
фотометрическое определение с азокрасителями 407
— — с арсеназо 404 и сл.
— — с глиоксаль-*бис*-2-оксианилом, методика 407
— — с оксином 406
— — с ПАН 407
— — с ПАР, методика 408
— — с ТАР 408
— — с торином 404
хелат с гидроксамовой кислотой 406
— с ксиленоловым оранжевым 406
— с оксимами 406
— с оксином 163, 203, 406
— с полифенолами 405
— с ферроном 406
— с хлорфосфоназо 92
— с щавелевой кислотой, фотохимическое разложение 143
хелатообразование с азотсодержащими реагентами 406
— с реагентами, содержащими OH- и CO-группы 406
— с серусодержащими реагентами 408
экстракция 27, 29, 404
эфирные хелаты 22, 203
Устойчивость хелатов 42 и сл.
связь с основностью лигандов 112 и сл.
ферроинов 158 и сл.

Фаянса адсорбционные индикаторы 39
Феназо, фотометрическое определение магния 329
1,10-Фенантролин (о,*о'*-фенантролин) 10, 63*, 82 и сл., 121, 158 и сл., 296
комплекс железа, экстракция 126
производные 294, 336
флуоресцентное определение рутения 434
фотометрическое определение железа, методика 297
Фенантролинат рутения 154
1,10-Фенантролинсульфокислоты 296
Фенилазохромотроповая кислота, механизм образования хелатов 91
Фениларсониевый катион 24
Фениларсониевая кислота 171, 188, 206
2-Фенилбензтиазол 194
Фенилборной кислоты хелаты 98
Фенилгидразин, фотометрическое определение молибдена, методика 342
о-Фенилендиамин 84
фотометрическое определение платины 372
о-Фенилендиамина производные, фотометрическое определение селена 380
2-Фенилоксин 120
3-(4-Фенил-2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин 296
Фенил-α-пиридилкетоксим
фотометрическое определение золота 303
— — палладия 368
трис-(4'-Фенилпиридил)триазин 296
Фенилсульфониевые катионы 24
Фенилтиосемикарбазид, фотометрическое определение кобальта 323
1-Фенилтиосемикарбазид 192
реагент на палладий 366
— на платину 192
4-Фенилтиосемикарбазид, фотометрическое определение платины 370
Фенилуксусная кислота 202
Фенилфлуорон 73
фотометрическое определение германия 292
— — — в водной фазе, методика 292
— — — в экстракте, методика 293
— — молибдена 340
— — ниобия 352
— — олова, методика 353
— — сурьмы, методика 392
— — тантала 396
— — фтора 416
— — циркония 423
Фенилфосфониевый катион 24
2-Феноксихиназарин - 3,4-дисульфокислота, фотометрическое определение бериллия 274
Фенола производные, оптические свойства хелатов железа(III) 301
Фенолкарбоновая кислота 89
Фенолсульфофталеин 150
Феррон см. 7-Иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота
Ферроины 66, 82 и сл., 121, 158 и сл., 336
влияние заместителей 295 и сл.
катионные хелаты 83
структура 294 и сл.
фотометрическое определение железа 83, 295
хелаты железа(II), коэффициенты поглощения (табл.) 296
Флавон, фотометрическое определение германия 292
Флаванол
реагент для флуоресцентного метода 431
фотометрическое определение циркония 424
Флуорексон см. Кальцеин
Флуоресцентное титрование 224*

Флуоресценция 139, 153, 486 и сл.
выход 428
гашение 154, 429
индикаторы 154, 219, 223
интенсивность в зависимости от концентрации 428
калибровочные графики 428
методы определения 435
реагенты 431
селективность определения 429
спектры 427 и сл.
чувствительность 429
Флуоресцеинкомплексон см. Кальцеин
Флуорон 73
производные 73, 391
фотометрическое определение молибдена 340
— — циркония 424
Формальдоксим, фотометрическое определение марганца 334
Фосфаты
косвенное фотометрическое определение 413 и сл.
титриметрическое определение, методика 254
Фосфиновые комплексы 62
Фосфониевые катионы 24
Фосфоновые кислоты см. также Фосфорорганические кислоты 84
Фосфор
косвенное фотометрическое определение, методика 413
мешающее влияние мышьяка 411
фотометрическое определение в виде молибдатофосфорной кислоты, методика 412 и сл.
— — в виде ванадатомолибдатофосфата, методика 410 и сл.
— — — фосфорномолибденовой сини, методика 411
— — микроколичеств 414
Фосфоресценция 426
Фосфорномолибденовая синь 409, 411
фотометрическое определение фосфора, методика 411
Фосфорномолибденовая кислота 40, 408, 410
Фосфорорганические кислоты 71
Фотометрические измерения 259 и сл.
Фотофлуоресценция 426
Фотохимические реакции 139, 143
Фталеинпурпуровый 232
обратное титрование бария, методика 233
— — стронция, методика 233
Фталоцианиновые хелаты 52, 108
Фтор
косвенное комплексонометрическое определение 254 и сл.
— определение с антрахиноновыми хелатами 90
маскирующее действие 226
обесцвечивающее действие на окрашенные лаки 416
фотометрическое определение с хелатом церия, методика 415
Фторотанталат, ионный ассоциат с метиловым фиолетовым 396
Фумаровая кислота, гравиметрическое определение тория 202
Функциональные группировки 19, 32, 66 и сл., 68
замещение 111 и сл.
структура 68
Фурилальдоксим 164, 191
α-Фурилдиоксим 81 и сл., 185 и сл., 191
фотометрическое определение никеля 349
— — палладия, методика 368
— — рения, методика 372
— — — в присутствии молибдена, вольфрама и др. металлов, методика 372
α-Фурилмонооксим, фотометрическое определение кобальта 319
Фуроилацетон 113

Хелаплекс III 227
Хелатные ионы 20 и сл., 126
ассоциация 23 и сл.
Хелатные катионы 20, 22
Хелатные смолы 30 и сл.
структурноспецифичные, реакции с благородными металлами 36 и сл.
Хелатный эффект 47 и сл.
при образовании хелатов с полиаминами 55 и сл.
модель *Шварценбаха* 49 и сл., 58 и сл.
Хелатообразующие реагенты 19
в гравиметрии 160 и сл.
с SH-группами, иодометрическое титрование 164
для А-катионов 60
полимерные 30 и сл.
растворимость в воде 160 и сл.
Хелаты
с акволигандами 126
анионные 20
вторичные 21
диамагнитные 153
история 6, 9
неорганические 40 и сл.
окислительно-восстановительные системы 158
оптические свойства 139 и сл.
— — хелатов трифенилметановых красителей 148 и сл.
открытые 20
полиядерные 14, и сл.
понятия 6, 19
протона 99, 106, 107, 112, 118
размер цикла 19
растворимость 124 и сл., 160 и сл.
структуры закрытые 20
циклы с большим числом членов, чем 6 105 и сл.
3-членные 69
4-членные 69 и сл.
5-членные 71 и сл.
6-членные 86 и сл.
электрохимическое действие 157 и сл.
эфирные 21 и сл.
Хинализарин 38, 88, 278

окрашенный лак с бериллием 38
фотометрическое определение бериллия 274
— — бора 278
— — тория 403
Хинализарин-2-сульфокислота 89, 274
фотометрическое определеиие бериллия 274
Хинальдин см. 2-Метил-8-оксихинолин
Хинальдингидроксамовая кислота 238
Хинальдиновая кислота см. Хинолин-2-карбоновая кислота
Хинизарин 88
Хинизарин-2-сульфокислота 88
Хининсульфат в качестве люминесцентного стандарта 428
2,3-Хиноксалиндитиол
фотометрическое определение кобальта 322
— — никеля 349
— — палладия 367
— — платины 370
Хинолин-2-карбоновая (хинальдиновая) кислота 80, 176, 182, 203, 205
гравиметрическое определение цинка, методика 205
пери-Хинонфенолы 88 и сл.
Хлораниловая кислота
фотометрическое определение молибдена 341
— — циркония 423
Хлориды, косвенное комплексонометрическое определение 255 и сл.
5-Хлор-7-иодоксин 127
п-Хлорминдальная кислота 207 и сл.
Хлорокомплексы 31
5-Хлор-8-оксихинолин 78
Хлорсульфофенол S 92
Хлорфосфоназо III 92
фотометрическое определение магния 331
Хром
комплексонометрическое титрование 255 и сл.
оксихинолинат 45, 79 и сл., 124 и сл.
отделение в виде голубой пероксихромовой кислоты 418
— с экстракцией метилизобутилкетоном 417
реакция с дифенилкарбазидом 416
— с дифенилкарбазоном 416
титрование в присутствии алюминия 229
фотометрическое определение с ацетилацетоном 418
— — с дифенилкарбазидом, методика 417
— — с ксиленоловым оранжевым 417
— — с 8-оксихинолином 418
— — с 8-оксихинальдином 418
— — с теноилтрифторацетоном 418
— — с торином 417
— — с хромазуролом S 417, 418
— — с эриохромцианом R 417
Хромотроповая кислота см. 1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота 405
Хромазурол S
как индикатор на медь 242
— — на торий 259
фотометрическое определение алюминия 269
— — бериллия 276
— — индия 307
— — палладия 369
— — фтора 416
— — хрома 417, 418
Хроматография с обращенными фазами 291
Хромоксановый фиолетовый, фотометрическое определение алюминия 269
Хромотроповая кислота см. 1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота
Хромофоры 141 и сл.
неорганические 141
несимметричные 150
солеобразование 145

Цементация 289
Центральный атом, влияние на устойчивость хелатов 58 и сл.
Церий 248, 249, 327
Цианидные комплексы 61 и сл., 141, 250
Цианиды
косвенное комплексонометрическое определение 219
для маскирования 225
определение 83
Циклогексанол-1-карбоновая кислота 208
бис-(Циклогексанон)оксалилдигидразон (капризон) 338 и сл.
фотометрическое определенне меди, методика 338
Цинк
гравиметрическое определенне с оксалатом, методика 204
— — с хинальдиновой кислотой, методика 205
дибензилдитиокарбаминат, фотометрическое определение меди 444, 447
кривая титрования с ЭДТА 215*
маскирование и демаскирование 256
образование смешанных комплексов с оксином и фенантролином 574
титрование с ксиленоловым оранжевым, методика 256
— после экстракции, методика 257
— в присутствии железа, методика 257
— — кадмия 229, 236
— с эриохромом черным Т в качестве индикатора, методика 256
флуоресцентное определение 433
фотометрическое определение с азокрасителями 418 и сл.
— — с дитизоном 418, 421, 422
— — с ДЭДК 419, 421
— — с ксиленоловым оранжевым 420
— — с оксином 421
— — с ПАН, методика 419
— — в присутствии больших количеств кадмия 420
— — с цинконом 420 и сл.
хелат с оксином 163
— с хинальдином 120
цианидный комплекс 226

экстракция в виде роданидного комплекса 256 и сл., 572
Цинкон, фотометрическое определение цинка 420
N-Циннамоилгидроксамовая кислота, фотометрическое определение ванадия 280
N-Циннамоил-N-фенилгидроксиламин 187
Цинхонин 172
Цирконий
гравиметрическое определение с бромминдальной кислотой, методика 207
качественное определение 38
комплекс с миндальной кислотой, растворимость 74
— с щавелевой кислотой 425
комплексонометрическое определение 257 и сл.
— — в присутствии тория 252
концентрирование с тенонилтрифторацетоном 439
обратное титрование с ксиленоловым оранжевым, методика 258
отделение от гафния 36, 291, 423
селективные ионообменники на Zr 35 и сл.
флуоресцентное определение 432 и сл., 438 и сл.
— — с кверцетином, методика 438
— — с морином 439
— — с оксином 154, 433
фотометрическое определение фтора 416
— — с азокрасителями 423 и сл.
— — с ализарином S, методика 423
— — с арсеназо 423, 425
— — с о-дифенолами 423
— — с ксиленоловым оранжевым 425
— — с оксихинолином 425 и сл.
— — с оксихиноном 423
— — с пирокатехиновым фиолетовым 424 и сл.
— — с флавонолами 424 и сл.
— — с флуоронами 424 и сл.
— — с хлораниловой кислотой 424
хелат с хлораниловой кислотой 423
— с неотороном 291

Шиффа основания см. Азометины

Щавелевая кислота 74
фотометрическое определение рутения 364
Щелочноземельные металлы
хелаты с ДЦТА, значения pK 52
— с полиметилендиаминтетрауксусными кислотами, значения pK 105 и сл.
— с оксихинолином 29
— с ЭДТА, значения pK 53

Этилендиаминотетраацетат 55*
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) 52, 76, 108, 110, 197, 211, 216
величины α_H (табл.) 213
диссоциация 210 и сл.
константы устойчивости хелатов (табл.) 212
стандартные растворы и определение титра 227 и сл.
ступени диссоциации 211*
фотометрическое определение кобальта 321
— — иридия 358
Экстракционно-фотометрические методы 129
Экстракция 26, 129, 165, 350
амфотерных хелатообразующих реагентов 130 и сл.
значение pE/n 139
коэффициент распределения 132 и сл.
кривые 133
константа 132 и сл., 138
синергетические эффекты 28
теоретические основы 129 и сл.
Электрогравиметрия 157
Электронная плотность, делокализация 117
Электронная теория кислот и оснований *Льюиса* 16 и сл.
Электроотрицательность 64, 153
Электроселективность 30
Электрохимические свойства хелатов 157 и сл.
Эмиссия света 139
Энергия кристаллической решетки 122, 125
Энтальпийный эффект 51 и сл., 58
хелатообразования 51
Энтальпия образования аминных комплексов 50 и сл.
Энтропийный эффект координации 57 и сл.
Энтропия образования
аминополиацетатных хелатов 54*
полиаминов меди, никеля и цинка 53
хелатов 49, 58
Эрио А см. Эриохром черный А
Эрио Т см. Эриохром черный Т
Эриохром темно-синий R
флуоресцентное определение алюминия 436
Эриохромциан R
фотометрическое определение алюминия 269
— — бериллия, методика 276
— — хрома 417
— — фтора 414
Эриохром черный А 102
фотометрическое определение кобальта 102
Эриохром черный Т 102, 142, 210, 219, 237 и сл., 249, 251, 255 и сл., 286
индикаторные свойства 220 и сл.
титрование кадмия, методика 236
— магния, методика 241
— марганца, методика 241
— по методу замещения ртути, методика 248
— свинца, методика 250
— цинка, методика 256
фотометрическое определение кальция 314
— — лантаноидов 329
— — магния 331

— — тория 404
Этиленгликольмонобутиловый эфир 331
Этилендиамин 63*, 84, 108, 338
значение p*K* комплексов серебра(I) и ртути(II) 57
фотометрическое определение меди 338
Этилксантогенаты 70
выделение кобальта 323
трис-(4′-Этилпиридил)триазин 296
2,6-*бис*-(4-Этил-2-пиридил)-4-фенилпиридин 296
Этилтерозол см. 2,6-*бис*-(4-Этил-2-пиридил)-4-фенилпиридин
Эффект сшивки 31
Эффект утяжеления 28, 111 и сл., 127 и сл.
Эфирные хелаты 21 и сл., 72, 148, 277

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

Предисловие авторов 7
Введение 9

1. Общая и теоретическая часть 11

1.1. Развитие понятий координационной теории 11
1.2. Связи в комплексах 15
1.3. Типы комплексов (определение понятий) 19
1.3.1. Дентатность лигандов 19
1.3.2. Комплексные ионы 20
1.3.2. Внутрикомплексные соединения 20
1.3.4. Эфирные хелаты 21
1.3.5. Ионные ассоциаты 23
1.3.6. Жидкие иообменники 26
1.3.7. Синергизм 28
1.3.8. Специфические иообменники 30
1.3.9. Окрашенные лаки и золи 38
1.3.10. Неорганические хелаты (гетерополикислоты) 40
1.4. Устойчивость хелатов 42
1.4.1. Определение констант устойчивости комплексов 42
1.4.2. Хелатный эффект 47
1.4.3. Влияние центрального атома 58
1.4.3.1. Группы катионов 59
1.4.3.2. Типичное поведение А-катионов 60
1.4.3.3. Типичное поведение Б-катионов 61
1.4.3.4. Катионы переходных металлов 62
1.4.4. Влияние природы донорного атома 63
1.4.5. Влияние природы функциональной группы 66
1.4.6. Размер цикла 68
1.4.6.1. Хелаты с 3-членными циклами 69
1.4.6.2. Хелаты с 4-членными циклами 69
1.4.6.3. Хелаты с 5-членными циклами 71
1.4.6.4. Хелаты с 6-членными циклами 86
1.4.6.5. Хелатные циклы с числом атомов в цикле больше шести 105
1.4.7. Влияние числа циклов и зависимость устойчивости хелата от максимального координационного числа металла 106
1.4.8. Влияние заместителей в молекуле реагента на устойчивость комплексов 111
1.4.8.1. Влияние основности донорных атомов 112
1.4.8.2. Влияние резонансных и мезомерных эффектов 116
1.4.8.3. Пространственные затруднения 119
1.5. Растворимость хелатов 122
1.5.1. Гидрофильные и гидрофобные группы 122
1.5.2. Растворимость внутрикомплексных соединений 124
1.5.3. Заряженные хелаты и ионные ассоциаты 126
1.5.4. Эффект утяжеления 127
1.5.5. Коллоидные растворы 128
1.5.6. Экстракция 129
1.6. Оптические свойства хелатов 139
1.6.1. Влияние центрального атома на окраску хелатов 141
1.6.1.1. Неорганические хромофоры 141
1.6.1.2. Взаимное влияние лигандов 141
1.6.1.3. Полосы переноса заряда 143
1.6.2. Хромофорные и ауксохромные группы лигандов 144
1.6.2.1. Полиены 145
1.6.2.2. Ди- и трифенилметановые красители 148
1.6.2.3. Ароматические и гетероциклические соединения 151
1.6.3. Флуоресценция 153

1.7. Повышение селективности и специфичности маскированием 154
1.8. Электрохимические свойства хелатов 157

2. Хелаты в гравиметрии 160

2.1. Общие вопросы 160
2.1.1. Сравнение с неорганическими осадителями 160
2.1.2. Растворимость хелатов и хелатообразующих реагентов 160
2.1.3. Условия осаждения 162
2.1.4. Осаждение из гомогенных растворов 163
2.1.5. Весовые формы 164
2.1.6. Титриметрическое определение хелатов 164
2.1.7. Отделение мешающих элементов 165
2.1.7.1. Отделение мешающих элементов групповым осаждением 165
2.1.7.2. Экстракционное отделение мешающих элементов 165
2.1.8. Маскирование мешающих элементов 166
2.2 Методы определения 166
2.2.1. Алюминий 166
2.2.2. Бериллий 167
2.2.3. Ванадий 169
2.2.4. Висмут 169
2.2.5. Вольфрам 171
2.2.6. Галлий 172
2.2.7. Железо 174
2.2.8. Золото 175
2.2.9. Индий 176
2.2.10. Кадмий 176
2.2.11. Кобальт 177
2.2.12. Магний 179
2.2.13. Марганец 180
2.2.14. Медь 181
2.2.15. Молибден 183
2.2.16. Никель 184
2.2.17. Ниобий и тантал 186
2.2.18. Олово 189
2.2.19. Платиновые металлы 190
2.2.19.1. Палладий 191
2.2.19.2. Платина 192
2.2.19.3. Родий и иридий 193
2.2.19.4. Рутений и осмий 194
2.2.20. Ртуть 194
2.2.21. Свинец 196
2.2.22. Серебро 197
2.2.23. Скандий 198
2.2.24. Сурьма 198
2.2.25. Таллий 199
2.2.26. Титан 200
2.2.27. Торий 201
2.2.28. Уран 203
2.2.29. Цинк 204
2.2.30. Цирконий и гафний 206

3. Хелаты в объемном анализе 209

3.1. Комплексонометрическое титрование. Общие вопросы 209
3.1.1. ЭДТА в водных растворах 210
3.1.2. Комплексообразование с ЭДТА 211
3.1.3. Практическое значение параметра α_H 213
3.1.4. Титрование стандартными растворами ЭДТА 214
3.1.4.1. Кривые титрования 214
3.1.4.2. Контроль конечной точки титрования 216
3.1.4.3. Методы титрования 218
3.1.5. Индикаторы 219
3.1.6. Повышение селективности определения 224
3.1.7. Исходные растворы и титранты 227
3.1.8. Применение других аминополикарбоновых кислот в качестве комплексообразующих реагентов 228
3.2. Методы определения 230

3.2.1. Алюминий . . . 230
3.2.2. Барий и стронций . . . 232
3.2.3. Ванадий . . . 233
3.2.4. Висмут . . . 233
3.2.5. Железо . . . 234
3.2.6. Кадмий . . . 535
3.2.7. Кальций . . . 237
3.2.8. Кобальт . . . 240
3.2.9. Магний . . . 240
3.2.10. Марганец . . . 241
3.2.11. Медь . . . 242
3.2.12. Молибден . . . 243
3.2.13. Мышьяк . . . 243
3.2.14. Натрий . . . 244
3.2.15. Никель . . . 244
3.2.16. Олово . . . 245
3.2.17. Платиновые металлы. Палладий . . . 247
3.2.18. Ртуть . . . 247
3.2.19. Редкоземельные элементы (РЗЭ) . . . 248
3.2.20. Свинец . . . 249
3.2.21. Серебро и золото . . . 250
3.2.22. Сульфат-ион . . . 251
3.2.23. Таллий . . . 251
3.2.24. Титан . . . 252
3.2.25. Торий . . . 252
3.2.26. Фосфат-ион . . . 253
3.2.27. Фтор . . . 254
3.2.28. Хлорид-, бромид- и иодид-ионы . . . 255
3.2.29. Хром . . . 255
3.2.30. Цинк . . . 255
3.2.31. Цирконий . . . 257

4. Хелаты в фотометрии . . . 259

4.1. Области применения фотометрических методов анализа . . . 259
4.1.1. Измерение поглощения . . . 259
4.1.1.1. Постоянство поглощения во времени . . . 260
4.1.1.2. Влияние температуры . . . 260
4.1.1.3. Рассеяние света . . . 261
4.1.1.4. Ошибки при измерении поглощения . . . 261
4.1.2. Реагенты в фотометрическом анализе . . . 262
4.1.2.1. Селективность . . . 263
4.1.2.2. Чувствительность . . . 263
4.1.2.3. Чистота реагентов . . . 265
4.1.2.4. Устойчивость растворов . . . 265
4.1.3. Выбор спектральной области измерения . . . 265
4.1.4. Поглощение исходного раствора . . . 267
4.2. Методы определения . . . 268
4.2.1. Алюминий . . . 268
4.2.2. Барий и стронций . . . 272
4.2.3. Бериллий . . . 273
4.2.4. Бор . . . 277
4.2.5. Ванадий . . . 280
4.2.6. Висмут . . . 283
4.2.7. Вольфрам . . . 286
4.2.8. Галлий . . . 288
4.2.9. Гафний . . . 291
4.2.10. Германий . . . 291
4.2.11. Железо . . . 294
4.2.12. Золото . . . 303
4.2.13. Индий . . . 306
4.2.14. Иттрий . . . 308
4.2.15. Кадмий . . . 309
4.2.16. Кальций . . . 312
4.2.17. Кобальт . . . 314
4.2.18. Кремний . . . 323
4.2.19. Лантаноиды . . . 327
4.2.20. Магний . . . 329
4.2.21. Марганец . . . 332

4.2.22. Медь 334
4.2.23. Молибден 339
4.2.24. Мышьяк 344
4.2.25. Никель 347
4.2.26. Ниобий 351
4.2.27. Олово 352
4.2.28. Платиновые металлы 356
4.2.28.1. Иридий и родий 357
4.2.28.2. Осмий и рутений 360
4.2.28.3. Палладий 364
4.2.28.4. Платина 369
4.2.29. Рений 372
4.2.30. Ртуть 373
4.2.31. Свинец 376
4.2.32. Селен 378
4.2.33. Серебро 382
4.2.34. Скандий 386
4.2.35. Сурьма 389
4.2.36. Таллий 393
4.2.37. Тантал 394
4.2.38. Теллур 396
4.2.39. Титан 398
4.2.40. Торий 401
4.2.41. Уран 404
4.2.42. Фосфор 408
4.2.43. Фтор 414
4.2.44. Хром 416
4.2.45. Цинк 418
4.2.46. Цирконий 423

5. **Хелаты в флуоресцентном методе** 426

5.1. Общие закономерности флуоресценции 426
5.1.1. Спектральное распределение флуоресцентного излучения 427
5.1.2. Методы измерения 430
5.1.3. Реагенты для флуоресцентного метода 431
5.2. Методы определения 435
5.2.1. Алюминий 435
5.2.2. Бериллий 436
5.2.3. Бор 437
5.2.4. Цирконий 438
Приложение 440
Обычные маскирующие реагенты (табл. 30) 440
Методы определения элементов (табл. 31) 442
Комплексообразующие реагенты для гравиметрического и фотометрического анализов (табл. 32) 445
Металлиндикаторы (табл. 33) 453
Хелатообразующие реагенты в объемном анализе (табл. 34) 455
Список литературы 456
Предметный указатель 499