

Анатолий Кириллович Бабко (15/X 1905—7/I 1968)— советский ученый, имя которого широко известно.

Анатолий Кириллович Бабко закончил Киевский политехнический институт в 1927 г. и был оставлен аспирантом при кафедре аналитической химии, которой руководил известный химик-аналитик Н. А. Тананаев. После окончания аспирантуры работал ассистентом, а затем доцентом той же кафедры. В 1934 г. перешел на работу в Киевский Государственный университет, где в 1940 г. защитил докторскую диссертацию и с 1944 г. заведовал кафедрой аналитической химии. Одновременно с 1937 г. он работал в ИОНХ АН УССР, где создал отдел аналитической химии и заведовал этим отделом до конца своей жизни.

В 1947 г. Анатолий Кириллович был избран член-корреспондентом, а в 1957 г. академиком Академии наук УССР, ему было присвоено звание заслуженного деятеля науки УССР.

Научная деятельность Анатолия Кирилловича весьма разнообразна. Главные направления его исследований— физико-химические методы анализа, реакции комплексообразования и другие проблемы аналитической химии. Его перу принадлежит более 400 работ, в том числе монографии «Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе» (1955 г.), «Колориметрический анализ» (совместно с А. Т. Пилипенко, 1951 г.), «Хемилюминесцентный анализ» (совместно с Л. И. Дубовенко и Н. М. Луковской, 1967 г.) и учебники «Количественный анализ» (совместно с И. В. Пятницким, 1956 г.), «Физико-химические методы анализа» (совместно с А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницким и О. П. Рябушко, 1968 г.).

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1968

А. К. БАБКО | А. Т. ПИЛИПЕНКО

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И АППАРАТУРА

Под редакцией акад.

АН УССР | А. К. Бабко |

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1968

А. К. БАБКО, А. Т. ПИЛИПЕНКО

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И АППАРАТУРА

В монографии подробно изложены физические основы фотометрического анализа, рассмотрена классификация оптических методов анализа, приведены общие характеристики наиболее важных групп окрашенных соединений и условия применения их в фотометрии. Даны сведения о поглощении света растворами в зависимости от состава и строения окрашенных соединений, описана аппаратура и общие условия измерения поглощения света визуальными и фотоэлектрическими методами.

Книга предназначена для работников химико-аналитических лабораторий различных отраслей промышленности и научных учреждений, а также для аспирантов, преподавателей и студентов соответствующих вузов.

Книга содержит 21 таблицу, 106 иллюстраций, около 500 библиографических ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|-----------------------|----|
| Предисловие | 10 |
|-----------------------|----|

Часть первая

Общие положения фотометрического анализа

Глава 1. Задачи и методы фотометрического анализа

| | |
|---|----|
| § 1. Классификация методов фотометрического анализа | 13 |
| § 2. Цвет и спектр поглощения | 16 |
| § 3. Энергетические характеристики участков спектра | 17 |
| § 4. Типы взаимодействия света с веществом и оптические методы исследования | 19 |
| § 5. Люминесцентный анализ | 21 |
| § 6. Инфракрасная спектрофотометрия | 23 |
| § 7. Фотометрическое титрование | 25 |
| § 8. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа | 27 |
| § 9. Фотометрическое определение ионов по разрушению комплексов, поглощающих свет | 28 |
| § 10. Каталитические (кинетические) методы анализа | 30 |
| Литература | 32 |

Глава 2. Поглощение света растворами окрашенных соединений

| | |
|---|----|
| § 1. Оптическая плотность раствора (закон Бугера—Ламберта) | 33 |
| § 2. Зависимость поглощения света от концентрации (закон Бэра) | 35 |
| § 3. Молярный коэффициент светопоглощения | 36 |
| § 4. Обозначения и термины для характеристики светопоглощения | 37 |
| § 5. Молекулярный коэффициент светопоглощения; сила осциллятора | 40 |
| Литература | 42 |

Глава 3. Спектры поглощения и реакции образования окрашенных соединений

| | |
|--|----|
| § 1. Формы спектров поглощения | 43 |
| § 2. Образование одного окрашенного соединения при взаимодействии бесцветных компонентов | 45 |
| § 3. Расчет молярного коэффициента светопоглощения | 48 |
| § 4. Определение состава и прочности окрашенного комплекса | 49 |
| § 5. Системы с двумя окрашенными компонентами | 53 |
| § 6. Сложение спектров поглощения двух равновесных форм и изобестическая точка | 55 |
| § 7. Критерии оценки окрашенных реактивов | 61 |
| Литература | 63 |

Глава 4. Электронное строение окрашенных соединений и поглощение света

| | |
|---|----|
| § 1. Связь между строением соединения и его окраской | 64 |
| § 2. Электронные уровни атомов и окраска их соединений | 67 |
| § 3. Хромофорные свойства ионов переходных металлов | 72 |
| § 4. Перенос электронов от лигандов к центральному иону | 74 |
| § 5. Окрашенные реактивы | 77 |
| § 6. Направленная валентность и форма некоторых лигандов | 78 |
| § 7. Двойные связи и окраска молекул; σ - и π -связи | 80 |
| § 8. Сопряженные связи (цепь сопряжения) | 82 |
| § 9. Комплексы металлов с красителями | 84 |
| § 10. Комплексообразование и спектры поглощения лигандом | 86 |
| Литература | 90 |

Глава 5. Физико-химические условия образования окрашенных соединений

| | |
|--|-----|
| § 1. Типы окрашенных комплексов | 91 |
| § 2. Прочность окрашенных комплексов | 93 |
| § 3. Постоянство состава поглощающих свет соединений | 97 |
| § 4. Отклонение от закона Бэра в связи с диссоциацией комплекса | 100 |
| § 5. Разбавление раствора поглощающего свет комплекса в отсутствие избытка реактива | 102 |
| § 6. Разбавление раствора поглощающего свет комплекса при кратном избытке реактива | 106 |
| § 7. Разбавление раствора поглощающего свет комплекса при постоянной концентрации реактива | 108 |

Глава 6. Значение концентрации водородных ионов при фотометрических определениях

| | |
|--|-----|
| § 1. Влияние pH раствора на образование окрашенных комплексов | 112 |
| § 2. Комплексные соединения металлов с анионами сильных кислот | 113 |

| | |
|--|-----|
| § 3. Комплексные соединения металлов с анионами слабых кислот | 115 |
| § 4. Значение рН при анализе смеси металлов | 119 |
| § 5. Изменение состава поглощающего свет комплекса при повышении рН раствора | 120 |
| § 6. Металлохромные реактивы, имеющие рН-индикаторные свойства . . | 124 |
| Л и т е р а т у р а | 125 |

Г л а в а 7. Фотометрический анализ смеси нескольких компонентов

| | |
|---|-----|
| § 1. Влияние компонентов смеси и побочных факторов на оптическую плотность | 126 |
| § 2. Влияние температуры и инертных электролитов | 127 |
| § 3. Ступенчатое образование нескольких окрашенных комплексов одного элемента | 131 |
| § 4. Условия измерения оптической плотности | 135 |
| § 5. Выбор рН | 138 |
| § 6. Собственная окраска посторонних компонентов | 141 |
| § 7. Образование окрашенного комплекса реактива с посторонними ионами | 144 |
| § 8. Маскирование посторонних ионов | 147 |
| § 9. Влияние анионов | 151 |
| § 10. Групповое определение нескольких элементов | 153 |
| Л и т е р а т у р а | 154 |

Г л а в а 8. Методы разделения в фотометрическом анализе

| | |
|---|-----|
| § 1. Получение аналитических концентратов | 156 |
| § 2. Осаждение с коллектором | 157 |
| § 3. Экстракционно-фотометрические методы | 159 |
| § 4. Хроматография на бумаге | 164 |
| § 5. Адсорбционная (молекулярная) хроматография | 167 |
| Л и т е р а т у р а | 168 |

Часть вторая

Методы измерения оптической плотности растворов

Г л а в а 9. Визуальные методы измерения интенсивности окраски

| | |
|--|-----|
| § 1. Общая характеристика методов измерения интенсивности поглощения света | 170 |
| § 2. Метод стандартных серий (метод шкалы) | 172 |
| § 3. Метод разбавления | 174 |
| § 4. Колориметрическое титрование (дублирование) | 174 |
| § 5. Применение колориметра | 176 |

| | |
|---|-----|
| § 6. Типы оптических систем колориметров | 178 |
| § 7. Изменение толщины слоя в колориметре | 179 |
| § 8. Компаратор | 183 |
| § 9. Светофильтры | 185 |
| § 10. Фотометры ФМ (Пульфриха) | 189 |
| Л и т е р а т у р а | 192 |

Глава 10. Фотоэлектрические методы измерения оптической плотности растворов

| | |
|---|-----|
| § 1. Общая характеристика | 193 |
| § 2. Основные типы фотоэлементов, применяемых при фотометрическом анализе | 194 |
| § 3. Главные типы фотоколориметров | 198 |
| § 4. Главные типы спектрофотометров | 207 |
| § 5. Измерение концентрации при помощи фотоколориметров и спектрофотометров | 213 |
| § 6. Стандарты для проверки спектрофотометров | 215 |
| Л и т е р а т у р а | 217 |

Глава 11. Чувствительность и точность фотометрического анализа

| | |
|--|-----|
| § 1. Чувствительность фотометрических методов | 219 |
| § 2. Воспроизводимость и правильность результатов | 224 |
| § 3. Чувствительность и точность методов анализа при наличии двух окрашенных компонентов | 228 |
| § 4. Влияние случайных загрязнений | 230 |
| § 5. Точность измерения оптической плотности | 231 |
| § 6. Дифференциальная спектрофотометрия | 235 |
| § 7. Воспроизводимость определения следов различными методами | 238 |
| Л и т е р а т у р а | 239 |

Часть третья

Типы окрашенных комплексов

Глава 12. Комплексы металлов с неорганическими лигандами

| | |
|--|-----|
| § 1. Роданидные и галогенидные комплексы | 240 |
| § 2. Фторидные комплексы | 246 |
| § 3. Экстракция роданидных и галогенидных комплексов | 248 |
| § 4. Комплексы металлов с перекисью водорода | 251 |
| § 5. Комплексы металлов с аммиаком и органическими основаниями | 255 |
| § 6. Гетерополикомплексы | 258 |
| Л и т е р а т у р а | 265 |

Глава 13. Комплексы металлов с органическими лигандами

| | |
|--|-----|
| § 1. Хелатные комплексы | 267 |
| § 2. Комплексы с фенолами и оксикислотами | 272 |
| § 3. Комплексы с красителями, содержащими ОН-группы | 278 |
| § 4. Окрашенные реактивы с сочетанием фенольной и азотсодержащей групп | 292 |
| § 5. Органические реактивы, содержащие тионную и тиольную группы | 303 |
| § 6. Дитиокарбаматы | 307 |
| § 7. Дитизон | 309 |
| § 8. Физико-химические основы применения дитизона в анализе | 312 |
| § 9. Методика работы с дитизоном | 319 |
| § 10. Другие реактивы, содержащие тионную и тиольную группы | 324 |
| Л и т е р а т у р а | 329 |

Глава 14. Тройные (смешанные) комплексы

| | |
|---|-----|
| § 1. Комплексообразование в системе трех компонентов | 333 |
| § 2. Комплексообразование в системе: ион металла — органическое основание — электроотрицательный лиганд | 340 |
| § 3. Соединения высокомолекулярных аминов с ацидокомплексами металлов | 345 |
| § 4. Комплексы металлов с двумя различными электроотрицательными лигандами | 354 |
| § 5. Тройные гетерополикомплексы | 358 |
| § 6. Комплексы двух металлов с одним электроотрицательным лигандом | 360 |
| Л и т е р а т у р а | 365 |

Глава 15. Малорастворимые окрашенные соединения, окислительно-восстановительные и другие реакции в фотометрии

| | |
|--|-----|
| § 1. Малорастворимые окрашенные соединения | 368 |
| § 2. Реакции окисления — восстановления | 370 |
| § 3. Реакции синтеза и разрушения органических соединений | 372 |
| § 4. Фотометрическое определение по собственному светопоглощению | 373 |
| Л и т е р а т у р а | 374 |
| Предметный указатель | 375 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия, как и другие области науки и техники, в течение последних десятилетий развивается весьма интенсивно. Появился ряд новых методов анализа, например газовая хроматография, радиохимические методы и другие. Тем не менее относительная доля исследований по фотометрическим методам анализа за последние 20 лет почти не изменилась. Научные статьи в журналах по оптическим методам анализа составляют около 40% от общего количества публикаций. Широкое развитие фотометрического анализа обусловлено простотой и надежностью этого метода, практически неограниченными возможностями применения в контроле химических и металлургических производств, при геохимических, биохимических, почвенных и других исследованиях.

В области фотометрического анализа наблюдается не только увеличение числа описываемых методик, но и качественное изменение их характера. Еще 20—30 лет тому назад, как правило, был неизвестен даже состав окрашенных соединений, на образовании которых основывались методы. Сейчас положение резко изменилось. Без соответствующих теоретических положений в настоящее время трудно обоснованно выбрать метод, наиболее подходящий в конкретных условиях сочетания элементов, требований к скорости, точности и чувствительности. Поэтому одной из главных основ фотометрического анализа стала химия поглощающих свет комплексных соединений. В последнее время в редакционных статьях журналов по аналитической химии отмечается, что новые исследования по фотометрическому анализу должны содержать сведения о составе и прочности окрашенного соединения, о спектрах поглощения, о молярном коэффициенте светопоглощения, о влиянии pH на равновесие образования поглощающих свет соединений.

Значительное увеличение объема материала и новые требования к обоснованию методов создали необходимость составления монографии.

Из имеющихся в настоящее время книг наиболее важна обширная монография Сендела*. Однако эта книга подготовлена к печати в 1957 г., в ней приводится очень мало данных о спектрах поглощения, о связи строения и свойств окрашенных веществ, применяемых в фотометрическом анализе. Вовсе не рассмотрены методы определения неметаллов, даже таких важных, как фосфор, кремний, сера, бор и др.

Систематизированный материал о спектрофотометрии имеется в книге Пешковой и Громовой**; однако эта книга является лишь учебным пособием, и поэтому в ней мало рассматриваются методы анализа. В ряде других книг описаны лишь отдельные вопросы фотометрического анализа.

Приблизительный подсчет показывает, что полный библиографический указатель работ по фотометрическому анализу занял бы около 400 страниц. Таким образом, перед авторами данной монографии встала задача отбора наиболее важных данных из огромного количества материала. Этот отбор неизбежно оказался в некоторой степени субъективным. При отборе материала для теоретической части книги авторы старались руководствоваться известным общим положением физика Людвиг Больцмана: «Нет ничего практичнее хорошей теории». Главное внимание в книге уделено тем вопросам теории, которые в настоящее время позволяют установить научно обоснованные критерии выбора реактива, а также физических и химических условий определения. Ряд теоретических направлений, которые дают возможность в настоящее время лишь описать явление в тех или других терминах, но не указывают рычагов для управления процессами, не рассматривается в книге. В отдельных подобных случаях авторы ограничиваются ссылками на литературу.

В главе I монографии рассмотрена общая классификация методов анализа, основанных на измерении светопоглощения, или близких к собственно фотометрическим методам. Разумеется, здесь не может быть изложено содержание таких методов, как люминесцентный анализ или каталитические методы, поэтому дана лишь общая характеристика принципов смежных методов, отмечены основные области применения и указана литература.

В следующих трех главах рассмотрены общие вопросы поглощения света растворами в связи с составом и строением соединений. Некоторые из этих вопросов рассматриваются в курсах физики или специальных разделах других наук. Однако задачи фотометрического анализа требуют более тщательного изучения связи между оптическими характеристиками растворов и химическим строением вещества.

* Сендел Е., Колориметрические методы определения следов металлов, Изд. «Мир», 1964.

** Пешкова В. М., Громова М. И., Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии, Изд. МГУ, 1965.

Главы 5—8 посвящены непосредственно физико-химическим основам фотометрического анализа — влиянию концентрации, pH , а также других практически важных факторов. Таким образом, в этих главах рассмотрены основные условия переведения определяемого компонента в окрашенное соединение. В следующих главах (9—11) рассмотрены аппаратура и общие условия измерения поглощения света — визуальные и фотометрические методы, а также вопросы чувствительности и точности фотометрического анализа. При этом авторы считали необходимым не ограничиваться только рассмотрением математической обработки результатов, но показать роль физико-химических факторов, а также больше внимания уделить вопросам правильности анализа. Попутно показаны принципы фотометрического определения больших количеств — этот вопрос целесообразно рассмотреть именно здесь, так как «дифференциальная спектрофотометрия» отличается от обычной фотометрии не принципом, а лишь приемами измерения оптической плотности.

Наконец, в главах 12—15 рассмотрены общие характеристики наиболее важных групп окрашенных (поглощающих свет) соединений и условия их использования в фотометрическом анализе. Материал в этих главах расположен не по группам определяемых элементов, а по типам реакций, которые лежат в основе фотометрического анализа. Такой порядок даст возможность в следующих книгах избежать повторений (издательство предполагает в дальнейшем издать еще три книги по фотометрическому анализу — «Фотометрическое определение органических веществ» И. М. Коренмана и книги по методам определения металлов и неметаллов А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко). Материал всех книг будет связан между собой.

Авторы выражают благодарность И. М. Коренману и А. И. Бусеву за просмотр рукописи и сделанные замечания, а также Р. И. Алексееву, И. Н. Алимарину, В. Ф. Барковскому, К. Н. Багдасарову, В. П. Васильеву, М. И. Громовой, С. В. Елинсону, Ф. В. Зайковскому, Ю. А. Золотову, А. Е. Клыгину, П. Н. Коваленко, Ю. Ю. Лурье, Ю. С. Ляликову, И. С. Мустафину, В. А. Назаренко, Е. Н. Овсепяну, В. М. Пешковой, Н. С. Полуэктову, В. Г. Сочеванову, В. М. Тараян, В. И. Титову, Е. Г. Чичрызовой, Д. П. Щербову и их сотрудникам, которые высказали свое мнение по плану книги.

Все критические замечания и пожелания читателей авторы примут с благодарностью.

А. К. Бабко
А. Т. Пилипенко

Общие положения фотометрического анализа

ГЛАВА I

ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 1. Классификация методов фотометрического анализа

Фотометрический метод количественного анализа основан на переведении определяемого компонента в поглощающее свет соединение; количество этого продукта реакции устанавливают путем измерения светопоглощения.

В фотометрическом анализе применяют реакции различных типов. Для определения неорганических компонентов чаще всего используют реакции образования (иногда — разрушения) окрашенных* комплексных соединений. Большинство металлов и неметаллов способны к образованию различных комплексных соединений, в том числе окрашенных, или во всяком случае способны к взаимодействию с окрашенными комплексами. Поэтому область применения фотометрических методов анализа практически не имеет ограничений; в настоящее время известны достаточно простые фотометрические методы определения почти всех элементов или их соединений.

Для фотометрического определения органических компонентов чаще всего используют реакции синтеза окрашенных соединений. Реакции синтеза удобно применять и для определения некоторых неорганических компонентов, например сульфидов или нитритов.

Значительно реже применяют в фотометрическом анализе реакции окисления — восстановления — при определении неорганических компонентов, практическое значение имеет только окисление хрома до хромата и марганца до перманганата. Несколько чаще используют реакции окисления — восстановления в качестве вспомогательных, например при определении фосфора или крем-

* Окрашенными соединениями здесь и далее, для краткости, называются соединения, имеющие характерные полосы поглощения в видимой, ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра.

ния в виде синих гетерополикомплексов. Довольно часто реакция-ми окисления — восстановления пользуются в различных стадиях фотометрического определения органических веществ.

Наконец, ряд фотометрических методов основан на *каталитическом эффекте*. Чувствительность фотометрических методов, основанных на обычных реакциях образования окрашенных соединений, имеет естественный предел (см. главы 2 и 10). Поэтому если необходимо значительное повышение чувствительности, поступают следующим образом. Определяемый компонент вводят в некоторую систему в качестве катализатора. В результате каждая частица определяемого компонента приводит к образованию большого количества частиц продукта реакции. Количество продукта каталитической реакции определяется фотометрическим методом.

Таким образом, центральное место в фотометрическом анализе занимает химическая реакция. Время, затрачиваемое на анализ, чувствительность метода, его точность и избирательность зависят в основном от выбора химической реакции и оптимальных условий образования окрашенного соединения. Правильное измерение светопоглощения, разумеется, имеет большое значение. Однако выбор того или другого способа измерения поглощения света обусловлен, как правило, не особенностями анализируемого материала или выбранной реакцией, а общими условиями работы той или другой лаборатории.

Различают по крайней мере три следующие группы способов измерений концентрации окрашенного соединения в растворе.

Визуальное сравнение. Глаз является весьма чувствительным устройством. Однако визуально нельзя установить количественно степень поглощения света или даже оценить, во сколько раз один раствор окрашен сильнее, чем другой. Глазом можно довольно хорошо установить равенство интенсивности окрасок или цвета двух растворов. Поэтому при каждом определении необходимо готовить стандартный раствор и добиваться одинаковой окраски испытуемого и стандартного растворов. Глаз наиболее чувствителен не к различию интенсивностей окрасок, а к различию цветов, оттенков. Поэтому такой способ установления содержания окрашенного продукта реакции называют *колориметрическим анализом*.

Инструментальные методы. а) Поглощение света измеряют при помощи приборов с *фотоэлементом*. Такие приборы называют фотоэлектроколориметрами (ФЭК). В отличие от визуального способа, с помощью ФЭК можно непосредственно измерить ослабление интенсивности первоначального светового потока. Поэтому нет необходимости каждый раз готовить стандартный раствор. Обычно при работе с ФЭК перед выполнением анализов составляют калибровочный график по серии стандартных растворов. Калибровочным графиком пользуются для многих определений, что очень удобно для массовых однотипных анализов. Если поглощение света измеряют с помощью ФЭК, такой способ называют *фотоколориметрическим анализом*.

б) Наиболее совершенным, хотя и более сложным прибором является *спектрофотометр*. В спектрофотометре ослабление интенсивности светового потока измеряется также с помощью фотоэлементов. Однако в спектрофотометре имеется призма или дифракционная решетка, а также щель. Это позволяет выделить узкий участок спектра, именно тот, с которым «оптически реагирует» окрашенное соединение. Известно очень мало «серых веществ», поглощающих свет равномерно во всех участках спектра*. Большинство же окрашенных веществ поглощает преимущественно какой-нибудь один участок спектра. Поэтому измерение при длине волны, соответствующей максимуму спектра поглощения, увеличивает чувствительность. Кроме того, облегчается определение одного окрашенного соединения в присутствии другого, иначе окрашенного; в частности, при работе со спектрофотометром значительно улучшаются результаты фотометрического определения с применением окрашенных реактивов.

Все названные выше способы измерения концентрации окрашенного соединения обычно называют *фотометрическим анализом*, независимо от того, выполняется ли измерение визуальным методом, фотоэлектроколориметром или спектрофотометром. Приведенное выше разделение способов измерения светопоглощения не имеет резких границ. Так, в фотометре Пульфриха (см. гл. 10) сравнение двух световых потоков выполняется визуально; однако более интенсивный поток ослабляется измерительной диафрагмой. В результате можно установить численное значение ослабления интенсивности светового потока. Далее, как фотометр Пульфриха, так и ФЭК обычно снабжаются набором светофильтров, что в известной степени приближает эти приборы к спектрофотометрам.

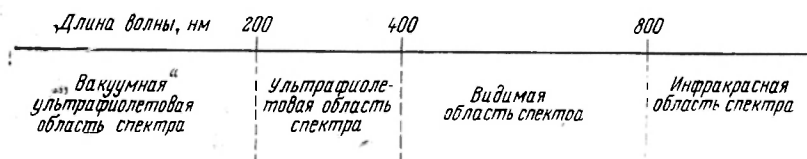
Существенным преимуществом спектрофотометров является возможность изучения светопоглощения в отдельных участках спектра, т. е. наблюдения всего спектра поглощения, что очень важно для правильного выбора оптических условий измерения, а также для физико-химических характеристик окрашенных соединений.

Фотометрические, в особенности спектрофотометрические, методы имеют большое значение не только для химического анализа. Спектрофотометрия является одним из наиболее важных методов изучения реакций между веществами в растворе, а также изучения состава и строения соединений, влияния различных факторов на равновесия между реагирующими веществами. С помощью спектрофотометрических методов сделан наиболее ценный вклад в химию комплексных соединений, являющуюся одной из важных теоретических основ фотометрического анализа неорганических соединений.

* Приближенно такие свойства имеет раствор черной туши.

§ 2. Цвет и спектр поглощения

Свет представляет собой электромагнитное излучение с различными длинами волн, или поток фотонов различной энергии. Для фотометрического анализа наиболее важное значение имеют электромагнитные колебания со следующими длинами волн:



Длина волны света измеряется в нанометрах, или (что то же) в миллимикронах. Единицы эти численно равны, так как 1 миллимикрон (сокращенно ммк) равен 0,001 мк или 10^{-9} м; 1 нанометр (сокращенное обозначение нм)

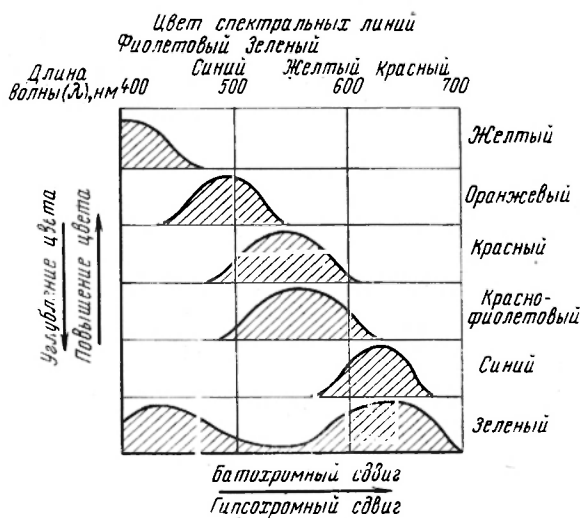


Рис. 1. Характеристика сдвига спектральной полосы поглощения, восприятие цветопропускания.

равен 10^{-9} м. Таким образом, в данном случае речь идет не о различных мерах, а о различных названиях одной и той же меры*. Кроме этих единиц длины волны, применяют иногда и другую — ангстрем (\AA), равный 10^{-8} см или 10^{-7} мм. Таким образом, $1 \text{ ммк} = 1 \text{ нм} = 10 \text{ \AA}$.

* В 1960 г. XI Генеральная конференция по мерам и весам приняла Международную систему единиц SI (СИ — система интернациональная). Согласно этой системе, ранее применявшееся название миллимикрон заменено на нанометр.

Свет с длинами волн менее 200 нм поглощается кислородом воздуха, а также парами воды и другими веществами. Поэтому измерения при длинах волн менее 200 нм возможны только в вакуумных приборах.

Свет с длиной волны между 200—400 нм называется ультрафиолетовым; более коротковолновый участок (200—300 нм) иногда называют «дальним» ультрафиолетом, а участок 300—400 нм, лежащий ближе к видимой части спектра, называют «ближним» ультрафиолетом.

Граница видимости фиолетовой части спектра несколько изменяется в зависимости от индивидуальности глаза того или другого человека. Обычно границей видимого участка спектра считают 400 нм; большинство людей воспринимают свет только выше 410—415 нм. Границей видимой красной части спектра называют иногда 700 нм, иногда 800 нм. В большинстве случаев глаз уже не воспринимает даже ярких линий спектра с длиной волны выше 780 нм.

Свет с длиной волны выше 800 нм и приблизительно до 20 000 нм (20 мк) называется инфракрасным. Поглощение света в этом участке спектра в меньшей степени используется для решения непосредственно аналитических задач; гораздо большее значение инфракрасное поглощение имеет для изучения строения веществ.

В теории окрашенных соединений иногда применяются некоторые специальные термины для характеристики направления сдвига спектральной полосы поглощения при различных реакциях, при введении заместителей в молекулу, при оценке влияния растворителя и т. п. Значение этих терминов и физический смысл соответствующих изменений окраски показаны на рис. 1. Как следует из рисунка, «углубление цвета» соответствует «батохромному сдвигу», т. е. сдвигу полосы поглощения к длинным волнам (по-гречески «батос» значит глубина). «Повышение» цвета отвечает «гипсохромному сдвигу» полосы поглощения к коротким волнам (по-гречески «гипсос» — высота).

§ 3. Энергетические характеристики участков спектра

При поглощении света внутренняя энергия атома или молекулы скачкообразно повышается от нормального уровня E_0 до более высокого E_1 . Величина поглощенной порции энергии — энергия фотона пропорциональна частоте света ν (сек⁻¹)

$$E_1 - E_0 = h\nu \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек.

Связь между частотой колебания света в секунду и длиной волны (в см) выражается соотношением:

$$\nu\lambda = c \quad (2)$$

где c — скорость света, равная $3 \cdot 10^{10}$ см·сек⁻¹ или $3 \cdot 10^{17}$ нм·сек⁻¹.

Таким образом

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{17}}{\lambda \text{ (нм)}} \quad (2a)$$

В спектрофотометрии редко пользуются значением частоты ν (сек⁻¹). По ряду причин вместо этой величины удобнее поль-

зоваться «волновым числом» $\bar{\nu}^*$ (см^{-1}), показывающим число волн λ в 1 см . Таким образом $\bar{\nu}\lambda$ (см) = 1 или, если длина волны выражена в нанометрах

$$\bar{\nu}(\text{см}^{-1}) = \frac{10^7}{\lambda(\text{нм})} \quad \text{и} \quad \lambda(\text{нм}) = \frac{10^7}{\bar{\nu}(\text{см}^{-1})} \quad (3)$$

Связь между длиной волны λ (нм), волновым числом $\bar{\nu}$ (см^{-1}) и энергией фотона ΔE для ультрафиолетового, видимого и ближнего инфракрасного спектра показана на рис. 2.

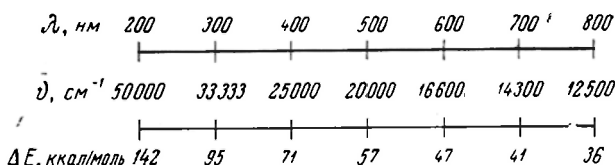


Рис. 2. Связь между длиной волны, волновым числом и энергией фотонов (ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной части спектра).

Применение той или иной величины: ν или $\bar{\nu}$, или λ — не имеет каких-либо принципиальных преимуществ. В фотометрическом анализе обычно пользуются длиной волны: в большинстве случаев спектры поглощения даются по отношению к величине λ на оси абсцисс. Значением волнового числа пользуются значительно реже, преимущественно при обсуждении теории спектров. При значениях $\bar{\nu}$ на оси абсцисс простая полоса поглощения обычно симметрична, тогда как при значении λ на оси абсцисс полосы поглощения немного вытянуты в сторону длинных волн. При рассмотрении небольших изменений спектра, например в зависимости от температуры, удобнее выражать результат в значениях $\bar{\nu}$. Это связано с тем, что в интервале, например, 400—500 нм сдвиг полосы на 1 нм (почти незаметный при использовании значений длины волны) отвечает в среднем изменению волнового числа $\bar{\nu}$ почти на 500 см^{-1} .

Для характеристики инфракрасных спектров также применяют обычно значения $\bar{\nu}$.

* Международная комиссия по спектроскопии в 1950 г. предложила для обозначения волнового числа греческую букву σ . Это обозначение удобнее, чем $\bar{\nu}$, так как буква ν (без черточки) обычно применяется для характеристики частоты (число колебаний в секунду). Тем не менее в научных журналах и даже в монографиях по инфракрасной спектrophотометрии обычно по-прежнему обозначают волновое число знаком $\bar{\nu}$ или даже просто ν , при этом отличие от обозначения частоты основывается на размерности (частота — сек^{-1} , а волновое число — см^{-1}).

Энергетическую характеристику фотонов отдельных участков спектра можно получить из уравнений (1) и (2а):

$$\Delta E (\text{эрг}) = h\nu = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{17}}{\lambda (\text{нм})} \quad (4)$$

Для сравнения с энергией химических реакций значение ΔE удобнее выразить в килограмм-калориях на моль. Для этого уравнение (4) нужно умножить на число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$) и разделить на $4,2 \cdot 10^{10}$, так как 1 ккал соответствует $4,2 \cdot 10^{10}$ эрг:

$$\Delta E (\text{ккал/моль}) = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{\lambda (\text{нм}) \cdot 4,2 \cdot 10^{10}} = \frac{284 \cdot 10^2}{\lambda (\text{нм})} \quad (5)$$

Связь между длиной волны и энергией соответствующего кванта (в ккал/моль) показана выше. Энергию квантов выражают также в электрон-вольтах (eV, эв); 1 эв = 23 ккал/моль.

Энергия фотонов коротковолнового участка спектра очень велика, поэтому энергетическое возбуждение отдельных молекул при поглощении света часто вполне достаточно для того, чтобы вызвать химическую реакцию. Энергия фотонов видимой и ультрафиолетовой части спектра соизмерима с энергией химической связи. Так, энергия фотона, отвечающего $\lambda = 300$ нм, равна 95 ккал/моль, что превышает, например, теплоту образования из соответствующих атомов CO_2 (94 ккал/моль) или H_2O (58 ккал/моль). Следовательно, электромагнитные колебания могут переводить в возбужденное состояние электроны, связывающие атомы в молекулы. Более прочные связи могут возбуждаться только фотонами далекого ультрафиолета. Чем менее прочна связь, тем легче она возбуждается, так как соответствующая молекула поглощает в более длинноволновой (видимой) части спектра. Инфракрасный участок спектра характеризуется фотонами слабой энергии (1,5—15 ккал/моль), которые обычно не переводят в возбужденное состояние валентные электроны*.

Инфракрасные спектры используются лишь для изучения колебаний отдельных атомов или групп в молекулах (см. ниже). В отличие от электронных спектров, инфракрасное поглощение называют молекулярным спектром.

§ 4. Типы взаимодействия света с веществом и оптические методы исследования

Поглощение лучей ультрафиолетовой или видимой части спектра возбуждает электронную систему молекул. Возбужденное состояние молекулы неустойчиво. В короткое время (порядка

* В сверхмощных световых потоках, создаваемых лазерами, плотность потока фотонов настолько велика, что в одном акте взаимодействия с частицей вещества участвуют сразу два или более фотонов. В связи с этим исчезает «красный частотный порог».

10^{-8} сек) избыток энергии выделяется в той или другой форме. Наиболее важны следующие три формы «разрядки» возбужденного состояния электронной системы молекулы.

а) Энергия квантов ультрафиолетовой и видимой части спектра настолько велика, что может привести к химическим изменениям вещества. Изучение таких процессов является предметом *фотохимии*. Фотохимические процессы пока используются сравнительно мало в фотометрическом анализе. Так, известно, что уранил-оксалат при действии света разлагается, причем щавелевая кислота окисляется до CO_2 . В связи с этим раствор уранил-оксалата применяется как «химический фотометр» с квантовым выходом около 1. Возможно также применение этого же эффекта для фотохимического каталитического определения уранила.

Нередко фотохимические процессы оказываются отрицательными явлениями. Известен ряд окрашенных соединений, которые разлагаются на свету, что вносит усложнения в ход анализа, может приводить иногда к значительному искажению калибровочных графиков и к различным другим ошибкам. Например, роданид железа в различных условиях способен подвергаться реакции внутреннего окисления — восстановления $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $2\text{SCN} \rightarrow (\text{SCN})_2$, что приводит к ослаблению окраски.

Этот процесс ускоряется при действии света. Даже значительно более устойчивые соединения, такие, как оксихинолинат алюминия, при действии света окисляются кислородом воздуха, что вызывает значительное ослабление светопоглощения его растворов при 395 нм [1].

б) Избыток энергии возбужденной молекулы может выделяться в виде *света*. Правда, часть энергии возбуждения при этом неизменно теряется, поэтому энергия выделяющихся фотонов меньше, чем энергия возбуждающих. В результате спектр свечения сдвинут к длинноволновой области спектра по сравнению со спектром поглощения.

Выделение света при «разрядке» возбужденной молекулы имеет широкое аналитическое применение, оно используется в *люминесцентном анализе*. Спектр люминесценции по ширине и форме почти не зависит от частоты возбуждающего света (при достаточно большей частоте). Люминесценция наблюдается не только в растворах, но и в парах органических соединений [2]. Это указывает, что переход электронной системы в невозбужденное состояние связан только со строением данной молекулы, с ее характерными внутренними энергетическими уровнями.

в) В подавляющем большинстве случаев энергия возбуждения распределяется по отдельным энергетическим колебательным уровням молекулы и сольвата, превращаясь в тепловое движение. Таким образом, окрашенная молекула (или ион) является трансформатором, превращающим электромагнитные колебания в тепловое движение частиц. Механизм этого превращения сложен и недостаточно глубоко исследован. Поэтому для характеристики по-

глощения пользуются обычно лишь термодинамическими соотношениями, правильность которых не зависит от представлений о механизме процесса.

«Разрядка» возбужденного состояния электронной системы путем превращения в тепловое движение является основным процессом, который используется для измерения концентрации вещества по величине поглощения света, т. е. в фотометрическом анализе.

§ 5. Люминесцентный анализ

В зависимости от источника возбуждения различают несколько видов люминесценции. Если возбуждают молекулы ультрафиолетовым светом (или коротковолновой видимой частью спектра), то свечение называют *фотолюминесценцией*. Это свечение наиболее часто применяют в химическом анализе [3—8]. Известно также немало методов определения следов веществ на основании явлений хемилюминесценции, когда свет выделяется за счет энергии химической реакции [9].

Когда говорят о люминесцентном (или о флуоресцентном) методе анализа, под этим обычно понимают фотолюминесценцию. Различают две группы методов: анализ по непосредственному наблюдению люминесцирующего материала и анализ, основанный на переведении определяемого компонента в люминесцирующее соединение. Вторая группа методов люминесцентного анализа близка к фотометрическому анализу. Известно немало случаев, когда один и тот же реактив может быть применен для определения одного и того же элемента как фотометрическим, так и люминесцентным методом. В обоих случаях необходимо перевести определяемый компонент в соединение, которое возможно более сильно поглощает свет. При фотометрическом анализе измеряют непосредственно ослабление интенсивности светового потока. Для люминесцентного же анализа эту реакцию можно использовать только в том случае, если значительная часть поглощенной энергии выделяется не в виде тепла, а в виде света. Естественно, что это явление более редкое, поэтому в общем число люминесцентных методов меньше, чем число фотометрических. В то же время люминесцентные методы при некоторых условиях более чувствительны, по сравнению с фотометрическими.

Из общих характеристик люминесцентного анализа, по сравнению с фотометрическим, наиболее важно иметь в виду следующие.

Часть энергии возбуждения неизбежно теряется в виде тепла. Поэтому энергия квантов света, выделяющегося при люминесценции, будет меньше, чем энергия квантов возбуждающего света. Иначе говоря, длина волны люминесцентного свечения будет всегда больше, чем длина волны возбуждающего света, — за исключением небольшого участка спектра, где полосы возбуждения и люминесценции перекрываются. Эта зависимость была установлена еще до квантовой теории и известна как правило Стокса: спектр

люминесценции всегда смещен в сторону более длинных волн по сравнению со спектром поглощения (рис. 3).

Для многих веществ эти спектры зеркально симметричны (правило Левшина). Расстояние между максимумами спектра поглощения и спектра люминесценции называется Стоксовым смещением. Чем больше Стоксово смещение, тем легче отделить возбуждающий свет и таким образом устранить влияние его («фон») на измерение люминесцентного свечения. Правда, люминесценцию наблюдают в направлении, перпендикулярном к направлению потока возбуждающего света. Однако и в этом случае возбуждающий свет рассеивается поверхностью жидкости, стенками кюветы, а также частицами пыли в растворе.

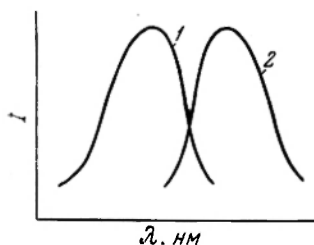


Рис. 3. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2).

Из других закономерностей люминесценции наиболее важной является связь между интенсивностями возбуждающего света и света люминесценции [3]. Отношение числа излученных при люминесценции квантов ($N_{\text{л}}$) к числу поглощенных квантов ($N_{\text{п}}$) называется квантовым выходом:

$$Q = N_{\text{л}} : N_{\text{п}} \quad (6)$$

С. И. Вавилов установил, что в определенных пределах спектра квантовый выход не зависит от длины волны. Иначе говоря, спектр люминесценции зависит от набора энергетических уровней молекулы и не зависит от того, какие именно кванты света были израсходованы для возбуждения молекулы. Энергетический выход показывает отношение энергии люминесценции ($E_{\text{л}}$) к энергии поглощенного света ($E_{\text{п}}$), т. е. энергию «выхода»:

$$B = E_{\text{л}} : E_{\text{п}} \quad (7)$$

Энергия кванта прямо пропорциональна частоте света или обратно пропорциональна длине волны:

$$\epsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (8)$$

где h — постоянная Планка, а c — скорость света.

Таким образом

$$B = \frac{E_{\text{л}}}{E_{\text{п}}} = \frac{h\nu_{\text{л}}N_{\text{л}}}{h\nu_{\text{п}}N_{\text{п}}} = Q \frac{\nu_{\text{л}}}{\nu_{\text{п}}} = Q \frac{\lambda_{\text{п}}}{\lambda_{\text{л}}} \quad (9)$$

Последнее уравнение устанавливает связь между энергетическим выходом B и квантовым выходом Q . Как было сказано ранее, квантовый выход не зависит от длины волны возбуждающего (поглощающегося) света; спектр люминесценции, т. е. значение $\lambda_{\text{л}}$, при изменении $\lambda_{\text{п}}$ также не изменяется. Следовательно, энергетический выход B уменьшается при уменьшении длины волны возбуждающего (поглощающегося) света $\lambda_{\text{п}}$.

Спектр люминесценции определяется набором энергетических уровней молекулы, поэтому для возбуждения этой молекулы обычно применяются кванты ультрафиолета с большей энергией, что, разумеется, увеличивает долю энергии, превращающейся не в свет, а в тепло. Однако для аналитических целей эти энергетические «потери» не имеют значения. Технически же применение ультрафиолета часто более надежно устраняет рассеянный свет возбуждения.

Для различных вопросов теории и применения люминесцентного анализа имеет значение характерное явление, называемое *тушением люминесценции*. Внешняя сторона явления заключается в том, что при увеличении концентрации разбавленных растворов вещества люминесценция возрастает сначала пропорционально концентрации, а далее начинает «отставать» от нее. Так, при увеличении концентрации флуоресцеина от 0,0003 до 0,003 *моль/л* интенсивность люминесценции возрастает почти точно в 10 раз. Однако, например, в 1%-ном растворе люминесценция флуоресцеина слабее, чем в очень разбавленных растворах. Такие явления были замечены давно для многих веществ. Позже было показано, что аналогичный эффект резкого ослабления люминесценции флуоресцеина и других веществ вызывается иногда добавками значительных количеств простых веществ, как, например, иодид калия, которые в данных условиях не реагируют с люминесцирующим веществом.

Причины тушения различны, и далеко не всегда выяснено их физико-химическое содержание. Этот термин не распространяется на случаи, когда в растворе имеется вещество, поглощающее часть энергии возбуждающего или возбужденного света.

§ 6. Инфракрасная спектрофотометрия

Кванты инфракрасной части спектра характеризуются малой энергией, поэтому при инфракрасном освещении электронная система молекулы, как правило, не возбуждается.

Интервал длин волн между 800 *нм* и 2000 *нм* по ряду технических причин используется мало. Наиболее широко используется

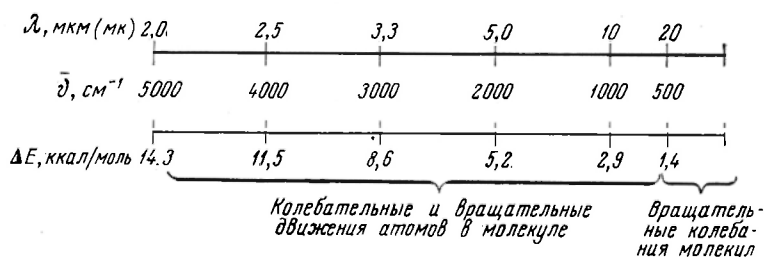


Рис. 4. Связь между длиной волны, волновым числом и энергией фотона инфракрасной части спектра.

поглощение в интервале* от 2000 до 20 000 нм**. На рис. 4, который является (с некоторым разрывом) продолжением рис. 2, показана связь основных характеристик инфракрасного спектра.

Инфракрасные (ИК) спектры молекул отличаются прежде всего значительной сложностью. Электронная система молекул более или менее обобщена; электронный спектр даже очень сложных красителей состоит обычно из одной полосы в видимой части спектра и небольшого числа полос в ультрафиолете. Между тем ИК-спектры даже простых молекул содержат довольно много полос. На рис. 5 показаны схематические колебания трехатомной линей-



Рис. 5. Колебания линейной трехатомной молекулы:
а — валентные; б — деформационные.

ной молекулы. Из этой схемы видно, что возможны четыре типа колебаний: два валентных (симметрическое и антисимметрическое) и два деформационных (второе — перпендикулярно плоскости рисунка). Для нелинейных молекул, содержащих n атомов, число основных колебаний равно $3n-6$. Таким образом, такие простые

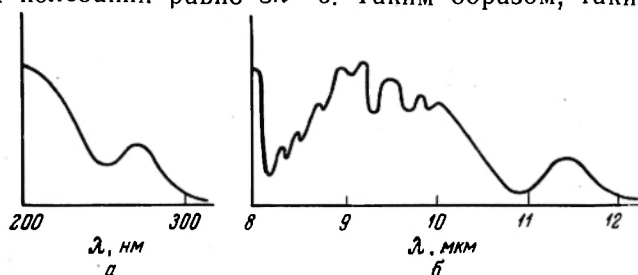


Рис. 6. Спектры поглощения фенола:
а — электронный; б — инфракрасный.

вещества, как H_2O и NH_3 , имеют в ИК-спектре 3 и 6 широких полос соответственно. Спектры воды кроме того осложнены образованием димеров. Поэтому вода, как и другие растворители, мало применяется в ИК-спектроскопии. Исследование строения вещества или анализ ведется в парах, в пленках или (чаще всего) в смесях твердого вещества с инертным наполнителем, не поглощающим в ИК-области, например с КВг. Для характеристики относительной сложности ИК-спектра приводим на рис. 6 электронный и инфракрасный спектры фенола.

* В этих пределах большинство инфракрасных спектрографов имеют хорошую разрешающую способность.

** Длины волн инфракрасных спектров обычно обозначают в микронах (мк); в некоторых журналах применяют обозначение в микрометрах (мкм);

$1 \text{ мкм} = 1 \text{ мк} = 10^{-3} \text{ мм} = 10^{-6} \text{ м} = 10^3 \text{ нм}$

Указанные особенности обуславливают основные области применения ИК-спектров. Главная область их применения — это установление строения молекул, характера связи между отдельными атомами, влияния различных групп, изучения изомеров и т. п. Применение же ИК-спектров для обычных аналитических целей довольно ограничено, хотя имеется ряд соединений (главным образом органических), для определения которых этот метод представляет интерес [10]. По сравнению с некоторыми другими оптическими методами анализа, как рефрактометрия или вращение плоскости поляризации, ИК-спектроскопия характеризуется большей специфичностью.

§ 7. Фотометрическое титрование

К фотометрическому методу анализа близко примыкает фотометрическое титрование. При этом часто используют те же реакции, что и в обычных фотометрических методах, и ту же аппаратуру. Однако о содержании определяемого вещества судят не по интенсивности светопоглощения, а по количеству затраченного реактива. Таким образом, фотометрическое титрование — это разновидность объемного анализа, при котором точку эквивалентности определяют с помощью фотоэлемента.

Далеко не все реакции, пригодные для обычного фотометрического анализа, могут быть использованы в фотометрическом титровании. Это прежде всего зависит от прочности окрашенного комплекса. В обычном фотометрическом анализе можно использовать и не очень прочные комплексы, если применять избыток реактива. При фотометрическом титровании необходимо, чтобы уже при эквивалентном количестве реактива было достигнуто практически полное связывание определяемого компонента. Поэтому, например, железо можно фотометрически титровать салицилатом натрия или ксиленоловым оранжевым, но нельзя титровать роданидом или хлоридом, которые образуют малопрочные комплексы.

Фотометрическое титрование применяют в следующих случаях: а) если в результате титрования образуется окрашенное соединение; б) если изменение цвета индикатора происходит постепенно, без резкого цветового изменения; в) при титровании окрашенных растворов; г) при титровании веществ, поглощающих свет в ультрафиолетовой или ближней инфракрасной области; д) при титровании очень разбавленных растворов. Преимуществом фотометрического титрования является также легкость автоматизации его.

Фотометрическое титрование проводят как с применением внутренних цветных индикаторов, так и в отсутствие индикаторов [11, 12]. В первом случае все закономерности, выведенные для визуального наблюдения точки эквивалентности, сохраняются и для фотометрического титрования. В начале титрования оптическая плотность раствора практически не изменяется. По мере прибли-

жения к точке эквивалентности, когда индикатор изменяет свой цвет, оптическая плотность раствора, измеряемая при определенной длине волны, начинает резко изменяться (уменьшаться или увеличиваться, в зависимости от выбранной длины волны).

При проведении фотометрического титрования в отсутствие индикатора необходимо, чтобы титруемые растворы или продукты реакции имели собственную характерную полосу поглощения. На

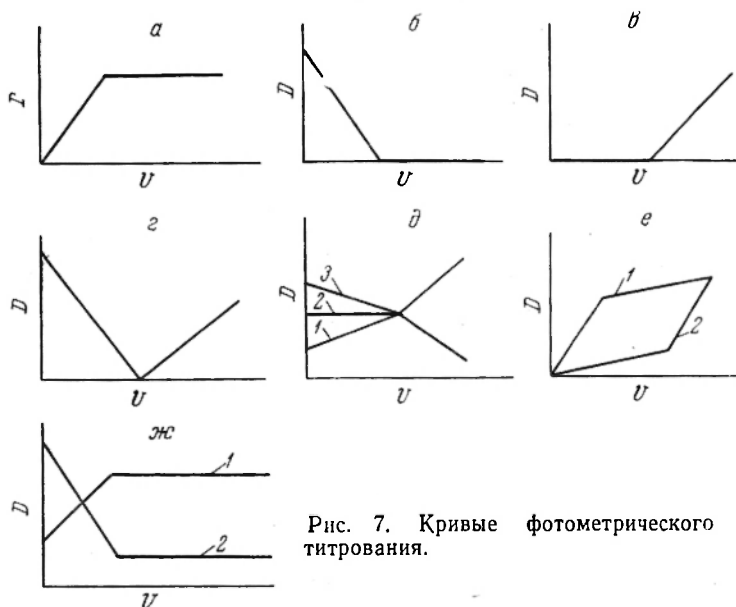


Рис. 7. Кривые фотометрического титрования.

основании данных титрования строят график в координатах: оптическая плотность (ось ординат) — объем израсходованного раствора (ось абсцисс). Точка пересечения двух прямых (точка перегиба) соответствует точке эквивалентности. Перпендикуляр, опущенный из этой точки на ось абсцисс, показывает количество миллилитров титрованного раствора, необходимое для достижения точки эквивалентности.

На рис. 7 представлены различные кривые фотометрического титрования:

а) титруемый компонент не поглощает, а продукт реакции поглощает свет;

б) определяемый компонент поглощает, а титрант и продукт реакции не поглощают свет (при титровании в присутствии индикатора вид кривых может быть аналогичным);

в) определяемый компонент и продукт реакции не поглощают света, а титрант поглощает;

г) продукт реакции не поглощает света, а определяемый компонент и титрант поглощают;

д) поглощают определяемый компонент, титрант и продукт реакции: 1—определяемый компонент поглощает слабее, чем продукт реакции; 2—определяемый компонент и продукт реакции поглощают одинаково, а титрант поглощает сильнее или слабее; 3—определяемый компонент поглощает сильнее, чем продукт реакции;

е) продукт реакции и титрант поглощают свет, а испытуемый раствор не поглощает: 1—поглощение продуктом реакции сильнее, чем титрантом; 2—поглощение титранта больше по сравнению с продуктом реакции;

ж) определяемый компонент и продукт реакции поглощают свет, а титрант не поглощает: 1—продукт реакции поглощает свет сильнее, чем определяемый компонент; 2—определяемый компонент поглощает свет сильнее, чем продукт реакции;

и) если в основе фотометрического титрования лежит реакция разрушения окрашенного соединения, то кривая титрования имеет вид, показанный на рис. 7, б. Примером такого титрования может быть определение фторидов, сульфатов и других ионов.

Как и другие методы объемного анализа, фотометрическое титрование менее чувствительный метод, чем обычные фотометрические методы. Фотометрическое титрование, как правило, применяется для определения больших количеств веществ (порядка 0,01—0,001 г экв).

§ 8. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа

Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа состоят в том, что определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, которое находится в виде взвеси, и измеряют интенсивность рассеянного света или ослабление светового потока этой суспензией.

Если содержание вещества находят по интенсивности *рассеянного* света (рис. 8, а), то такой метод называют *нефелометрическим*. Метод определения содержания вещества по *ослаблению* светового потока суспензией (рис. 8, б) называется *турбидиметрическим*.

Таким образом, в случае нефелометрического и турбидиметрического метода изменяется интенсивность светового потока, но спектральная характеристика светового потока остается практически постоянной.

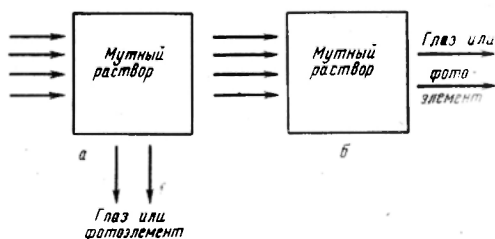


Рис. 8. Схема хода лучей при нефелометрическом (а) и турбидиметрическом (б) методах анализа.

В нефелометрическом и турбидиметрическом методах анализа используются реакции осаждения. Основные требования к реакциям, которые применяются в этих методах: а) продукт реакции должен быть практически нерастворимым; б) продукт реакции должен находиться не в виде осадка, а в виде взвеси (суспензии).

Интенсивность рассеянного светового потока, в соответствии с законом Рэлея, зависит от многих факторов:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \beta) \quad (10)$$

где I_0 — интенсивность первоначального светового потока; I_s — интенсивность рассеянного светового потока; N — количество частиц в данном объеме; V — объем шарообразной частицы, рассеивающей свет; λ — длина волны; β — угол между падающим и рассеянным световым потоком; r — расстояние до наблюдателя; n — коэффициент преломления среды; n_1 — коэффициент преломления частиц.

Большое значение имеет объем частиц, рассеивающих свет. Поэтому при приготовлении взвесей для определения обязательным является одинаковый порядок сливания как в случае стандартного раствора, так и в случае исследуемого раствора, другие условия также должны быть одинаковыми.

Для измерения интенсивности рассеянного света пользуются специальными приборами — нефелометрами, которые по конструкции мало отличаются от фотометров и фотоколориметров.

С помощью нефелометрического и турбидиметрического методов анализа можно определить малое содержание многих ионов, которые образуют малорастворимые соединения. Так, сульфат-ионы определяют, осаждая их ионами бария; хлорид-ионы определяют в виде взвеси хлорида серебра и т. д.

Из приведенной выше формулы видно, что количество частиц и объем их не одинаково влияют на рассеивание света. Между тем очень трудно добиться, чтобы в стандартном и в испытуемом растворах получались частицы одинакового размера. Кроме того, влияет форма поверхности частиц. Мелкие кристаллы, например кристаллы сульфата бария, могут принимать разнообразную форму, что сильно влияет на рассеивание света. Таким образом, получение воспроизводимых результатов затруднено. Поэтому в настоящее время довольно редко прибегают к нефелометрическому анализу, тем более, что разработаны значительно более удобные и точные методы определения ионов с помощью других оптических или электрохимических методов.

§ 9. Фотометрическое определение ионов по разрушению комплексов, поглощающих свет

Многие анионы не образуют окрашенных соединений, которые можно было бы использовать в фотометрическом анализе. Поэтому для определения таких ионов используют реакции разрушения поглощающих свет соединений. Общую схему фотометрическо-

го определения в этом случае можно представить следующим образом:



Таким образом, содержание определяемого компонента в этом случае находят не по увеличению оптической плотности раствора, как обычно, а по ее уменьшению. Необходимым условием проведения таких определений является значительно меньшая устойчивость комплекса MeR по сравнению с MeX , т. е. $K_{\text{MeR}} \gg K_{\text{MeX}}$ (K — константа диссоциации соответствующих комплексов).

Эти методы наиболее часто применяются для определения неметаллов, например анионов фторида, хлорида и сульфата.

Наиболее распространены методы определения фторид-ионов, основанные на реакциях разрушения окрашенных комплексов металлов. Фторид-ионы образуют комплексы с рядом катионов (железо, титан, цирконий и др.). С другой стороны, эти катионы образуют окрашенные комплексы со многими реактивами. Некоторые из окрашенных соединений разлагаются при действии ионов фтора. Фторидные комплексы металлов не очень прочны, поэтому для определения фтора можно применять только сравнительно малопрочные окрашенные комплексы металлов или необходимо создать такие условия реакции (например, повышая кислотность), при которых уменьшается их прочность. Это еще в большей степени относится к определению хлорид- и сульфат-ионов.

Величина pH имеет большое значение для определений подобного рода. Так, при определении фторидов наиболее благоприятная кислотность соответствует pH раствора от 2 до 3. При более высокой кислотности значительная часть ионов фтора связывается в молекулы HF, константа диссоциации (K) которой равна:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 10^{-3} \quad (11)$$

При повышении же pH окрашенные комплексы (соли слабых кислот) часто становятся настолько прочными, что не реагируют с ионами фтора: малопрочные окрашенные комплексы металлов, например роданид железа, при повышении pH разрушаются.

Серная и соляная кислоты являются сильными кислотами, поэтому на их диссоциацию не влияет кислотность раствора; следовательно, выбор pH раствора для определения Cl^- или SO_4^{2-} -ионов полностью зависит от прочности поглощающего свет комплекса, который применяется для определения. Например, при определении хлоридов по разрушению голубого дифенилкарбазидного комплекса ртути реакцию проводят в слабокислой среде. Сульфат определяют по разрушению красно-фиолетового цирконализаринового лака или других окрашенных комплексов циркония.

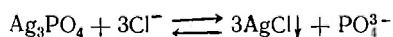
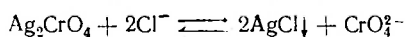
Для фотометрического определения обычно не берут готовый комплекс MeR , а готовят его, смешивая растворы соли металла Me^+ с некоторым избытком соответствующего реактива R^- . Оптическая плотность раствора при этом может заметно изменяться и в зависимости от избытка реактива. Поэтому необходимо, чтобы в испытуемом и в стандартном растворах была одинаковая концентрация R^- -ионов. Калибровочные графики, составленные при одной величине $[R^-]$, совершенно не пригодны при работе с другими концентрациями этого раствора, если даже исходные окрашенные рас-

творы (до прибавления определяемого иона) имеют одинаковое светопоглощение.

При измерении оптической плотности с помощью колориметров, фотометров, фотоколориметров или спектрофотометров калибровочные графики имеют вид, представленный на рис. 9, а: с увеличением концентрации определяемого компонента оптическая плотность раствора уменьшается. Для того чтобы калибровочный

график имел обычный вид (рис. 9, б), при его построении целесообразно измерять оптическую плотность стандартного раствора по отношению к исследуемому раствору (поменять местами кюветы).

Для определения галогенид-ионов рекомендованы также реакции разрушения твердых хромата или фосфата серебра



Перешедшие в раствор анионы роданида, хромата или фосфата определяют соответствующими методами.

§ 10. Каталитические (кинетические) методы анализа

Фотометрические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью, однако эта чувствительность иногда оказывается недостаточной для решения ряда практических вопросов, например при анализе некоторых полупроводниковых материалов, при биохимических исследованиях и др. Наиболее прямым путем повышения чувствительности является создание все более интенсивно окрашенных соединений. Однако этот путь имеет некоторую природную границу. В следующей главе будет показано, что интенсивность поглощения света, в пересчете на одну молекулу веществ-

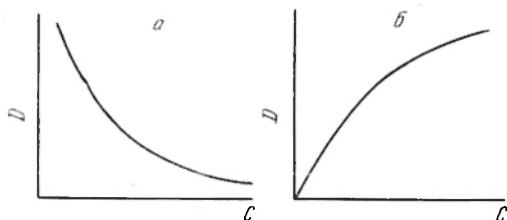


Рис. 9. Калибровочные графики при определении ионов по разрушению окрашенного соединения:

а — в качестве раствора сравнения применен растворитель; б — в качестве раствора сравнения применен исследуемый раствор, а измеряют оптическую плотность стандартного раствора.

ва, имеет определенный предел; этот предел в ряде фотометрических определений уже почти достигнут.

Второй путь повышения чувствительности заключается в увеличении навески анализируемого вещества; этот путь мало перспективен, так как различные высокочистые материалы дороги, а иногда и недоступны в больших количествах. Кроме того, для проведения анализа необходимы высокочистые реактивы и т. д.

Более перспективен третий путь — измерение в малых объемах, однако для этого необходимы разработка и выпуск специальной аппаратуры.

Таким образом, если один атом определяемого элемента образует одну частицу продукта реакции, поглощающего свет, то проблема повышения чувствительности встречает большие, а иногда и непреодолимые трудности. Очевидно, что принципиальное решение этой проблемы может быть достигнуто в том случае, если один атом определяемого элемента будет давать не одну, а много частиц окрашенного соединения. Это возможно при каталитических методах анализа.

В литературе нет общепринятой терминологии этой группы методов. Нередко их называют кинетическими, но, строго говоря, кинетическими называются все методы анализа, основанные на измерении скорости реакции. Можно различать две группы кинетических методов: а) собственно кинетические методы, например анализ смеси сахаров по различной скорости их реакции с некоторыми окислителями; б) каталитические методы, основанные на измерении каталитического эффекта определяемого компонента при реакции между некоторыми другими веществами [13]. Ниже рассматривается только последняя группа методов.

Для молибдена известен ряд интенсивно окрашенных соединений. Однако при обычной реакции 1 *г*-атом молибдена может образовать лишь 1 *моль* окрашенного комплекса. Чувствительность определения молибдена может быть сильно повышена, если использовать его каталитические свойства. Например, перекись водорода хотя и является сильным окислителем, но количественно реагирует с иодидом очень медленно. Молибден является одним из катализаторов этой реакции, поэтому в его очень разбавленных растворах через некоторое время на 1 *г*-атом молибдена может выделиться 10, 50, 100 и более грамм-атомов иода. Иод затем определяют фотометрически (с крахмалом). Таким образом, удается значительно повысить чувствительность определения молибдена.

Каталитические методы требуют разработки ряда отдельных теоретических проблем. Прежде всего, нет ясности относительно механизма каталитического эффекта, объяснения различного эффекта разных катализаторов одной и той же реакции. Влияние компонентов, аналогичных определяемому, или фона инертных электродов и т. д. довольно легко предвидеть в обычных методах, но пока очень трудно — в каталитических методах. Специального внимания требует также вопрос о взаимном действии двух катали-

заторов. Таким образом, различные каталитические методы характеризуются высокой чувствительностью, однако требуют предварительного исследования в каждом случае анализа нового материала.

Каталитический эффект может быть использован и при титриметрических, электрохимических, люминесцентных и других методах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moeller T., Cohn A., J. Am. Chem. Soc., **72**, 3546 (1950).
2. Tegenin A., Vartanian A., Neporent B., Trans. Faraday Soc., **35**, 39 (1939).
3. Люминесцентный анализ, под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер, Физматгиз, 1961.
4. Щербов Д. И., Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья, Изд. «Недра», 1965.
5. Божевольнов Е. А., Люминесцентный анализ неорганических веществ, Изд. «Химия», 1966.
6. Юзенфренд С., Флуоресцентный анализ в биологии и медицине, Изд. «Мир», 1965.
7. Столяров К. П., Химический анализ в ультрафиолетовых лучах, Изд. «Химия», 1965.
8. Баренбойм Г. М., Доманский А. Н., Туроверов К. К., Люминесценция биополимеров и клеток, Изд. «Наука», 1966.
9. Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Луковская И. М., Хемилюминесцентный анализ, Изд. «Техника», Киев, 1966.
10. Кесслер И., Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, Изд. «Мир», 1964.
11. Headridge I. B., Photomeric Titrations, Pergamon Press, Oxford, 1961.
12. Пешкова В. М., Громова М. И., Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии, Изд. МГУ, 1965, стр. 57.
13. Яцимирский К. Б., Кинетические методы анализа, Изд. «Химия», 1967.

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА РАСТВОРАМИ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИИ

§ 1. Оптическая плотность раствора (закон Бугера—Ламберта)

Два раствора одного и того же соединения различной концентрации одинаковы по оттенкам цвета, но различаются по интенсивности окраски. Интенсивность окраски измеряют по ослаблению энергии светового потока определенной длины волны. Интенсивность входящего светового потока (выраженную, например, в $\text{эрг} \cdot \text{см}^2/\text{сек}$) обозначают обычно I_0 , а интенсивность ослабленного поглощением светового потока—обозначают через I (или I_n).

Величину поглощения света можно выражать разницей этих двух величин ($I_0 - I$), или их отношением (I_0/I), или другими их функциями (табл. 1, стр. 38). Для различных фотометрических исследований наиболее удобно выражать интенсивность светопоглощения величиной

$$D = \lg \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

Эта величина называется *оптической плотностью** и постоянно применяется в различных расчетах [1—3] (D — от латинского *densitas* — плотность). Удобство применения именно этой функции обусловлено прямой пропорциональностью между оптической плотностью и концентрацией, а также толщиной слоя раствора окрашенного соединения.

Рассмотрим поглощение света раствором вещества, находящегося в кювете с параллельными стенками. Толщину слоя поглощающего свет раствора обозначим через b , а интенсивность светового потока, входящего в раствор, через I_0 . Разделим длину, занимаемую раствором в кювете, на n участков (рис. 10). Когда свет пройдет через первый участок поглощающего свет раствора, интенсивность света ослабится в n раз и в конце первого участка будет

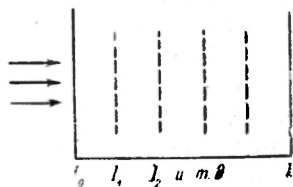


Рис. 10. Изменение интенсивности светового потока при прохождении через окрашенный раствор.

* Другие названия оптической плотности см. в табл. 1.

равна

$$I_1 = \frac{I_0}{n} \quad (2)$$

где n — число больше единицы.

Конец первого участка является в то же время началом второго. Во второй участок раствора попадает, таким образом, поток света с интенсивностью I_1 . При прохождении света через второй участок снова произойдет ослабление света в такой же степени, т. е. в n раз. Таким образом, в конце второго участка интенсивность светового потока равна

$$I_2 = \frac{I_1}{n} \quad (3)$$

Принимая во внимание уравнение (2), получим:

$$I_2 = \frac{I_1}{n} = \frac{I_0}{n^2} \quad (4)$$

Таким образом, когда поток света пройдет через всю толщину (т. е. согласно условию через b участков), интенсивность выходящего потока равна

$$I = \frac{I_0}{n^b} \quad (5)$$

Отсюда

$$\frac{I_0}{I} = n^b \quad (6)$$

или, логарифмируя и вводя полученное значение в уравнение (1), находим выражение, связывающее оптическую плотность D с толщиной слоя:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = b \lg n \quad (7)$$

где $\lg n$ — постоянная величина, характерная для данного вещества. Как видим из уравнения (7), численное значение $\lg n$ можно найти, установив оптическую плотность раствора в кювете длиной 1 см ($b=1$).

Зависимость между оптической плотностью и толщиной слоя, выражаемая уравнением (7), называется *законом Бугера — Ламберта**. Зависимость (6) можно также вывести из величины поглощения в бесконечно малом слое, интегрированием на всю толщину кюветы. Для этого, аналогично сказанному выше, рассмотрим поглощение монохроматического света телом с параллельными стенками (см. рис. 10). Бесконечно тонкий слой поглощает долю энергии входящего в него параллельного монохроматического пучка

* Пьер Бугер — французский ученый, установил (1729 г.) экспоненциальную зависимость ослабления света при прохождении его через вещество. До 50-х гг. нашего столетия работы Бугера были мало известны; закономерности (6) и (7) назывались законом Ламберта. Ламберт — немецкий ученый, вывел ту же зависимость (6) и (7) в 1760 г., изучая рассеяние света [4, 5].

света, пропорциональную толщине слоя db . Тогда относительное уменьшение интенсивности светового потока $\frac{dI}{I}$ пропорционально толщине слоя db , через который прошел световой поток:

$$-\frac{dI}{I} = kdb \quad (8)$$

где k — коэффициент, характеризующий поглощение света данным телом и зависящий от свойств данного тела. Этот коэффициент в широких пределах не зависит от интенсивности светового потока, только при очень больших ее значениях k перестает быть постоянным и наблюдается зависимость k от I , т. е. возникает нелинейность поглощения и k перестает быть пропорциональным I (например, в квантовых генераторах).

Проинтегрировав уравнение (8), получим:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kb} \quad (9)$$

Логарифмируя уравнение (9), получим:

$$\lg \frac{I_0}{I} = kb \quad (10)$$

Постоянный коэффициент k аналогичен величине $\lg n$ из уравнения (7), т. е. $k = \lg n$.

§ 2. Зависимость поглощения света от концентрации (закон Бэра)

Ослабление интенсивности светового потока при прохождении через раствор, очевидно, зависит от количества поглощающих свет центров на пути светового потока. Рассмотрим поглощение света раствором окрашенного соединения при условии, что состав и структура этого соединения не меняется с изменением его концентрации. Примером такого раствора может быть хромат калия; для постоянства pH при разбавлении к раствору прибавляют тетраборат натрия.

Нальем немного этого раствора в высокий цилиндр и будем измерять поглощение света сверху, т. е. в полном слое. Согласно условию, общее количество поглощающих свет центров остается постоянным при разбавлении раствора, поэтому общее светопоглощение также не изменяется. При разбавлении раствора в n раз: концентрация раствора уменьшится в n раз, а толщина слоя в цилиндре во столько же раз соответственно увеличится, поэтому общая оптическая плотность не изменится. Следовательно

$$D = kCb \quad (11)$$

где k — коэффициент пропорциональности, обозначаемый обычно через ϵ .

Пусть раствор, концентрация которого равна C_1 , при толщине слоя b_1 имеет такую же оптическую плотность, как и раствор того же вещества при большей толщине слоя b_2 . Очевидно, во втором

растворе концентрация (C_2) вещества меньше, чем в первом растворе, в отношении

$$C_1 : C_2 = b_2 : b_1 \quad (12)$$

или

$$C_1 b_1 = C_2 b_2 \quad (13)$$

Эту зависимость установил в 1852 г. Бэр и экспериментально проверил ее измерениями оптической плотности газообразного хлора при различных давлениях.

Объединяя уравнения (7) и (11), можно написать:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon C b \quad (14)$$

Эта зависимость называется законом Бугера — Ламберта — Бэра и применяется при различных расчетах в фотометрическом анализе.

§ 3. Молярный коэффициент светопоглощения

Если в уравнении (11) концентрация C выражается в молях окрашенного соединения на 1 л, а толщина слоя b — в сантиметрах, то величина ϵ выражает *молярный коэффициент* светопоглощения. Как видно из уравнения (14), молярный коэффициент численно равен оптической плотности 1 M раствора при толщине слоя 1 см.

Зависимость (14) интересна, кроме того, в том отношении, что оптическая плотность при данной длине волны не зависит от абсолютной интенсивности потока света. Поэтому закон Бугера—Ламберта — Бэра означает также, что поглощательная способность молекул не зависит от энергии светового потока I .

Для фотометрического анализа важно подчеркнуть следующее. Молярный коэффициент светопоглощения ϵ характеризует внутренние свойства вещества и не зависит от объема раствора, толщины слоя и интенсивности освещения. Поэтому величина ϵ является наиболее важной, общепризнанной и объективной характеристикой возможной *чувствительности* фотометрического определения. Значения ϵ в области максимума для различных окрашенных соединений сильно отличаются. Так, полосы поглощения «простых» ионов (акво-комплексов) меди, никеля и других в видимой части спектра характеризуются низкими значениями ϵ порядка 10. Окрашенные аммиаками перекиси и другие простые комплексы имеют значения $\epsilon \approx 10^2$ — 10^3 . Наконец, многие комплексы с органическими реактивами (ализаринаты, дитизонаты и т. п.) имеют очень высокие значения ϵ порядка 10^4 и 10^5 .

Следует иметь в виду, что в некоторых случаях расчет значения ϵ может быть различным, в зависимости от принятых условий. Так, если хромофор (что по-гречески значит цветоноситель) представляет собой органический краситель, тогда вычисление величины ϵ можно выполнять по отношению к металлу и по отношению к реактиву.

Например, пусть цирконий Zr^{4+} образует с некоторым реактивом HR окрашенное соединение ZrR_4 . При толщине слоя 1 см и концентрации циркония

$1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л найдена оптическая плотность D , равная 1,2. Тогда из уравнения (14) получим:

$$\varepsilon_{\text{ZrR}_4} = \frac{D}{Cb} = \frac{1,2}{10^{-5}} = 1,2 \cdot 10^5 \quad (15)$$

Этот результат характеризует чувствительность метода определения циркония. Однако для обсуждения вопросов теории иногда необходимо оценить чувствительность реактива HR, который применяют для определения не только циркония, но и элементов с меньшей валентностью, образующих соединения MeR_3 или MeR_2 . Иногда необходимо оценить сдвиг полосы поглощения при переходе от HR к MeR_n . В некоторых случаях значение ε рассчитывают, исходя из концентрации окрашенного реактива — хромофора R. В названном выше примере величина $[\text{R}]_{\text{связ}}$, очевидно, в 4 раза выше, чем концентрация циркония, поэтому

$$\varepsilon[\text{R}] = \frac{D}{Cb} = \frac{1,2}{4 \cdot 10^{-5}} = 0,3 \cdot 10^5 \quad (16)$$

Аналогично интенсивность окраски раствора желтой фосфорномолибденовой кислоты можно отнести к 1 г-атом фосфора, хотя окраска обусловлена изменением спектра поглощения молибдена. Если же рассматривать окрашенные соединения молибдена, то значение ε будет, разумеется, иным, так как с 1 г-атом фосфора связано не менее 12 г-атом молибдена.

Для смесей нескольких окрашенных соединений, если они не взаимодействуют друг с другом, соблюдается аддитивность оптической плотности:

$$D_{\text{общ}} = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n \quad (17)$$

или

$$D_{\text{общ}} = (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_3 C_3 + \dots + \varepsilon_n C_n) b \quad (18)$$

Уравнение (18) применяется для расчетов в фотометрическом анализе смеси некоторых окрашенных соединений, если они различаются по спектру поглощения. Измерив оптическую плотность смеси при нескольких длинах волн, можно составить систему n уравнений для решения их по отношению к концентрациям $C_1; C_2; C_3; \dots C_n$.

§ 4. Обозначения и термины для характеристики светопоглощения

В процессе развития методов фотометрии было предложено много различных терминов и обозначений для характеристики светопоглощения. Нередко физическое понятие, имеющее точно определенный смысл, выражается различными терминами и наоборот — один и тот же термин применяется для разных физических понятий. Общепринятой терминологии до сих пор нет; это следует иметь в виду при работе с литературой.

Ниже приводится терминология (табл. 1), принятая в 1963 г. международной комиссией по спектроскопии при Международном Союзе чистой и прикладной химии (IUPAC). Однако буквенным обозначением для оптической плотности взято не d (по IUPAC), а D , как это принято в отечественной литературе и в большинстве иностранных журналов.

Формулы и обозначения, принятые для характеристики интенсивности поглощения света

| Обозначение | Название | Формула для расчетов |
|--|--|---------------------------|
| D , иногда D_λ (отечественная и другая литература) A (absorbance) E (extinction) | Оптическая плотность (иногда — оптическая плотность при обозначенной длине волны, в m , например D_{580}) | $\lg \frac{I_0}{I}$ |
| % T (transmission) | Пропускание, % | $\frac{I}{I_0} 100$ |
| % A (absorbance) | Поглощение, % | $\frac{I_0 - I}{I_0} 100$ |
| ϵ | Молярный коэффициент светопоглощения (погашения, экстинкции) | $\epsilon = \frac{D}{Cb}$ |
| C | Концентрация, $г-атом/л$, $моль/л$ | — |
| F | Формальная концентрация, $г-атом/л$ или $моль/л$, $г-формула/л$ | — |
| b | Толщина слоя, $см$ | — |

Иногда удобно применять обозначение $\epsilon_{усл}$ (условное). Это целесообразно, в частности, при косвенных методах фотометрического анализа. Так, фотометрическое определение фтора основано на ослаблении окраски, например, роданидного комплекса железа. Наблюдаемое ослабление оптической плотности ΔD можно пересчитать на известную концентрацию фтора и выразить в виде $\epsilon_{усл}$. Разумеется, это не характеризует светопоглощение какого-нибудь соединения фтора. Также целесообразно применять это обозначение при каталитических методах и т. п.

Понятие о формальной концентрации (число грамм-формул на 1 л) особенно важно в тех случаях, когда неизвестно с достаточной надежностью состояние вещества в растворе (F -раствор). Чаще всего это бывает связано с гидролизом или (и) полимеризацией. Например, при изменении кислотности и концентрации K_2CrO_4 может переходить в $K_2Cr_2O_7$ или другие полихроматы; в этом случае удобнее указать, что изучался раствор, содержащий, например, $2 \cdot 10^{-4}$ $г-атом$ хрома (VI) в 1 л, т. е. $2 \cdot 10^{-4}$ F -раствор. Нередко применяют это обозначение при обсуждении свойств титана, бора, циркония и полимеризующихся красителей, например родаминов и т. д.

Для молярного коэффициента светопоглощения существуют и менее распространенные обозначения, — например, во многих журналах и монографиях его обозначают через d_M (молярная адсорбция). Термин «экстинкция» иногда рекомендуют применять только к величине, выражаемой натуральным логарифмом ($\ln I_0/I$).

Зависимость оптической плотности или молярного коэффициента от длины волны выражается более или менее сложной кривой. Для этой кривой принято название: *спектр поглощения*. При необходимости уточнения иногда также пишут: спектр оптической плотности или спектр молярного коэффициента светопоглощения (пога-

шения, экстинкции). Если на оси абсцисс записывается длина волны (или частота), то кривую всегда называют «спектр...». Следует избегать в этих случаях названия «кривая светопоглощения (экстинкции)...», так как это название графика применяется, например, для зависимости оптической плотности от pH, от концентрации одного из компонентов, от растворителя и т. п.

Величины пропускания (% T) или поглощения (% A) применяют в фотометрии редко, так как их зависимость от концентрации более сложна по сравнению с зависимостью между D и C .

Для иллюстрации этого положения рассмотрим следующий пример. Раствор какого-нибудь прочного окрашенного вещества (состав которого не изменяется при разбавлении) при концентрации C_1 и толщине слоя b , поглощает 50% света. Интенсивность входящего светового потока (I_0) можно принять равной 100, тогда интенсивность светового потока, выходящего из раствора (I_1), равна 50. Находим оптическую плотность раствора

$$D_1 = \lg \frac{I_0}{I_1} = \lg \frac{100}{50} = 0,30 \quad (19)$$

Разбавим исходный раствор в два раза, т. е. до концентрации $C_2 = \frac{C_1}{2}$ и будем измерять поглощение света при той же толщине слоя b_1 . Согласно закону Бэра оптическая плотность раствора при этом уменьшится в два раза:

$$D_2 = \frac{D_1}{2} = \frac{0,3}{2} = 0,15 \quad (20)$$

Интенсивность светового потока, выходящего из второго раствора, найдем по формуле

$$D_2 = \lg \frac{I_0}{I_2}$$

откуда

$$\lg I_2 = \lg I_0 - D_2 = 2 - 0,15 = 1,85 \quad (21)$$

или

$$I_2 = 71\%$$

Таким образом, поглощение света в процентах составляет для второго раствора $100\% - 71\% = 29\%$, тогда как для раствора, вдвое более концентрированного, оно равняется 50%.

Теперь увеличим в два раза концентрацию первого раствора ($C_3 = 2C_1$) и измерим поглощение света при той же толщине слоя b_1 . Если бы поглощение света было прямо пропорционально концентрации, то этот раствор был бы совершенно непрозрачным, так как поглощение света составляло бы $50 \cdot 2 = 100\%$.

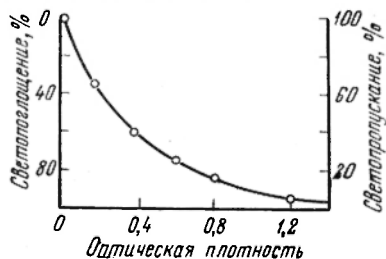


Рис. 11. Связь между светопоглощением, светопропусканием и оптической плотностью раствора.

В действительности же увеличится в два раза не поглощение света в процентах, а оптическая плотность, которая будет равна $D_3 = 2D_1 = 2 \cdot 0,3 = 0,6$. Интенсивность выходящего светового потока найдем из уравнения, аналогичного уравнению (21):

$$\lg I_3 = \lg I_0 - D_3 = 2,0 - 0,6 = 1,4$$

откуда:

$$I_3 = 25\%$$

т. е. поглощение света в процентах составит $100\% - 25\% = 75\%$.

Связь между оптической плотностью раствора, поглощением и пропусканием света представлена на рис. 11.

§ 5. Молекулярный коэффициент светопоглощения; сила осциллятора

Размерность молярного коэффициента светопоглощения ϵ можно найти из уравнения (14), учитывая, что D — число отвлеченное, а размерность концентрации C — *моль/л*:

$$\epsilon = \frac{D}{Cb} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}} \right) = \frac{D}{Cb} \left(\frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{см}} \right) = \frac{D}{Cb} (\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (22)$$

Для обсуждения некоторых физических аспектов светопоглощения представляет интерес отнести эту характеристику не к одному молю, а к одной молекуле (или иону) окрашенного соединения. Расчет можно выполнить следующим образом. Выше отмечалось, что численное значение ϵ отвечает оптической плотности 1 M раствора при толщине слоя 1 $см$. Предположим, что 1 л 1 M раствора налит в кювету с толщиной слоя 1 $см$; очевидно, площадь этой кюветы равна 1000 $см^2$. Один моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (число Авогадро). Таким образом, на световой поток с поперечным сечением 1 $см^2$ приходится n молекул:

$$n = 6,02 \cdot 10^{23} : 1000 = 6,02 \cdot 10^{20} \quad (23)$$

Из уравнений (22) и (23) находим характеристику светопоглощения (k) отдельной молекулы интенсивно окрашенного соединения, для которого молярный коэффициент поглощения представляет величину порядка 100 000, т. е. $\epsilon = 10^5$:

$$k = \frac{\epsilon}{n} = \frac{10^5}{6,02 \cdot 10^{20}} = 1,6 \cdot 10^{-16} \quad (24)$$

Это величина k называется *молекулярным коэффициентом* светопоглощения и относится к одной молекуле (или иону) окрашенного соединения. Размерность k — $см^2$; формально молекулярный коэффициент светопоглощения отвечает непрозрачной площади (в $см^2$) молекулы. Молекула красителя имеет линейные размеры порядка 10 \AA , или 10^{-7} $см$, т. е. площадь (Q) молекулы составляет:

$$Q = \pi r^2 \approx 10^{-14} \text{ см}^2 \quad (25)$$

Сравнение уравнений (24) и (25) показывает, что «непрозрачная площадь» составляет около 1% площади молекул. Очевидно, даже формально нельзя считать, что молекула сложного красителя радиусом 10 Å может быть полностью непрозрачна. Поэтому величина молярного коэффициента $\epsilon = 10^5$, принятая при расчете по уравнению (24), является близкой к максимально возможной при столь упрощенной схеме.

Тот же вывод получается при использовании статистических законов для поглощения света, где величины молярного или молекулярного поглощения характеризуют вероятность поглощения квантов света молекулами окрашенного соединения. Вероятность поглощения в общем пропорциональна интегральной площади $\int \epsilon \nu d\nu$, ограниченной кривой спектра поглощения; таким образом в формуле учитываются молярные коэффициенты при всех частотах ν .

Молекулу красителя можно рассматривать как электрический заряд, осциллирующий под действием электромагнитного поля света. Вероятность трансформации энергии света в тепловое движение может быть выражена значением «силы осциллятора» f . Эта величина выражает отношение усредненной величины осциллирующего заряда в молекуле к заряду одного электрона (e):

$$f_e = \frac{\text{(величина осциллирующего заряда)}}{\text{(заряд электрона)}} \quad (26)$$

Величина f прямо пропорциональна интегральной площади, ограниченной кривой спектра поглощения, т. е.

$$f_e = \frac{mc}{\pi e^2} \int K_\nu d\nu \quad (27)$$

где m и e — масса и заряд электрона; c — скорость света; K_ν — молекулярный коэффициент поглощения света при каждой из частот спектра.

Расчет по уравнению (27) с использованием экспериментальных измерений спектра поглощения показывает, что численное значение силы осциллятора ряда интенсивно окрашенных красителей приблизительно равно 1. Так, по интегральной площади спектра поглощения в видимой области для фуксина f_e равно 1,16; для цианина 0,90; для роданина 0,72; для метиленового синего 0,60 и т. д.; интересно, что для хлорофилла сила осциллятора не очень велика: $f_e \sim 0,2$. Как видно из приведенных примеров, для многих красителей величина осциллирующего заряда системы цепи сопряжения приблизительно эквивалентна одному осциллирующему электрону. Для многих слабо окрашенных комплексов, в соответствии со значениями ϵ , сила осциллятора эквивалентна всего 0,01—0,001 электрона.

Величину f_e вычисляют, используя не внутренние параметры молекулы красителя, а данные эксперимента, т. е. как величину прямо пропорциональную площади спектра поглощения. Полосы

поглощения различных красителей мало отличаются по ширине; главное отличие интегральных площадей обусловлено различием высоты, т. е. величины молярного коэффициента светопоглощения ϵ . Поэтому, как критерии оценки различных реактивов, значения f и ϵ приблизительно прямо пропорциональны, причем первичной величиной является значение ϵ . Кроме того, для практических целей фотометрического анализа величина ϵ более важна. Действительно, она характеризует интенсивность поглощения света в некоторой узкой области спектра, что вполне соответствует условиям работы с применением наиболее совершенных приборов — спектрофотометров. Между тем величина f характеризует, как сказано выше, общее (интегральное) светопоглощение. Поэтому в дальнейшем обсуждение интенсивности светопоглощения проводится только на основе величин молярного коэффициента поглощения ϵ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Теренин А. Н., Фотохимия красителей, АН СССР, М., 1947.
2. Сборник «Абсорбционная спектроскопия», Издательство, 1964.
3. Рао Ч. Н. Р., Электронные спектры в химии, Изд. «Мир», 1964.
4. Цюрупа М. Г., Пешкова В. М., Вестн. Моск. ун-та, Серия матем., механ., astron., физика, химия, № 6, 165 (1958).
5. Пешкова В. М., Цюрупа М. Г., Вестн. Моск. ун-та, Серия матем., механ., astron., физика, химия, № 4, 215 (1959).

ГЛАВА 3

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Формы спектров поглощения

Спектр поглощения вещества в газообразном состоянии, как и эмиссионный спектр, имеет линейчатый характер. Тем не менее даже линии спектра раскаленных газов имеют некоторую «естественную ширину». Еще более заметна ширина полос спектров раскаленных сложных молекул. Однако и эти спектры близки к линейчатым.

Ширина полос резко увеличивается при переходе к конденсированному состоянию вещества вследствие сильного влияния соседних молекул кристалла или жидкости.

Промежуточный характер имеют спектры поглощения редкоземельных элементов. Известно, что в этом случае полосы поглощения обусловлены возбуждением f -электронов, которые не являются валентными. Поэтому спектр поглощения редкоземельных элементов представляет собой довольно узкие полосы, которые мало изменяются под влиянием молекул растворителя. Даже сильные комплексообразователи, как оксикислоты, комплексоны и другие, очень мало влияют на положение полос; более заметно влияние комплексообразователей на интенсивность полос редкоземельных элементов.

В подавляющем большинстве случаев различные окрашенные соединения, имеющие значение в фотометрическом анализе, характеризуются довольно широкой полосой поглощения. Спектром газообразного атома называют перечень длин волн его линий. Спектром же поглощения окрашенного соединения называют более или менее сложную кривую зависимости светопоглощения (D или ϵ) от длины волны (λ) или частоты (ν). Если в молекуле вещества имеется один хромофорный центр (или одна хромофорная система), то зависимость $D=f(\nu)$ имеет вид кривой нормального вероятностного распределения (кривая Гаусса). Эта кривая симметрична по отношению к $D_{\text{макс}}$, если на оси абсцисс нанесена частота (ν). Обычно в фотометрии на ось абсцисс наносят длину волны. В этом случае кривая несимметрична — она несколько растянута в сторону ультрафиолетовой части спектра.

Спектр поглощения выражают в виде кривой $D=f(\lambda)$, указывая толщину слоя и концентрацию истинную или нормальную (см. табл. 1 стр. 38). Если состав и состояние равновесия образования окрашенного соединения известны, тогда спектр поглощения выражают как функцию $\epsilon=f(\lambda)$.

Общий вид простого спектра поглощения показан на рис. 12. В фотометрическом анализе имеет значение ширина полосы поглощения. Очевидно, чем шире полоса, тем труднее анализировать смесь нескольких окрашенных соединений. При широких полосах поглощения реактива и его комплекса более вероятно

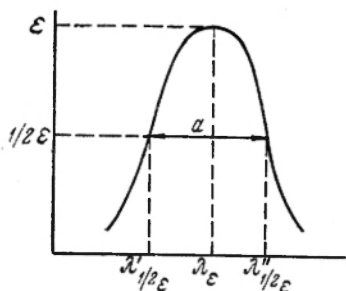


Рис. 12. Общий вид простого спектра поглощения и схема расчета полуширины полосы поглощения.

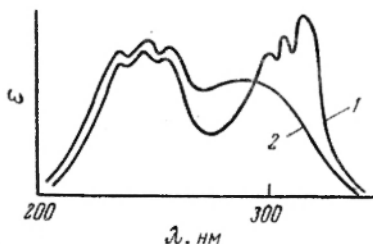
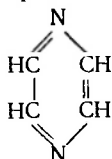


Рис. 13. Спектр поглощения пиразина в циклогексане (1) и в воде (2).

взаимное наложение этих полос, что нередко затрудняет анализ. Ширину полосы установить нельзя, так как по обе стороны от $\lambda_{\text{макс}}$ интенсивность поглощения лишь асимптотически приближается к нулю. Поэтому пользуются характеристикой полуширины полосы поглощения.

Полушириной полосы поглощения называют расстояние $\lambda''_{1/2\epsilon} - \lambda'_{1/2\epsilon} = a$ в нм, соответствующее половине максимальной оптической плотности или максимального значения ϵ (см. рис. 12). В большинстве случаев полуширина полосы поглощения простых молекул составляет 80—100 нм.

Сложные молекулы имеют нередко несколько полос поглощения; некоторые из них могут накладываться друг на друга. В качестве примера можно привести спектр пиразина (рис. 13):



На этом же рисунке показано влияние растворителя на спектр поглощения.

§ 2. Образование одного окрашенного соединения при взаимодействии бесцветных компонентов

Имеется много реакций, которые с большей или меньшей степенью приближения можно рассмотреть как систему двух неокрашенных компонентов, образующих одно окрашенное соединение. Сюда относится прежде всего образование окрашенных комплексов многих переходных элементов с бесцветным реактивом, например реакция

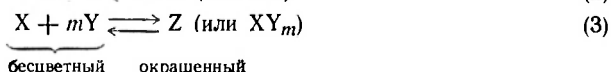
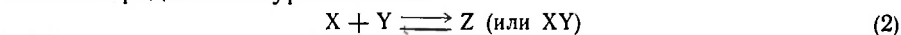


Строго говоря, ни ион висмута, ни ион иода нельзя считать «бесцветными» компонентами, так как они сильно поглощают в более глубоком ультрафиолете. Однако в ультрафиолетовой области (380 нм), а также в видимой части спектра, где интенсивно поглощает свет комплекс BiI_4^- , компоненты практически не поглощают.

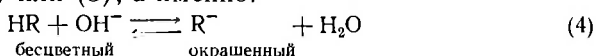
Реакции комплексообразования, в том числе и названная выше реакция (1), имеют ступенчатый характер. Однако часто удается выделить некоторую область концентрационных условий, когда можно пренебречь образованием комплексов с другим числом координированных ионов. Например, при фотометрическом определении висмута химика интересует некоторый интервал условий, при котором образуется интенсивно окрашенный анион BiI_4^- , а не слабоокрашенный катион BiI_2^+ , или черный осадок BiI_3 , или красно-бурый осадок BiOI (иодид висмута). В достаточно кислой среде, при некотором избытке иодида калия, можно выделить область, где доминирует комплекс BiI_4^- . Разумеется, это не будет полностью характеризовать равновесие комплексообразования в системе $\text{Bi}^{3+}-\text{I}^-$. Для целей фотометрического анализа важно получить достаточно надежные данные относительно оптимальной области спектра, необходимого избытка реактива, влияния посторонних ионов, а часто также установить состав и прочность интенсивно окрашенного соединения и некоторые его химические свойства.

В известной степени к условиям образования окрашенного соединения из неокрашенных приближается также образование интенсивно окрашенных соединений из слабоокрашенных компонентов. Например, интенсивно синее соединение, образовавшееся при взаимодействии иона кобальта (II) и роданид-иона в среде 50—80%-ного раствора ацетона, можно изучать спектрофотометрически вблизи 620 нм, пренебрегая собственным поглощением иона кобальта в этих условиях. Если необходимо собственную окраску компонентов можно учесть либо при расчете, либо измеряя оптическую плотность по сравнению с раствором, содержащим окрашенный компонент реакции.

Ниже рассматривается некоторый идеальный случай, который можно представить уравнением:



Кроме многочисленных случаев, аналогичных реакции (1), сюда относятся также равновесия в растворах одноцветных рН-индикаторов и подобных им органических реактивов. Так, образование окрашенного аниона фенолфталейна (или оксихинолина и т. п.) из практически бесцветной молекулы можно представить уравнением, аналогичным (2) или (3), а именно:



Спектрофотометрически реакция типа (2) характеризуется семейством симбатных, не пересекающихся кривых с максимумом при одной и той же длине волны.

Пример такого семейства кривых приведен на рис. 14. Здесь показаны спектры поглощения растворов, в которых образование окрашенного соединения (из бесцветных компонентов) произошло на 20; 40; 60; 80; 100%.

Необходимо иметь в виду, что зависимость степени образования окрашенного соединения от различных концентрационных условий обычно не выражается прямой линией, как можно было бы подумать при общем рассмотрении роста максимума кривых (см. рис. 14). Например, зависимость степени образования окрашенного соединения от рН выражается бимолекулярной кривой (большей или меньшей кривизны), так как $pH = -\lg [H^+]$. Зависимость же опти-

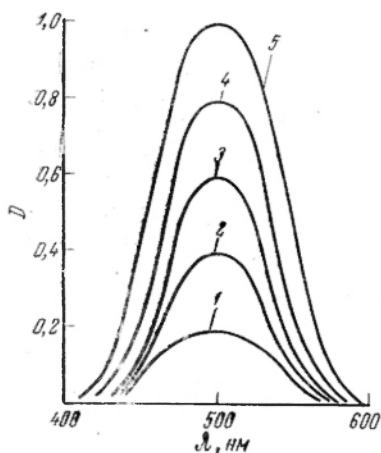


Рис. 14. Образование окрашенного соединения из бесцветных компонентов:

1 — 20%; 2 — 40%; 3 — 60%; 4 — 80%; 5 — 100%.

ческой плотности от концентрации только в случае высокопрочных комплексов выражается прямой линией (с переломом).

Понятие о высокой или низкой прочности комплекса в известной степени условно. Границу можно установить приблизительно, если известна константа диссоциации комплекса. Константа диссоциации (K) бинарного электролита связана с концентрацией (C) и степенью диссоциации (α) известным выражением:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (5)$$

Отсюда находим, что при стехиометрических отношениях компонентов, т. е. при отсутствии избытка одного из них, диссоциация наполовину ($\alpha=0,5$) будет происходить при концентрации $C_{1/2}$, равной:

$$C_{1/2} = K \frac{1-\alpha}{\alpha^2} = K \frac{0,5}{0,5^2} = 2K \quad (6)$$

Таким образом, если численное значение концентрации близко по порядку величины к значению константы диссоциации комплекса (K), то комплекс сильно диссоциирован при стехиометрическом отношении компонентов. Зависимость оптической плотности от концентрации одного из компонентов (при постоянной концентрации другого) выражается различным образом (рис. 15).

а) При условии, что $C \gg K_{\text{компл}}$ имеет место ломаная прямая 1; точка перегиба (точка a) соответствует стехиометрическому отношению компонентов, т. е. указывает состав соединения. Действительно, после того, как все взятое количество веществ X переведено в окрашенное соединение XU_n , дальнейшее прибавление компонента Y не может более усиливать светопоглощение.

При повторении опыта с растворами, разбавленными, например, в 2—4 раза, точка пересечения отвечает той же координате a на оси абсцисс.

б) При условии $C \sim K_{\text{компл}}$ зависимость выражается кривой типа 2. При избытке любого из компонентов зависимость прямолинейна, а вблизи стехиометрических отношений имеет место заметная диссоциация. Экстраполяцией прямолинейных участков можно найти точку пересечения x , которая с некоторой степенью надежности указывает на состав окрашенного соединения.

Серьезным критерием правильности вывода о составе комплекса является влияние разбавления исследуемого раствора на положение точки пересечения, которая при увеличении разбавления устанавливается все менее надежно. Вследствие диссоциации зависимость степени образования окрашенного соединения от концентрации одного из компонентов приближается к кривой типа 3 без прямолинейного горизонтального участка даже при избытке одного из компонентов. Кривая типа 4 может наблюдаться, когда при недостаточной концентрации одного из компонентов данное окрашенное соединение вообще не образуется (левая нижняя часть кривой 4). Кривая 5 характерна для ступенчатого образования нескольких комплексов.

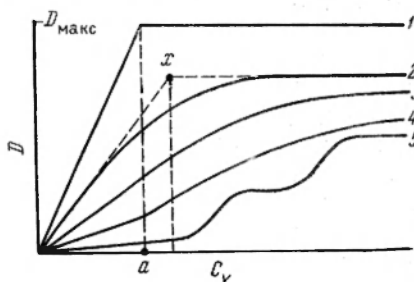


Рис. 15. Оптическая плотность серии растворов с постоянной концентрацией раствора X и переменной концентрацией раствора Y .

§ 3. Расчет молярного коэффициента светопоглощения

Кривые типа 1 и 2 (см. рис. 15) применяются для прямого расчета молярного коэффициента светопоглощения окрашенного соединения. Если при всех концентрациях C_Y максимум и форма спектра поглощения остаются постоянными (см. рис. 14), это означает, что в системе из двух бесцветных компонентов образуется только одно окрашенное соединение*. Иногда в растворах, соответствующих наклонной части кривой 1 или 2 (см. рис. 15), опыт показывает некоторое различие цвета, т. е. различие формы или положения максимума спектра поглощения на соответствующей кривой. Это связано с образованием промежуточных соединений другого состава при недостаточном количестве компонента Y. Для спектрофотометрического анализа обычно главный интерес представляет наиболее интенсивно окрашенное соединение, образующееся при достаточном избытке реактива Y (при прочих равных условиях — pH, состав растворителя, солевой состав и др.).

Во всех рассмотренных условиях горизонтальный участок ломаной линии 1 (см. рис. 15) отвечает полному связыванию компонента X в окрашенных соединениях XY (или XY_n).

Концентрация C_X компонента X известна из условий опыта. Поэтому, принимая во внимание экспериментально найденное максимальное значение оптической плотности $D_{\text{макс}}$, рассчитывают:

$$\epsilon_{XY} = \frac{D_{\text{макс}}}{C_X b} \quad (7)$$

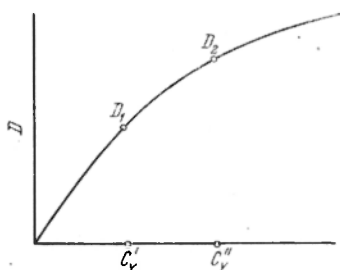
Несколько менее надежен вывод о полном связывании компонента X в комплексе XY. Иногда зависимость D от переменной концентрации реактива Y (при постоянной концентрации X) имеет вид кривой 3 или 4 (см. рис. 15); в этом случае, очевидно, нельзя рассчитывать ϵ_{XY} исходя из максимального значения D , достигнутого в некоторых условиях эксперимента. В действительности ни при каком избытке Y не удается полностью связать X в окрашенный комплекс. Иногда удается вместо кривой типа 3 получить зависимость типа 2 или даже 1, если применить неводный растворитель. Однако при этом также возможно образование других соединений.

Значение ϵ можно рассчитать из кривой типа 3, если известно уравнение реакции. В наиболее простых случаях состав таких непрочных комплексов отвечает отношению компонентов $[X]:[Y]=1:1$. Обозначим общую и постоянную концентрацию X че-

* В принципе возможно, конечно, образование соединений разного состава и строения, но с одинаковым спектром. Однако такие случаи очень редки, и, очевидно, спектрофотометрия не может использоваться для изучения подобных систем.

рез C_X ; концентрации Y в точках, соответствующих оптическим плотностям D_1 и D_2 (рис. 16), обозначим через C'_Y и C''_Y . Если образуется только одно соединение Z (или XY), то его концентрации C'_Z и C''_Z должны быть пропорциональны отношению соответ-

Рис. 16. Схема расчета концентрации окрашенного комплекса при отсутствии горизонтального участка на кривой $D=f(C_Y)$.



ствующих оптических плотностей; обозначим это отношение через p :

$$C'_Z : C''_Z = D_2 : D_1 = p \quad (8)$$

По закону действия масс должно быть:

$$K_{\text{компл}} = \frac{(C_X - C'_Z) C'_Y}{C'_Z} = \frac{(C_X - C''_Z) C''_Y}{C''_Z} = \frac{(C_X - pC'_Z) C''_Y}{pC'_Z} \quad (9)$$

Уравнение (9) можно решить по отношению к C'_Z :

$$C'_Z = \frac{C_X (C''_Y - pC'_Y)}{p(C''_Y - C'_Y)} \quad (10)$$

Значение C_X известно из условия опыта, также как и значения C'_Y и C''_Y ; величину $p = D_2 : D_1$ находят экспериментально. Таким образом может быть рассчитана концентрация окрашенного компонента C'_Z , а отсюда и молярный коэффициент светопоглощения:

$$\epsilon_Z = \frac{C'_Z}{D_1 b} \quad (11)$$

где b — толщина слоя.

Если состав комплекса XY_n , т. е. $[X] : [Y] = 1 : n$, тогда формула (10) несколько усложняется и приобретает следующий вид:

$$C'_Z = \frac{C_X [(C''_Y)^n - p(C'_Y)^n]}{p[(C''_Y)^n - (C'_Y)^n]} \quad (12)$$

§ 4. Определение состава и прочности окрашенного комплекса

На основании спектрофотометрических данных можно часто установить состав (соотношение компонентов) комплекса, а также его прочность, выражаемую константой диссоциации. Эти вопросы рассматриваются лишь схематически, так как имеются спе-

циальные монографии [1—4]. Здесь рассмотрены положения, пригодные для наиболее простых случаев, когда компоненты бесцветны и лишь продукт реакции окрашен.

Из сказанного выше относительно рис. 15 можно сделать следующие выводы. Если зависимость $D=f(C_Y)$ выражается двумя пересекающимися прямыми (кривая 1, см. рис. 15), то из этих данных можно определить состав, — точнее, стехиометрическое соотношение компонентов. Однако при зависимости $D=f(C_Y)$ невозможно сколько-нибудь надежно рассчитать константу диссоциации: в случае высокопрочного комплекса ни в одной из точек не имеет место заметная диссоциация, измеряемая по оптическим данным. Для определения константы диссоциации необходимо создать условия, при которых в состоянии равновесия остаются надежно измеримые количества X и Y в том или ином виде, т. е. зависимость выражается кривой типа 2 (см. рис. 15). Для этой цели пользуются различными приемами, например следующими: а) сильно разбавляют растворы X и Y; для более точного измерения D одновременно увеличивают толщину слоя; б) берут подкисленные растворы — если Y является анионом слабой кислоты. В кислых растворах образование комплекса XU_n затрудняется, что создает зависимость, выражаемую кривой типа 2 (см. рис. 15). Для расчета константы необходимо (как и в других методах) знать константы кислотной диссоциации кислоты H_mY .

Иногда вместо зависимости типа 1 (см. рис. 15) наблюдается зависимость типа 1, а или 1, в (рис. 17). Если прямолинейность отдельных участков строго доказана, то зависимости типа 1, а или 1, в указывают на ступенчатое образование двух прочных комплексов разного состава. Как правило, для прочных комплексов, соответствующих отдельным прямолинейным участкам, наблюдаются также различные спектры поглощения.

В то же время необходимо иметь в виду, что в литературе имеется ряд ошибочных утверждений о ступенчатом образовании в одной си-

стеме нескольких комплексов; эти ошибки обусловлены тем, что кривая 1, а (см. рис. 17) похожа на кривую 2 или 3 (см. рис. 15) и кривая 1, в (см. рис. 17) похожа на кривую 4 (см. рис. 15).

Главными критериями отличия двух таких случаев могут быть следующие: а) при комплексах высокой прочности точки пересечения a и a' или b и b' (см. рис. 17) отвечают простым стехиометрическим отношениям $C_X:C_Y$, а также вероятному составу окрашенного соединения; б) серию растворов разбавляют, например, вдвое и определяют оптическую плотность при толщине слоя вдвое большей. В случае прочных соединений (кривые типа 1, 1, а

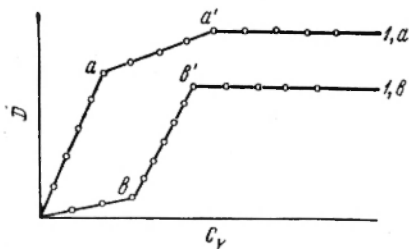


Рис. 17. Образование нескольких прочных окрашенных комплексов соединений.

или $1, \sigma$) (см. рис. 17) все значения D точно повторяются. В случае же малопрочных соединений (кривые типа 2—4, см. рис. 15) получаются более низкие значения оптической плотности, особенно в области простых стехиометрических отношений $[X]:[Y]$, т. е. при малом избытке каждого из компонентов.

Кривые типа 2—4 (см. рис. 15), как ясно из всего сказанного выше, мало надежны для определения состава окрашенного соединения. Зато они более пригодны для определения степени или константы диссоциации окрашенного комплекса.

Между значением оптической плотности, соответствующим точке пересечения пунктирных прямых, и экспериментальным значением оптической плотности при той же концентрации реактива имеется разница. Эта разница, очевидно, отвечает степени диссоциации окрашенного комплекса. Если принять теперь во внимание известные из опыта общие концентрации C_X и C_Y , можно рассчитать константу диссоциации данного комплекса по обычному уравнению.

В случае зависимости $\epsilon_{XY} = f(C_X)$ (кривая типа 3, см. рис. 15) расчет константы (и состава) еще более затруднителен и менее надежен. В общем для расчета концентрации комплекса можно пользоваться уравнением (10) или (12). Далее, имея в виду известные из опыта концентрации X и Y , можно по обычной формуле рассчитать константу диссоциации.

Для определения состава, а иногда также степени и константы диссоциации окрашенных комплексов широко применяется метод изомолярных серий. Подробнее он описан в специальных монографиях [1—4]. Здесь достаточно ограничиться рассмотрением связи между диаграммой оптической плотности изомолярной серии и различными типами кривых (см. рис. 15).

Изомолярную серию готовят следующим образом. Берут растворы X и Y одинаковой молярной концентрации и смешивают в различных отношениях, но так, что сумма объемов остается постоянной. Так, например, берут 1 мл раствора X и 9 мл раствора Y ; далее 2 мл раствора X и 8 мл раствора Y и т. д. Затем измеряют оптическую плотность серии растворов при некоторой длине волны, выбранной на основании предварительного изучения спектров поглощения этих растворов. Для систем, где окрашенный компонент образуется при реакции двух бесцветных компонентов, оптическую плотность измеряют при длине волны, отвечающей максимуму спектра поглощения (см. рис. 14).

Таким образом, главное отличие серий с постоянной концентрацией одного компонента и переменной другого от изомолярной серии заключается в следующем: изомолярная серия характеризует систему в некотором узком интервале концентраций компонентов (или рН раствора и т. п.); серии же первого типа (см. рис. 15 и 17) позволяют изменять концентрацию C_Y (обычно реактива или водородных ионов) на много порядков величины. Поэтому в общем серия первого типа шире и полнее характеризует систему,

хотя вывод о составе отдельных комплексов здесь более затруднителен.

На рис. 18 показано несколько типичных форм кривых оптической плотности изомолярной серии. В общем виде связь этих кривых с кривыми, приведенными на рис. 15, выражается следующим образом.

Если зависимость $D=f(C_Y)$ выражается кривой 1 (см. рис. 15), то для изомолярной серии соответствующие кривые имеют вид *a* или *б* (рис. 18). Максимум изомолярной серии отвечает на оси абсцисс стехиометрическому отношению компонентов, образующих окрашенное соединение.

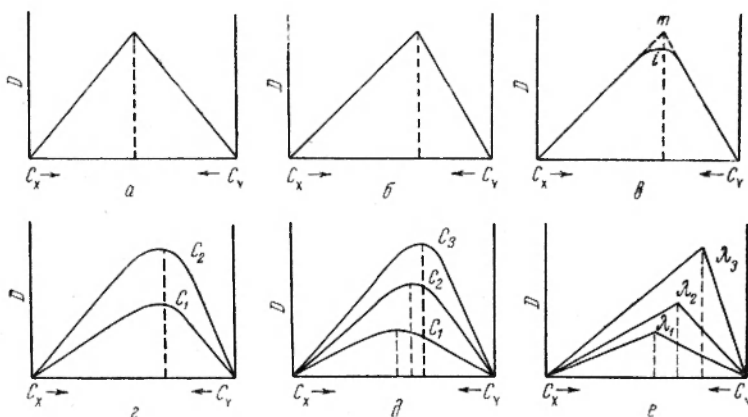


Рис. 18. Типы кривых оптической плотности изомолярных серий.

В случае, если зависимость $D=f(C_Y)$ при $C_X=\text{const}$ выражается кривой 2 (см. рис. 15), получаются изомолярные серии с размытым максимумом. Пример такой серии показан на рис. 18, в, г, д. Аналогичный вид имеют кривые изомолярных серий и в том случае, если зависимость $D=f(C_Y)$ выражается кривой 3 (см. рис. 15).

Состав соединения отвечает положению максимума кривой на оси абсцисс. Продолжив прямолинейные участки кривой (см. рис. 18), можно получить точку *m* и рассчитать по ней оптическую плотность, которую имел бы раствор соединения, если бы последнее не диссоциировало. Из разницы координат точек *m* и *i* можно рассчитать степень диссоциации, а учитывая общую концентрацию, также и константу диссоциации комплекса.

При изменении общей концентрации растворов (C_1, C_2) изомолярной серии могут наблюдаться два случая: а) если в данном интервале концентрации (или рН и т. п.) образуется комплекс одного состава, то максимумы кривых, соответствующих таким изомолярным сериям, имеют разную высоту, но одинаковое положение.

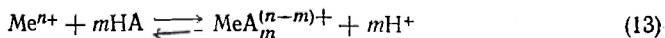
ние относительно оси абсцисс (см. рис. 18, *з*). Если же при разбавлении изменяется состав окрашенного комплекса, тогда при разных общих концентрациях (C_1 ; C_2 ; C_3) изменяется не только высота, но и положение максимума (см. рис. 18, *д*).

Иногда в системе образуется несколько прочных комплексов разного состава, которые обычно отличаются друг от друга не только по интенсивности окраски, но и по цвету, т. е. по длине волны максимума в спектре поглощения. В этом случае одна и та же изомолярная серия растворов показывает различные максимумы в зависимости от того, при какой длине волны (λ) измеряется оптическая плотность (рис. 18, *е*). Аналогичный вид имеют кривые оптической плотности изомолярных серий, если состав комплекса изменяется в зависимости от pH. Как правило, разные комплексы имеют не только разные оптимальные pH образования, но и различные значения $\lambda_{\text{макс}}$.

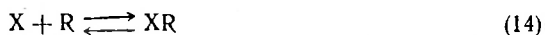
В большинстве случаев, даже в простой системе из двух бесцветных компонентов образуется несколько окрашенных соединений. Эти соединения отличаются соотношением компонентов или различным состоянием их, например X^{n+} , $\text{ХОH}^{(n-1)+}$, $\text{ХО}^{(n-2)+}$ или H_nY , H_{n-1}Y^- , $\text{H}_{n-2}\text{Y}^{2-}$ Поэтому полное изучение соединений, образующихся в двухкомпонентной системе неокрашенных компонентов, требует внимательного сочетания изучения спектров поглощения и зависимости оптической плотности от концентрационных условий.

§ 5. Системы с двумя окрашенными компонентами

В фотометрическом анализе наиболее чувствительные методы основаны на реакции между катионами металлов и окрашенными органическими реактивами с образованием комплексов, которые интенсивно поглощают свет в другой области спектра, по сравнению с реактивом. Сюда относятся реакции с такими металлохромными индикаторами*, как дифенилтиокарбазон, ализарин, алюминон, пирокатехиновый фиолетовый и много других. Ниже рассматриваются спектрофотометрические характеристики именно таких реакций; чаще всего их можно выразить схематически одним из следующих уравнений:



или



При этом в растворе находится в равновесии два окрашенных компонента: реактив HA (или R) и комплекс $\text{MeA}_m^{(n-m)+}$ (или XR).

* Органические красители, обладающие свойствами кислотно-основных индикаторов и в то же время образующие с металлами окрашенные внутрикомплексные соединения.

Аналогичные зависимости наблюдаются также для двухцветных рН-индикаторов

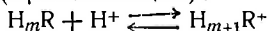


Здесь анион R^- окрашен иначе, чем молекула HR . Металлохромные индикаторы в большинстве случаев являются в то же время и рН-индикаторам; при этом довольно часто спектр аниона R^- похож на спектр комплекса $\text{MeR}_{n-m}^{(n-m)+}$. При изучении и применении любой металлохромной реакции необходимо знать кислотно-основные свойства реактива, т. е. его константу равновесия [см. уравнение (15)].

Аналогично влияние рН на свойства систем при образовании окрашенных комплексов окрашенного катиона с бесцветным реактивом, например реакция ионов меди с аммиаком.

Спектрофотометрические характеристики реакций (13)—(14) металлохромных индикаторов, как правило, не могут быть даны на основании более простых систем, которые рассматривались в предыдущих параграфах. Подобное упрощение возможно только в том случае, если реактив берется в очень большом избытке. Тогда изменением его концентрации можно пренебречь, а наложение собственной окраски реактива можно элиминировать, например, пропуская контрольный световой поток через раствор свободного реактива той же концентрации. Однако очевидно, что при любом методе измерения большой избыток окрашенного реактива вносит серьезные трудности. Поэтому обычно применяют необходимый, но небольшой избыток окрашенного реактива. В результате окраска растворов с переменным количеством определяемого металла изменяется в зависимости не только от концентрации образующегося комплекса, но и от концентрации избытка свободного реактива. Еще в большей мере это характерно для системы рН-индикаторов (15).

Спектрофотометрические характеристики рассматриваемых систем нередко еще более сложны. Это обусловлено прежде всего теми же особенностями комплексообразования, о которых говорилось в предыдущем параграфе. Так, металлохромные индикаторы часто являются многоосновными кислотами. Кроме равновесия с «собственными» водородными ионами для многих слабых кислот в настоящее время известны реакции присоединения дополнительных водородных ионов (протонизация):



Поэтому иногда довольно трудно решить, какая именно форма металлохромного индикатора (H_{m+1}R^+ ; H_mR ; H_{m-1}R^-) входит в состав комплекса. Далее, очень часто реакции комплексообразования идут ступенчато, т. е. с образованием промежуточных комплексов в зависимости от концентрации. Наконец, ионы высоковалентных металлов могут входить в комплекс в различных формах, например Ti^{4+} ; $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$; TiO^{2+} ... и т. п. Свойства систем усложняются иногда также вследствие малой растворимости некоторых комплек-

сов (иногда также и реактивов). Известно, что концентрация вещества в растворе в присутствии твердой фазы есть величина постоянная; поэтому выражение константы диссоциации должно быть заменено в подобных случаях выражением произведения растворимости. В то же время оптическая плотность зависит от количества окрашенной твердой фазы во взвеси.

В ряде случаев образуются полимерные окрашенные формы, когда молекула полидентатного реактива взаимодействует с одного конца с одним атомом металла, а с другого со вторым атомом металла, образуя полимерные цепи ($HR-Me-R-Me-R-\dots$).

Подобные сложные системы в данной книге не описываются.

Ниже рассматриваются спектры поглощения главным образом металлохромных систем типа (13) или (14). В них имеется два окрашенных компонента: чаще всего это менее интенсивно окрашенный реактив и более интенсивно окрашенный комплекс. Для большинства реактивов, кроме того, характерно, что полоса поглощения комплекса (а также аниона) сдвинута в длинноволновую сторону по сравнению со спектром поглощения молекулярной формы реактива.

§ 6. Сложение спектров поглощения двух равновесных форм и изобестическая точка

Наиболее простым является случай, когда полосы поглощения отдельных компонентов расположены достаточно далеко друг от друга. Если расстояние между положениями максимумов больше, чем сумма значений полуширины обоих спектров поглощения, то полосы мало перекрываются. При сдвиге равновесия, т. е. при переходе одной формы окрашенного компонента в другую, максимум одной полосы соответственно понижается, а второй пропорционально повышает-ся.

В качестве примера на рис. 19 показан спектр поглощения системы с двумя окрашенными компонентами, причем положения максимумов отличаются на 100 нм. Компонент I имеет

$\lambda_{\text{макс}}^I = 500 \text{ нм}$, а компонент II имеет $\lambda_{\text{макс}}^{II} = 600 \text{ нм}$.

В системе спектров равновесных систем, если только эти спектры хотя бы немного перекрывают друг друга, имеется точка пересе-

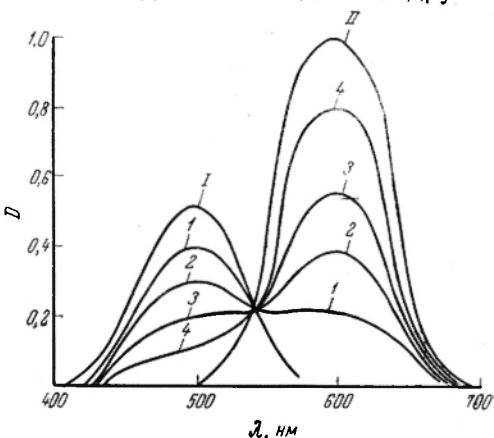


Рис. 19. Спектры поглощения системы двух окрашенных компонентов, находящихся в равновесии I и II при их соотношении:

1—8:2; 2—6:4; 3—4:6; 4—2:8.

чения. Эта точка пересечения означает, что при некоторой длине волны оба компонента имеют одинаковый молярный коэффициент поглощения. Отсюда следует важный вывод: как бы не изменялось соотношение между компонентами, при этой длине волны поглощение всегда будет оставаться одинаковым, если только сумма концентраций обоих компонентов постоянна.

Точка пересечения спектров поглощения двух равновесных компонентов называется *изобестической* (точкой одинаковой оптической плотности). В соответствии со сказанным выше, все спектры поглощения смеси равновесных компонентов *I* и *II* будет пересекаться в этой изобестической точке. Действительно, по закону Бугера—Ламберта—Бэра для двухкомпонентных смесей при постоянной толщине кюветы можно написать:

$$D = \varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 \quad (16)$$

В точке пересечения двух спектров поглощения, очевидно, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Отсюда следует:

$$D_{\text{изобест}} = \varepsilon_{\text{изобест}} (C_1 + C_2) = \text{const} \quad (17)$$

Следовательно, при любом смещении равновесия между двумя компонентами значение $D_{\text{изобест}}$ будет постоянным. Если наблюдается нарушение названного положения, это означает различную степень полимеризации или изменение молекулярного состояния компонентов либо существование некоторых промежуточных форм, иначе говоря, — отсутствие прямого равновесия между компонентами.

Понятие об изобестической точке известно давно и наличие изобестической точки нередко используется как доказательство того, что компонент *I* находится в равновесии с компонентом *II*. С другой стороны, из данных о светопоглощении при изобестической точке нельзя сделать никаких выводов относительно того или другого состояния равновесия. В изобестической точке способность поглощать свет у обоих компонентов одинакова, поэтому любой сдвиг равновесия сказывается на поглощении при всех других длинах волн, но не в изобестической точке.

В литературе иногда встречается крайне неудачный термин: «метод изобестических точек» в смысле «метод изучения равновесия».

Термин был введен Асмусом [5] для характеристики некоторых особенностей изомолярных серий растворов, представляющих собой смесь окрашенного реактива (R) с катионом металла (Me) в различных соотношениях. При взаимодействии этих компонентов образуется прочный окрашенный комплекс. Из физического смысла расчетов и выводов Асмуса очевидно следующее. В той части растворов изомолярной серии, где имеется избыток иона металла, весь реактив связан с металлом, так как комплекс по условию высокопрочен и постоянной является сумма ($C_{\text{Me}} + C_{\text{MeR}}$). Следовательно, в этой части раствора по существу нет ощутимого прибором равновесия, так как практически имеется только форма MeR, концентрация которой растет по мере увеличения общего содержания реактива R. Иначе говоря, в этой части изомолярной серии имеется только «одноцветная» система. Поэтому естественно, что в спектре этих растворов нет изобестической точки и наблюдается лишь симбатный рост светопогло-

щения — аналогично показанному на рис. 14 (см. стр. 46). В другой части изомолярной серии появляется избыток реактива; в то же время имеется окрашенный комплекс (хотя его концентрация постепенно становится относительно меньшей). Таким образом, возникает «двухцветная» система, а так как сумма концентраций обоих компонентов ($C_{\text{H}^+} + C_{\text{MeR}}$) постоянна, то в этой половине изомолярной серии возникает изобестическая точка. Следовательно, о составе соединения судят по светопоглощению при длине волны, которая отвечает изобестической точке части серии*.

С практической стороны этот прием не представляет интереса, так как совершенно естественно, что изменения D здесь значительно слабее, чем в области каждого из максимумов (R и MeR). Кроме того, вместо обычной формы с максимумом изомолярной серии диаграмма получается в виде кривой (или прямой), переходящей в горизонтальный участок. Кроме того и сам термин «метод изобестических точек» не имеет физического смысла.

Исследование изобестической точки в изомолярной серии растворов является частным случаем. Более широкое значение имеет изучение спектров поглощения и наблюдение за изобестической точкой при различных исследованиях равновесий, в особенности для рН-индикаторов, а также условий образования окрашенных комплексов при изменении рН. В этих случаях общая концентрация каждого компонента (например, HR и Me) остается постоянной во всей серии. В некотором интервале изменение рН не влияет на спектр поглощения. При дальнейшем изменении рН, например повышении его, начинает снижаться поглощение в области HR -формы реактива (или индикатора). При этом обязательно растет поглощение в другой области спектра, отвечающей продукту реакции (R^- -форме индикатора или комплексу MeR). Когда равновесие полностью смещается в сторону образования окрашенного продукта реакции, дальнейшее повышение рН более не влияет на спектр поглощения.

Изобестическая точка в подобном случае является указанием на то, что исходный компонент непосредственно, т. е. без образования каких-либо промежуточных соединений, переходит в продукт реакции.

Следует отметить, что равновесие между исходным и конечным продуктом может иметь место, несмотря на отсутствие изобестической точки. Например, если спектр поглощения продукта реакции перекрывает при всех длинах волн спектр поглощения исходных компонентов, тогда нет точки пересечения этих спектров и не может быть изобестической точки.

В некоторых случаях фотометрического анализа целесообразно измерять оптическую плотность в изобестической точке. Например, если определяемый компонент может образовать несколько соединений разного состава и цвета — в зависимости от рН, concentra-

* Сложная математическая обработка, которую предложил Асмус, не опровергает прежних положений об изобестической точке. Как очевидно из сказанного выше, в определяемой части изучаемой системы нет (и не может быть) изобестической точки. О составе комплекса Асмус по существу судит по факту появления изобестической точки в некоторой части изомолярной серии.

Оптическая плотность смесей компонентов I и II, находящихся в равновесии

| Длина волны λ_m | Содержание компонентов I и II, % | | | | | | | | | | Соотношение компонентов I и II | | | |
|-------------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 8 : 2 кривая I* | 6 : 4 кривая 2* | 4 : 6 кривая 3* | 2 : 8 кривая 4* |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| 425 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | | | | | | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| 450 | 0,20 | 0,16 | 0,12 | 0,08 | 0,04 | | | | | | 0,16 | 0,12 | 0,08 | 0,04 |
| 475 | 0,44 | 0,35 | 0,26 | 0,18 | 0,09 | | | | | | 0,35 | 0,26 | 0,18 | 0,09 |
| 500 | 0,50 | 0,40 | 0,30 | 0,20 | 0,10 | | | | | | 0,40 | 0,30 | 0,20 | 0,10 |
| 525 | 0,44 | 0,35 | 0,26 | 0,18 | 0,09 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,36 | 0,28 | 0,21 | 0,13 |
| 550 | 0,20 | 0,16 | 0,12 | 0,08 | 0,04 | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,16 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| 575 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,18 | 0,36 | 0,54 | 0,72 | 0,90 | 0,22 | 0,39 | 0,56 | 0,73 |
| 600 | | | | | | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,80 | 1,0 | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,80 |
| 625 | | | | | | 0,18 | 0,36 | 0,54 | 0,72 | 0,90 | 0,18 | 0,36 | 0,54 | 0,72 |
| 650 | | | | | | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,16 | 0,20 | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,16 |
| 675 | | | | | | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,05 |

* Кривые указаны в соответствии с рис. 19.

ции реактива и т. п., то иногда небольшие колебания концентрационных условий (или температуры и т. п.) приводят к изменению светопоглощения при $\lambda_{\text{макс}}$. Однако на оптическую плотность раствора при длине волны изобестической точки двух равновесных форм окрашенного компонента такие колебания не влияют.

Спектры смесей компонентов *I* и *II* при различных соотношениях вычисляют простым суммированием оптической плотности этих компонентов, с учетом их относительного содержания. На рис. 19 показаны спектры поглощения отдельных компонентов *I* и *II* и их смесей в отношении 8:2; 6:4; 4:6; 2:8, т. е. сдвиг равновесия на 20, 40, 60 и 80%. В качестве примера в табл. 2 приведены соответствующие численные значения оптической плотности для различного содержания каждого из компонентов и для их смесей.

В табл. 2 указаны значения оптической плотности соответствующие кривой *I* (см. рис. 19) для разных длин волн, т. е. спектр поглощения компонента *I* (100%). В столбцах 3—6 приведены рассчитанные величины оптической плотности для 80, 60, 40 и 20%-ной исходной концентрации того же компонента *I* (без учета оптической плотности компонента *II*).

В столбцах 7—11 приведены (в обратном порядке) аналогичные данные для компонента *II*. Наконец, в столбцах 12—15 указаны результаты сложения численных значений оптической плотности для соответствующих соотношений компонентов *I* и *II*, находящихся в равновесии. По этим аддитивным значениям построены кривые рис. 19.

При длине волны 550 нм (см. табл. 2) сложение аддитивных величин отдельных компонентов дает постоянные значения оптической плотности. Изобестическая точка ясно видна также на рис. 19.

Табл. 2 и рис. 19 представляют собой примеры расчетов при решении вопроса о наличии (или отсутствии) непосредственного равновесия двух форм вещества.

На кривых, приведенных на рис. 19, почти при всех соотношениях компонентов *I* и *II* виден максимум, отвечающий более интенсивно окрашенному компоненту *III*. Максимум слабее окрашенного компонента *I* становится почти незаметным и слегка сдвигается уже при содержании его 40% и менее.

Искажение формы кривых при сложении спектров двух равновесных форм становится еще более заметным, если максимумы обеих полос сближаются. В качестве примера на рис. 20 (*a* и *б*) показаны спектры смесей компонентов *I* и *III* и *I* и *IV*, находящихся в равновесии. При этом полуширина спектра компонента *I* оставлена такой же, как на рис. 19.

В табл. 3 приведены значения оптической плотности при различных длинах волн; расчеты велись аналогично тому, как это сделано выше в табл. 2.

При переходе одной формы в другую с близким положением $\lambda_{\text{макс}}$ (см. рис. 20, *б*) соответствующие кривые имеют несимметричный характер с одним максимумом, постепенно сдвигающимся в

Оптическая плотность смесей компонентов I и III и I и IV, находящихся в равновесии

($\lambda_{\text{макс}}^{I,III} = 575 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{макс}}^{IV} = 550 \text{ нм}$)

| Длина волн нм | Соотношения компонентов | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | I : III | | | | I : IV | | | |
| | 8 : 2 | 6 : 4 | 4 : 6 | 2 : 8 | 8 : 2 | 6 : 4 | 4 : 6 | 2 : 8 |
| 425 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| 450 | 0,16 | 0,12 | 0,08 | 0,04 | 0,16 | 0,12 | 0,08 | 0,09 |
| 475 | 0,35 | 0,26 | 0,18 | 0,09 | 0,36 | 0,28 | 0,21 | 0,13 |
| 500 | 0,41 | 0,32 | 0,23 | 0,14 | 0,44 | 0,38 | 0,32 | 0,26 |
| 525 | 0,39 | 0,34 | 0,30 | 0,25 | 0,58 | 0,62 | 0,72 | 0,81 |
| 550 | 0,34 | 0,48 | 0,62 | 0,76 | 0,36 | 0,42 | 0,66 | 0,84 |
| 575 | 0,24 | 0,43 | 0,62 | 0,81 | 0,22 | 0,39 | 0,56 | 0,73 |
| 600 | 0,18 | 0,36 | 0,56 | 0,72 | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,16 |
| 625 | 0,04 | 0,08 | 0,12 | 0,16 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 |
| 650 | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,04 | | | | |

сторону $\lambda_{\text{макс}}$ той формы, которая становится преобладающей в определенных условиях.

Из кривых, приведенных на рис. 20, следует еще один вывод, важный для выбора оптимальной длины волны при спектrophото-

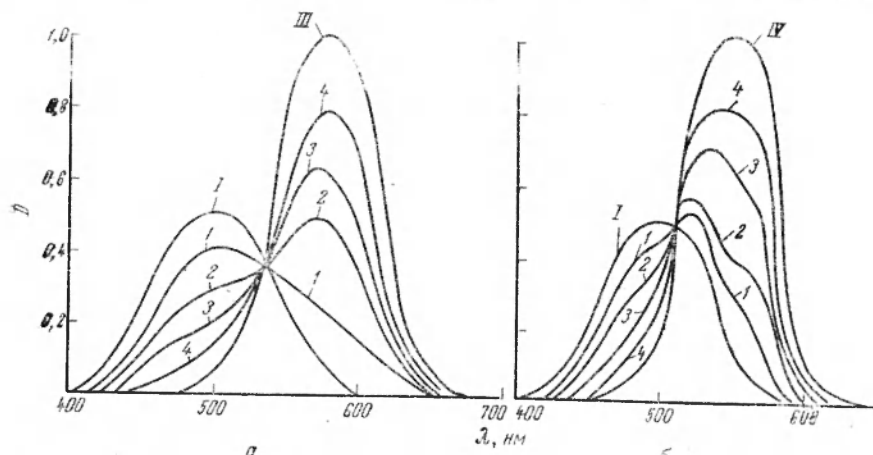


Рис. 20. Спектры поглощения смесей равновесных форм I и III (а) и I и IV (б) при их соотношении:

1—8 : 2; 2—6 : 4; 3—4 : 6; 4—2 : 8.

метрических исследованиях. Иногда принимают, что пропорциональность между концентрацией данной формы комплекса и значением D имеется только в точках $\lambda_{\text{макс}}$ этой формы комплекса,

либо в местах «ложных» максимумов, положение которых постепенно смещается, как это показано на рис. 20, б. Однако из рассмотренных выше рисунков и особенно из таблицы следует, что прямая пропорциональность между концентрацией данной формы и оптической плотностью наблюдается только при тех длинах волн, где не накладывается в заметной степени поглощение другой равновесной формы.

Так, по данным табл. 2 (столбцы 12—15) видно, что при $\lambda_{\text{макс}}^I = 500 \text{ нм}$ наблюдается прямая пропорциональность между D и C_I ; при этом практически не накладывается поглощение формы II. Пропорциональность между D и C_I наблюдается также при $\lambda < 500 \text{ нм}$, так как здесь наложение поглощения формы II еще меньше. Измерения при $\lambda < 500 \text{ нм}$, разумеется, менее точны и надежны, чем в области $\lambda_{\text{макс}} = 500 \text{ нм}$. Из данных тех же последних столбцов табл. 2 следует, что для формы II прямая пропорциональность между D и C_{II} наблюдается при $\lambda_{\text{макс}}^{II} = 600 \text{ нм}$ и при более длинных волнах; здесь не накладывается поглощение формы I. При промежуточных длинах волн (525, 550 и 575 нм) нет прямой пропорциональности между D и концентрацией той или другой формы.

В тех случаях, когда полосы сильнее перекрываются, области прямой пропорциональности еще более смещаются, причем смещение направлено в менее благоприятные области, с меньшей интенсивностью поглощения. Так, в смеси форм I и III прямая пропорциональность отсутствует для формы I при $\lambda_{\text{макс}} = 500 \text{ нм}$ (см. табл. 3) и наблюдается только при меньших длинах волн. Даже для более интенсивно окрашенной формы III при $\lambda_{\text{макс}} = 575 \text{ нм}$ прямая пропорциональность между D и C_{III} отсутствует. Еще в большей степени возрастают трудности при исследовании смеси форм I и IV, максимумы которых еще более близки.

§ 7. Критерии оценки окрашенных реактивов

Рассмотренные выше зависимости позволяют сделать важные выводы для выбора реактивов в фотометрическом анализе. Из сравнения всех данных видно, что одним из важнейших критериев оценки окрашенного органического реактива является возможно большее расстояние между максимумами полос поглощения реактива $\lambda_{\text{нр}}$ и его комплекса с металлом $\lambda_{\text{мер}}$. Если это расстояние ($\Delta\lambda$) больше, чем сумма половины численных значений полуширины обеих полос, тогда (см. рис. 19 и табл. 2) оптическая плотность в оптимальных условиях при $\lambda_{\text{к}} = \lambda_{\text{мер}}$ будет прямо пропорциональна концентрации комплекса*. Калибровочный график будет выражаться прямой линией. Измерения можно вести при длине волны, отвечающей максимуму, т. е. при условии, когда достигается наибольшая чувствительность.

* $\lambda_{\text{к}}$ обозначают длину волны, при которой получают данные для калибровочного графика.

Если же полосы поглощения реактива и комплекса значительно перекрываются (см. рис. 20, *a* и *б* или табл. 3), тогда при $\lambda_k = \lambda_{MeR}$ изменение оптической плотности будет отставать от изменения концентрации. Калибровочный график будет выражаться кривой линией с постепенным уменьшением наклона, т. е. с уменьшением чувствительности и надежности определения по мере роста концентрации. Иногда предлагаются прямолинейные графики при длинах волн, лежащих в стороне от максимума спектра комплекса λ_{MeR} ; однако они отвечают более слабому светопоглощению. В этом случае, очевидно, прямолинейный график несколько улучшает точность (надежность) определения, но уменьшает чувствительность как для больших, так и для малых концентраций определяемого металла.

Иногда по крайней мере один из компонентов равновесия имеет несимметричную полосу поглощения, в некоторых случаях состоящую из нескольких полос. Тем не менее общие зависимости аналогичны рассмотренным выше.

Методы определения состава и прочности комплексов в «двухцветных» системах здесь не рассматриваются. В принципе они аналогичны тем методам, которые кратко рассмотрены выше (см. гл. 3 § 4) для одноцветных систем. Разница заключается в том, что при двухцветных системах в качестве свойства системы изучают не абсолютную оптическую плотность, а отклонение от аддитивности. Для этой цели из величины экспериментально найденной оптической плотности вычитают каждый раз значения оптической плотности, соответствующие количеству несвязанного реактива. Иногда эту операцию выполняют с помощью спектрофотометра, используя в качестве раствора сравнения раствор реактива той же концентрации. Однако результаты получаются не вполне точными, так как часть реактива в испытуемом растворе вступает в реакцию с металлом. Более точные результаты можно получить расчетным путем. Эти расчеты выполняются различными методами, в том числе и методами последовательных приближений.

Для общей теории фотометрических методов анализа важно подчеркнуть следующее. Окрашенные органические реактивы, для которых λ_{MeR} близко к λ_{MeR} , т. е. полосы поглощения реактива и комплекса сильно перекрываются, мало пригодны для фотометрического анализа. В среднем полуширина полосы окрашенных реактивов и комплексов равна 100 $m\mu$, поэтому хорошим реактивом можно считать тот, для которого $(\lambda_{MeR} - \lambda_{HR}) > 100 m\mu$.

В некоторых случаях можно успешно применять также реактивы с $\lambda_{MeR} \sim \lambda_{HR}$, при условии, что удастся отделить один из компонентов реакции, например экстракцией, осаждением и т. п. Однако эти случаи имеют частное значение; после отделения одного из окрашенных компонентов система становится одноцветной.

В случае несимметричных полос поглощения этот критерий может оказаться недостаточным. Контрольным критерием может быть сравнение значений молярного коэффициента поглощения комплек-

са и реактива при длине волны, отвечающей максимуму спектра поглощения комплекса (λ_{MeR}) или вообще той длины волны ($\lambda_{оптим}$), где наблюдается наибольшая разница ϵ_{MeR} и ϵ_{HR} .

Опыт и общая теория ошибок показывают, что если при этой длине волны значения ϵ_{MeR} и ϵ_{HR} отличаются менее чем вдвое, то вероятность ошибки значительно возрастает. Для хороших реактивов значения ϵ_{MeR} и ϵ_{HR} (при $\lambda_K = \lambda_{MeR}$) отличаются в 2—10 раз.

Если это условие соблюдено, тогда поглощение света реактивом не сильно накладывается на поглощение продукта реакции. Однако кроме значения отношения $\epsilon_{MeR} : \epsilon_{HR}$ (при $\lambda_{оптим}$) для чувствительности определения имеет значение также *абсолютная* разница $\epsilon_{MeR} - \epsilon_{HR}$. Пусть, например, для какого-либо реактива значение ($\epsilon_{MeR} - \epsilon_{HR}$) при $\lambda_{оптим}$ вдвое превышает значение этой разницы для другого реактива ($\epsilon_{MeR}'' - \epsilon_{HR}''$) при $\lambda_{оптим}$. Это значит, что при одной и той же концентрации металла первый реактив имеет оптическую плотность вдвое более высокую, чем второй реактив.

На основании сказанного можно считать, что главными спектрофотометрическими критериями оценки окрашенных реактивов являются следующие:

а) разность $\Delta\lambda = \lambda_{MeR} - \lambda_{HR}$; для хороших реактивов $\Delta\lambda \geq 100$ нм;
б) отношение $\epsilon_{MeR} : \epsilon_{HR}$ при $\lambda_{оптим}$; для хороших реактивов значение отношения величин молярных коэффициентов должно быть не менее 2;

в) разность $\epsilon_{MeR} - \epsilon_{HR}$ при $\lambda_{оптим}$. Чем больше эта величина, тем более чувствительна реакция.

Первый и второй критерии тесно связаны по физическому смыслу и поэтому нередко могут заменять друг друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, АН УССР, Киев, 1955.
2. Шлефер Г. Л., Комплексообразование в растворах, Изд. «Химия», 1964.
3. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, Сборник под редакцией В. М. Вдовенко, Изд. «Химия», 1964.
4. Россотти Ф., Россотти Х., Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, Изд. «Мир», 1965.
5. Asmus E., Z. Anal. Chem., 193, 81 (1963).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

§ 1. Связь между строением соединения и его окраской

Избирательное поглощение света веществом, т. е. известная специфичность взаимодействия света с веществом, всегда привлекало внимание исследователей. Эта проблема не решена и в настоящее время, несмотря на огромное число работ и на довольно успешное решение отдельных частных вопросов.

Правильное, хотя бы качественное, понимание процессов поглощения света стало возможным только после развития электронной теории строения атома и квантовой химии. Правда, в органической химии ряд ценных обобщений относительно связи между строением и окраской был сделан еще до появления электронной теории.

Электронная и квантовая теории лишь придали определенный физический смысл некоторым понятиям, а в отдельных случаях указали принципы расчета положения максимума спектра поглощения или сдвиг этого поглощения при введении заместителей.

Одним из наиболее общих качественных представлений является идея об осциллирующем электроне. Это представление связывает окраску, например берлинской лазури, с осцилляцией электрона между атомами двух- и трехвалентного железа. С другой стороны, окраску органических красителей также объясняют осцилляцией электрона по цепи сопряжения. Однако, естественно, нельзя ожидать одинаковой зависимости между строением и окраской для столь различных по строению молекул.

Для окрашенных комплексных соединений, применяемых в фотометрическом анализе, обычно можно установить, является ли поглощающим свет центром (хромофором) ион металла или лиганд [1]. Например, салициловая кислота образует прочные комплексы с Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и другими металлами. Однако первые три комплекса бесцветны, салицилат железа (при $\text{pH} \sim 7$) красный, а салицилат меди зеленый (смесь моно- и дисалицилатов меди). Это дает основание утверждать, что в последних двух комплексах хромофором является ион металла. По спектрам поглощения в ультрафиолете также видно, что полоса поглощения салициловой кислоты лишь очень мало сдвигается при образовании комплекса с алюминием.

Наоборот, у таких реактивов, как ализарин, дифенилтиокарбазон и т. п., если только они образуют комплексы с каким-либо металлом, эти комплексы всегда окрашены. Очевидно, что хромофором здесь является органический лиганд.

В химии органических веществ, в частности в химии красителей, давно была установлена связь между окраской и чередующейся цепью простых и двойных связей в молекуле (цепь сопряжения).

В неорганической химии вопрос обстоит значительно сложнее, так как здесь, по-видимому, имеются разные типы процессов поглощения света. Так, несомненно, характер связи состава вещества с поглощением им света различен для таких разных веществ, как сульфид ртути, иодид ртути, дитизонат ртути, берлинская лазурь, роданид железа, салицилат железа и т. д.

Одно из первых обобщений в области теории окраски неорганических соединений принадлежит Фаянсу [2]. Он сопоставил ряд известных ранее частных закономерностей и попытался связать окраску различных соединений с деформацией электронных оболочек их анионов. При этом основное положение было следующим: чем более «рыхлой» является электронная оболочка аниона, иначе — чем сильнее возможность его деформации, тем интенсивнее и глубже окрашено соединение. Так, деформируемость растет при увеличении радиуса иона в ряду $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$. Это соответствует известным фактам, что фториды почти всегда бесцветны, тогда как хлориды, бромиды и иодиды часто окрашены, например висмута, серебра, железа и т. д. Аналогично можно объяснить более интенсивную окраску сульфидов по сравнению с окислами; последние в свою очередь нередко сильнее окрашены, чем гидроокиси.

По этой же теории окраска зависит от деформирующей силы катиона. Для ионов с электронной оболочкой инертных газов их деформирующее действие должно увеличиваться при росте заряда. Этим можно объяснить, что твердые галогениды двух- и трехвалентных (не переходных) металлов бесцветны, а галогениды четырехвалентных металлов окрашены только ионы малого размера (титан) и бесцветны, если это большие атомы, такие, как торий.

Здесь окраска в известной степени сопоставляется с прочностью связи. К этому вопросу неоднократно возвращались многие исследователи. В отдельных случаях такая связь, вероятно, имеет место: чем прочнее связь, тем труднее она возбуждается сравнительно слабыми квантами видимого света. Так, прочные фториды железа бесцветны, тогда как хлоридные комплексы железа окрашены. Для дитизонатов меди, цинка и кобальта максимумы спектров поглощения соответственно равны 504, 540 и 550 $m\mu$. Прочность комплексов уменьшается в том же порядке.

Можно привести еще ряд подобных примеров; однако в общем зависимости более сложны, поэтому выводы часто не отвечают действительности. Прежде всего, согласно общим теоретическим положениям, увеличение прочности связи может приводить к бо-

лее сильному нарушению электронной системы компонентов. Тогда как сам факт образования окрашенных соединений в водных растворах опровергает общность этого предположения. Действительно, образование любого комплекса означает, что данный лиганд сильнее связывает катион металла, чем этот катион связан с молекулой воды. Так, связь $\text{NH}_3\text{—Cu}^{2+}$, очевидно, сильнее, чем связь $\text{Cu}^{2+}\text{—H}_2\text{O}$, однако аммиакат меди сильнее окрашен. Далее, например, в ряду AgCl—AgBr—AgI прочность связи и окраска усиливается от хлорида к иодиду, что не соответствует названному выше положению. Прочность связи Zr^{IV} — ализарин значительно выше, чем прочность связи Al^{3+} — ализарин; между тем окраска этих комплексов мало отличается. Еще более сложна эта зависимость для соединений одного и того же элемента с различными по характеру лигандами.

Попытки установить связь между прочностью комплекса и его окраской делались в разное время [3]; в последнее время для этой цели используются положения квантовой химии. Однако, как указывает ряд авторов [4, 5], эти попытки нельзя считать успешными.

Вероятно, связь между прочностью и окраской не прямая; оба свойства являются функциями некоторой третьей величины, непосредственно связанной со строением атомов и молекул. В частности, несомненно, имеет значение направленность связи, особенно для хелатных соединений.

Возвращаясь к вопросу о связи между составом соединения, его строением и окраской, необходимо отметить следующие недостатки теории Фаянса и близких к ней положений. Прежде всего эти взгляды не распространялись на переходные элементы; обычно авторы отмечали, что переходные элементы показывают ряд исключений. Между тем хорошо известно, что именно переходные элементы являются хромофорами во многих окрашенных соединениях.

Далее, в теории Фаянса поглощающим свет центром предполагается электроотрицательный компонент, хотя сам по себе он не окрашен. Между тем во многих соединениях хромофором является металл. Для подтверждения этого достаточно сравнить бесцветный сульфид цинка, желтый сульфид кадмия и черный сульфид свинца. Из растворимых комплексов можно сравнить, например, бесцветный (хотя и высокопрочный) роданидный комплекс ртути с интенсивно окрашенным (хотя и малопрочным) роданидным комплексом железа. Ясно, что здесь окраска не связана с деформирующей силой иона металла. Очевидно, что хромофором является не роданид-ион, а ион железа (III). Естественно связать это с тем фактом, что ион ртути (II) имеет внешнюю устойчивую 18-электронную оболочку, а ион железа (III) — легкоподвижную 14-электронную с пятью *d*-электронами. Эти связи рассмотрены ниже.

В большей степени представляет интерес теория осциллирующего электрона, хотя выводы этой теории имеют часто лишь качественный характер. Тем не менее, для переходных элементов весьма характерно образование интенсивно окрашенных соединений,

содержащих один и тот же элемент в различных валентных состояниях. Сюда относится, например, названная выше берлинская лазурь. Далее можно назвать многочисленные «сини», например фосфорномолибденовая синь, где часть атомов молибдена находится в шестивалентном состоянии, а часть — в пятивалентном.

§ 2. Электронные уровни атомов и окраска их соединений

Выше было сказано, что для различных типов окрашенных соединений поглощение света связано прежде всего с переходом электронов вещества в возбужденное состояние. Если электроны, связывающие атомы вещества, легко переходят в возбужденное состояние, тогда для возбуждения достаточны кванты меньшей энергии. Полоса поглощения в этом случае сдвигается в область более длинных волн. При этом интенсивность поглощения света ряда близких по строению веществ увеличивается. Таким образом, характер и интенсивность поглощения света безусловно связаны с электронным строением атомов и прежде всего со строением их валентных оболочек.

Строение электронных оболочек изучает квантовая химия. Из большого круга разнообразных проблем квантовой химии ниже рассмотрено только то, что имеет значение для теории окрашенных соединений, применяемых в фотометрическом анализе.

Необходимо отметить, что теория пока не всегда дает ответы, которые позволили бы предсказать положение максимума ($\lambda_{\text{макс}}$) полосы поглощения и молярный коэффициент поглощения (ϵ). Особенно мало данных для предсказания величины ϵ , которая имеет очень большое значение как критерий оценки реактива в фотометрическом анализе.

Часто, наоборот, данные о спектрах поглощения используют для выводов о строении вещества. Так, на основании экспериментальных данных о спектрах поглощения комплексов с простыми лигандами (симметричные поля) сделаны выводы о строении соединений меди, титана, хрома и т. д. Рассчитаны вероятные значения расстояний между центром диполей лигандов и центром координационной сферы, значение доли дипольного момента лиганда, обусловленного влиянием центрального иона [6]. Учитывая частоту максимума спектра поглощения и ширину полосы поглощения сульфитного и бромидного комплексов марганца (II), можно рассчитать долю ковалентной связи в этих комплексах [7]. Подобных примеров можно привести много. Значительно сложнее предсказание спектров поглощения. Для этого необходимо знать такие трудно определяемые характеристики, как точные значения расстояний между центрами атомов, значения наведенных диполей, степень ковалентности связей и др.

Тем не менее, как отмечается в ряде работ по квантовой химии, ответ на вопрос «почему» часто не менее важен, чем ответ на во-

прос «сколько». Спектры поглощения необходимо изучать только экспериментально. Однако, несомненно, представляет интерес знание общей физической картины явления светопоглощения. Важно также хотя бы качественно предвидеть возможность образования окрашенного соединения или направления и приближенного значения сдвига полосы при различных замещениях.

Известно, что электроны, составляющие электронные оболочки атомов, располагаются на различных энергетических уровнях, характеризующихся главными квантовыми числами 1, 2, 3 и т. д. Только электроны последнего (наружного), а иногда также предпоследнего уровня обуславливают реакционную способность данного элемента и играют роль в окраске его комплексных соединений. Уровни расщеплены на подуровни: s , p , d и f .

Каждому подуровню соответствуют атомные орбитали* характерной формы, определенным образом расположенные в пространстве. s -Подуровню соответствует s -орбиталь, имеющая шаровую симметрию, а p -подуровню три p -орбитали. p -Орбитали имеют форму двойных эллипсоидов («пространственных восьмерок») и расположены вдоль трех взаимноперпендикулярных координатных

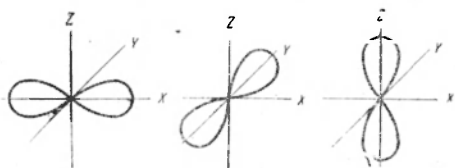


Рис. 21. Расположение p -орбиталей по координатным осям.

осей X , Y , Z , в начале которых находится ядро атома (рис. 21). На каждой орбитали в соответствии с принципом Паули не может находиться более двух электронов.

Перекрытие атомных орбиталей (одинаковых или различных) обуславливает

химическую связь между атомами. Такое перекрытие происходит только в случае электронов с противоположными спинами.

В простых молекулах химическая связь, образованная вследствие перекрытия s - и p -орбиталей, довольно прочна. Иначе говоря, энергия возбуждения электронов, образующих эту связь, велика, и слабые фотоны видимой части спектра не переводят s - и p -электроны в возбужденное состояние. Поэтому соединения, образованные за счет спаривания s - и p -электронов, поглощают обычно только в вакуумном ультрафиолете (ниже 200 нм) или в дальнем ультрафиолете (200—300 нм).

* По современным представлениям, в атоме отсутствуют определенные («боровские») орбиты электронов; имеется лишь вероятность нахождения электрона в том или ином месте вблизи ядра. Под термином «атомная орбиталь» (или «атомная орбита») понимают элемент объема, вероятность нахождения электрона в котором равна единице. Форма и расположение орбитали в пространстве описывается определенной волновой функцией (эту функцию также называют атомной орбиталью).

Элементы первого периода имеют только s -электроны: один в атоме водорода ($1s$) и два в атоме гелия ($1s^2$). Элементы второго периода, кроме электронов внутреннего $1s^2$ -подуровня, которые не принимают участия в реакциях, имеют электроны на $2s$ - и $2p$ -подуровнях. Последний элемент второго периода — аргон имеет на наружном уровне восемь электронов: $2s^2 2p^6$ (два электрона на s -подуровне и 6 электронов на p -подуровнях).

Заполнение подуровней электронами происходит определенным образом. До элемента с атомным номером 20 (кальций) при увеличении заряда ядра растет количество электронов на внешних s - и p -подуровнях. После того, как у кальция заполняется $4s^2$ -подуровень, дальнейшее пополнение более тяжелых атомов электронами происходит другим способом. У атома скандия (атомный номер 24) новый электрон не становится на $4p$ -подуровень: новому электрону энергетически выгоднее поместиться на уровне с меньшим главным квантовым числом. Так начинает формироваться $3d$ -подуровень. Аналогично в пятом периоде у атома иттрия (атомный номер 39) начинает формироваться $4d$ -подуровень, у лантана — $5d$ -подуровень, а у актиния — $6d$ -подуровень. На каждом d -подуровне может быть не более 10 электронов, которые располагаются на пяти орбиталях. Еще более сложно формирование $4f$ -подуровня у группы редкоземельных элементов. Не рассматривая здесь подробнее этих вопросов, приводим данные о распределении электронов в атомах с атомным номером выше 19 (табл. 4).

Табл. 4 дает возможность представить, как связана окраска ряда комплексных ионов со строением электронной оболочки центрального иона. Наиболее важно рассмотреть свойства элементов, имеющих d -электроны. Энергетические характеристики различных d -орбиталей довольно близки друг к другу. Поэтому d -электроны при наличии незаполненных орбиталей легко переходят в возбужденное состояние при действии даже слабых квантов видимой части спектра. Наличие d -электронов способствует легкому образованию разнообразных комплексов. Элементы, содержащие в атоме незаполненный d -подуровень (см. табл. 4), часто способны к реакциям окисления — восстановления, т. е. к образованию различных устойчивых валентных форм.

Если ион содержит d -электроны и число их менее 10, то, как правило, уже даже акво-комплексы его окрашены. Ряд ионов, у которых все d -электроны валентны, окрашены даже в виде простых соединений (VO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и т. д.). Вообще хромофорными свойствами обладают только элементы, имеющие валентные d -электроны; следует иметь в виду, что обратное правило не имеет силы (см. ниже). Действительно, акво-ионы и комплексные соединения элементов с атомными номерами до 21 (включительно) бесцветны.

Иначе ведет себя титан, атом которого имеет следующее строение $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6) 3d^2 4s^2$. Четырехвалентный титан, электронная оболочка которого отвечает взятой в скобки части формулы,

Распределение электронов в атомах с атомным номером 19—104

| Атомный номер и название элемента | Подуровни | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p |
| 19. Калий | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | 1 | | | | | |
| 20. Кальций | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | 2 | | | | | |
| 21. Скандий | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 1 | 2 | | | | | |
| 22. Титан | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | | | |
| 23. Ванадий | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 3 | 2 | | | | | |
| 24. Хром | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | 1 | | | | | |
| 25. Марганец | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | 2 | | | | | |
| 26. Железо | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 6 | 2 | | | | | |
| 27. Кобальт | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 7 | 2 | | | | | |
| 28. Никель | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 | 2 | | | | | |
| 29. Медь | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 1 | | | | | |
| 30. Цинк | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | | | | | |
| 31. Галлий | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 1 | | | | |
| 32. Германий | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | | | | |
| 33. Мышьяк | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 3 | | | | |
| 34. Селен | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 4 | | | | |
| 35. Бром | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 5 | | | | |
| 36. Криптон | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | | | | |
| 37. Рубидий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | | | | 1 |
| 38. Стронций | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | | | | 2 |
| 39. Иттрий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 1 | | | 2 |
| 40. Цирконий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 2 | | | 2 |
| 41. Ниобий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 4 | | | 1 |
| 42. Молибден | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 5 | | | 1 |
| 43. Технеций | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 5 | | | 2 |
| 44. Рутений | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 7 | | | 1 |
| 45. Родий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 8 | | | 1 |
| 46. Палладий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | | 0 |
| 47. Серебро | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | | 1 |
| 48. Кадмий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | | 2 |
| 49. Индий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | | 2 1 |

Продолжение табл. 4

| Атомный номер и наз- вание элемента | Подуровень | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p | 6d | 7s |
| 50. Олово | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 2 | | | | | | |
| 51. Сурьма | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 3 | | | | | | |
| 52. Теллур | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 4 | | | | | | |
| 53. Иод | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 5 | | | | | | |
| 54. Ксенон | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | | | | | |
| 55. Цезий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | | 1 | | | |
| 56. Барий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 57. Лантан | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | 1 | | 2 | | | |
| 58. Церий | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 59. Празеодим | 2 | | 8 | | | 18 | 2 | 6 | 10 | 3 | 2 | 6 | | | 2 | | | |

| Атомный номер и название элемента | Подуровень | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3f | 4s | 4p | 4d | 4f | 5s | 5p | 5d | 5f | 6s | 6p | 6d | 7s |
| 60. Неодим | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 4 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 61. Прометий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 5 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 62. Самарий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 6 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 63. Европий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 7 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 64. Гадолиний | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 7 | 2 | 6 | 1 | | 2 | | | |
| 65. Тербий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 9 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 66. Диспрозий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 10 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 67. Гольмий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 11 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 68. Эрбий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 12 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 69. Тулий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 13 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 70. Иттербий | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | | | 2 | | | |
| 71. Лютеций | 2 | 8 | | 18 | | | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 1 | | 2 | | | |
| 72. Гафний | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 2 | | 2 | | | |
| 73. Тантал | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 3 | | 2 | | | |
| 74. Вольфрам | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 4 | | 2 | | | |
| 75. Рений | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 5 | | 2 | | | |
| 76. Осмий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 6 | | 2 | | | |
| 77. Иридий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 7 | | 2 | | | |
| 78. Платина | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 9 | | 1 | | | |
| 79. Золото | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 1 | | | |
| 80. Ртуть | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | | | |
| 81. Таллий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 1 | | |
| 82. Свинец | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 2 | | |
| 83. Висмут | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 3 | | |
| 84. Полоний | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 4 | | |
| 85. Астат | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 5 | | |
| 86. Радон | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | |
| 87. Франций | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | 1 |
| 88. Радий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | | 2 |
| 89. Актиний | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 90. Торий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | | 2 | 6 | 2 | 2 |
| 91. Протактиний | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 92. Уран | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 3 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 93. Нептуний | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 4 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 94. Плутоний | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 6 | 2 | 6 | | 2 |
| 95. Америций | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 7 | 2 | 6 | | 2 |
| 96. Кюрий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 7 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 97. Берклий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 8 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 98. Калифорний | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 9 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 99. Эйнштейний | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 11 | 2 | 6 | | 2 |
| 100. Фермий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 12 | 2 | 6 | | 2 |
| 101. Менделевий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 13 | 2 | 6 | | 2 |
| 102. Нобелий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | | 2 |
| 103. Лауренсий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 1 | 2 |
| 104. Курчатовий | 2 | 8 | | 18 | | | | 32 | | | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 2 | 2 |

имеет вакантные $3d^2$ - и $4s^2$ -подуровни. Обычные соли четырехвалентного титана (сульфат, хлорид) бесцветны. Но многие комплексы титана (IV) интенсивно окрашены, например комплексы с бесцветными полифенолами. Окрашены также простые соли титана (III). Следующие элементы четвертого периода до никеля включительно образуют окрашенные акво-ионы и большое число других окрашенных комплексов; кроме того, эти элементы легко меняют валентность. У атома меди после потери одного электрона, т. е. в состоянии Cu^+ , остается сравнительно устойчивый, заполненный десятью электронами d -подуровень, т. е. ион имеет устойчивую 18-электронную оболочку: $3s^23p^63d^{10}$. Большинство соединений меди (I) — хлорид, цианидный комплекс и другие — бесцветны. Но медь (II), имеющая только 9 d -электронов ($3d^9$), окрашена и образует окрашенный аммиакат и множество других окрашенных комплексов с различными бесцветными лигандами (салицилат, полифенолы и т. д.). Ион цинка имеет устойчивую 18-электронную оболочку. Как известно, акво-ион цинка бесцветен, бесцветны также многочисленные комплексы цинка, если только не окрашен лиганд.

Ионы следующих за цинком элементов — Ga^{III} , Ge^{IV} , As^V , Se^{VI} , $Bг^{VII}$, имеющие устойчивую 18-электронную оболочку, также бесцветны, хотя некоторые из них легко изменяют свое валентное состояние в обычных соединениях, в водных растворах. В следующем, пятом периоде наблюдаются близкие, но более сложные зависимости. Эти зависимости рассмотрены подробнее в следующем параграфе. Здесь достаточно подчеркнуть несомненную связь между хромоформными свойствами элементов и наличием у них d -электронов.

§ 3. Хромоформные свойства ионов переходных металлов

d -Орбитали имеют «четырехлепестковую» форму. Для отдельных групп d -электронов эти облака имеют различную направленность по отношению к осям X , Y , Z пространственных координат. Различают 3 вида d -орбиталей. В одном виде четырехлепестковое облако вытянуто по отношению к одной из осей координат (тип d_{z^2}). В другом 4 «лепестка» направлены по двум из трех координатных осей (тип $d_{x^2-y^2}$) и в третьем типе 4 «лепестка» направлены в промежутки между осями (тип d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

При отсутствии внешних полей все типы d -орбиталей энергетически равноценны; кроме того, как было сказано выше, 3 d -электроны близки по энергии к 4 s -электронам. Эта энергетическая близость всех валентных электронов обуславливает как способность к реакциям окисления—восстановления, так и легкий переход в возбужденное состояние под действием электромагнитного поля.

Различают два типа процессов, приводящих к поглощению видимого света в случаях, когда хромофорами являются ионы пере-

ходных элементов: а) расщепление электронных уровней центрального атома под действием поля лигандов. Это явление приводит к образованию лишь слабоокрашенных аква-ионов и некоторых других; б) перенос электрона, чаще всего от лиганда на один из подуровней центрального иона. Этот процесс приводит к образованию интенсивно окрашенных соединений, таких, как роданиды, салицилаты и другие, т. е. комплексов с бесцветными лигандами. К сожалению, теория процессов с переносом электрона еще очень мало разработана.

Выше отмечалось, что все типы d -орбиталей энергетически равноценны. Однако положение изменяется под влиянием внешнего электростатического поля, например, при действии противоионов в кристаллической решетке (кристаллическом поле). Аналогичные изменения происходят при действии анионов или дипольных молекул, которые координируются вскруг центрального атома. Это взаимодействие называют полем лигандов [8—10].

Пусть, например, четыре электроотрицательных лиганда расположены по обе стороны центрального атома по осям X и Z . Тогда электроны (рис. 22) $d_{x^2-z^2}$ и электроны d_{yz} , расположенные на этих же осях, будут сильнее отталкиваться полем лигандов, а электроны, расположенные между осями координат, т. е. электроны типа d_{xy} , будут отталкиваться слабее. Таким образом, возникает разница в энергетических уровнях. Эта разница относительно невелика, поэтому слабые фотоны видимого света могут переводить d -электроны из низшего (невозбужденного) уровня в возбужденное состояние. В результате у комплекса появляется полоса поглощения в видимой части спектра.

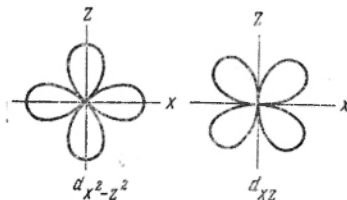


Рис. 22. Расположение $d_{x^2-z^2}$ и d_{xz} -орбиталей по координатным осям.

При изменении расположения или числа лигандов изменяется направленность их поля и, следовательно, тип расщепления энергетических уровней d -электронов, т. е. изменяется полоса поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$). Так, принимается, что розовый цвет аква-ионов кобальта обусловлен октаэдрическим расположением лигандов-диполей H_2O . При образовании, например, комплекса $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ лиганды располагаются по углам тетраэдра, что вызывает другой тип расщепления уровней и обуславливает другое положение полосы поглощения — в красной части спектра. Таким образом, принимается*, что синий цвет роданидного комплекса кобальта обусловлен тетраэдрическим расположением лигандов в отличие от слабо-ро-

* Очевидно, можно полагать, что интенсивность синей окраски галогенидных комплексов кобальта связана, по крайней мере в значительной степени, с частичным переносом электронов от лиганда (Hal^-) на вакантные орбиты иона кобальта (II).

зовой окраски, которая характерна для кобальта при октаэдрическом расположении лигандов H_2O .

Известно, что ряд редкоземельных элементов даже в виде простых солей (нитратов, хлоридов и т. п.) имеет окраску, причем спектр поглощения состоит из нескольких узких полос. Окраска солей этих элементов обусловлена электронами f -уровня [11, 12]. Эти уровни находятся ниже наружных $6s$ - и $5p$ -уровней (см. табл. 4), поэтому они меньше подвержены действию поля лигандов, в том числе и действию молекул растворителя. Это обстоятельство объясняет как характер полос, так и слабое изменение спектра при образовании даже высокопрочных комплексов с оксислотами, комплексом III и т. д.

Вопросу о расщеплении уровней d -электронов при образовании комплексов переходных элементов посвящено очень много работ. Например, только вопрос о полосах поглощения соединений никеля (III) рассматривается более чем в 1000 работах (см., например, перечень в работе [13]). Таким образом, имеется много оснований рассматривать с указанной точки зрения связь между окраской и строением d -орбиталей. С другой стороны, столь большое количество исследований по частному вопросу указывает, что решение вряд ли можно считать окончательным. Кроме того, обращает внимание, что в различных теоретических исследованиях обсуждаются главным образом свойства ионов, имеющих незаполненные d -орбитали, например титан (III), ванадий (II—IV) и т. д. Ионы же переходных элементов, имеющие на внешней орбите 8 или 18 электронов, например титан (IV), ванадий (V) и т. п., почти не рассматриваются. Далее, в литературе неоднократно указывалось, что отнесение отдельных полос, например для соединений железа (II), хрома (III—VI), марганца (III—VII), не считается вполне надежным.

Необходимо также обратить внимание, что теория поля лигандов может объяснить связь полосы поглощения со строением комплекса только при симметричном поле каждого лиганда. Между тем для применяемых в фотометрии комплексов часто характерна несимметричная направленность поля «клевшевидных» лигандов, например салицилата, оксихинолина и т. п. Наконец, в соответствии с общим мнением [13], теория поля лигандов может объяснить только слабые полосы поглощения, для которых ϵ составляет от 1 до 100. Более сильные полосы комплексов элементов с d -электронами во внешнем (валентном) слое наиболее вероятно обусловлены частичным переносом электронов от лиганда на вакантные орбиты центрального иона.

§ 4. Перенос электронов от лигандов к центральному иону

Многие ионы переходных элементов образуют с бесцветными лигандами интенсивно окрашенные комплексы; молярный коэффициент светопоглощения составляет величины порядков 10^2 — 10^4 .

Подобные комплексы нередко образуются при таком валентном состоянии, когда валентные d -электроны ионов комплексообразователя полностью удалены, т. е. окрашенные соединения находятся в равновесии с высокзарядными положительными ионами, например $[\text{TiO}]^{2+}$ или даже Ti^{4+} (в неводных средах), V^{V} и др.

Теория комплексов с переносом заряда еще очень мало разработана. Интерес к ней в последнее время усилился в связи с тем, что комплексы аналогичного типа возникают при взаимодействии двух органических компонентов, один из которых является донором, другой — акцептором электронов. Так, акцепторами могут быть молекулы хлоранила, тетрацианэтилена $\text{C}_2(\text{CN})_4$ и др., а донорами — углеводороды типа нафталина, различные амины и др. Комплексы, образующиеся с переносом заряда, обычно сильно окрашены; кроме того, они имеют полупроводниковые свойства [14].

Для выяснения строения электронных уровней таких комплексов необходимо знание потенциалов ионизации донора и электронного сродства акцептора. Однако эти величины (особенно первую) устанавливают обычно для газообразного состояния вещества. В растворе же потенциал ионизации имеет другие значения. Отсутствие объективных критериев затрудняет обсуждение этого вопроса.

Особенности строения комплексов с неорганическими ионами могут быть в некоторых чертах объяснены с позиций поляризационных теорий Фаянса и других, изложенных выше (см. гл. 4, § 1), хотя в работах Фаянса не рассматривались вопросы строения электронных уровней переходных элементов.

Связь окраски с наличием у атома занятых или вакантных d -подуровней известна, хотя имеются и некоторые трудности объяснения хромофорных свойств металлов. Например, ион скандия (III) является полным аналогом иона титана (IV): у обоих на внешнем уровне находятся 3 s^2 и 3 p^6 -электроны (см. табл. 4). Между тем хромофорные свойства характерны только для титана (IV), который образует окрашенные комплексы с бесцветными лигандами — хромотроповой и салициловой кислотами, пирокатехином, роданид-ионом ($\lambda_{\text{макс}}$ в ультрафиолете), диантитирилметаном и др. Скандий же с этими же соединениями образует неокрашенные комплексы.

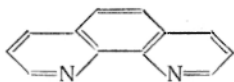
Ванадий (V) является изоэлектронным аналогом титана (IV), между тем ванадий, как хромофор, еще более сильный, чем титан. Например, оксихинолилат титана очень слабо окрашен, тогда как аналогичное соединение ванадия интенсивно окрашено.

В пределах одной группы периодической системы хромофорные свойства элементов резко ослабляются (см. табл. 4). Так, четырехвалентные цирконий, гафний и торий являются близкими аналогами титана: у каждого из них строение внешнего уровня следующее — $n s^2 n p^6$, у каждого из них имеется одинаковое число валентных d -электронов. Однако у Zr^{4+} , Hf^{4+} и Th^{4+} хромофорные свойства отсутствуют — их комплексы с бесцветными лигандами, как полифе-

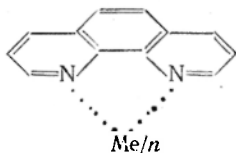
нолы, роданид-ион и т. п., бесцветны. Уменьшение хромофорных свойств ясно видно также в рядах: $V > Nb > Ta$; $Cr > Mo > W$, а также $Fe > Ru > Os$.

Необходимо отметить, что длина волны полосы поглощения, а также интенсивность поглощения сильно зависят от характера лиганда и от координационного числа центрального атома. Например, аммиак или салицилат-ион являются бесцветными лигандами, о чем можно судить по отсутствию окраски у прочных аммиакатов цинка, серебра, ртути и т. п. или у салицилатов алюминия, галлия и т. п. В то же время различные салицилаты железа имеют резко различную окраску: $FeSal^+$ — фиолетовый, $FeSal_2^-$ — красный, а $FeSal_3^{2-}$ — желтый. У всех этих соединений значение ϵ порядка 10^3 , т. е. значительно выше, чем это может быть обусловлено полем лигандов. Полоса поглощения салициловой кислоты находится в ультрафиолете и очень слабо сдвигается при замещении обоих ионов водорода; следовательно, окраску салицилатов железа нельзя приписать аниону (лиганду). Очевидно, она связана с переносом электронов от лиганда к центральному иону (Fe^{3+}). Зависимость окраски от числа лигандов указывает на большое значение пространственного расположения связей. Кроме того, большая интенсивность окраски салицилатов железа по сравнению, например, с тартратами указывает на участие электронов ароматического кольца лиганда в образовании хромофорной системы комплекса.

Комплексы металлов с аммиаком, очевидно, должны быть похожи на комплексы металлов с аминами, например фенантролином



Фенантролин дает комплексы с большим количеством металлов, однако окрашены только комплексы с теми металлами, которые имеют хромофорные свойства. Высокая прочность комплексов обусловлена образованием хелатной связи:



Труднее объяснить интенсивную окраску соединений фенантролина, например, с железом, медью и др. Молярный коэффициент поглощения аммиакатов, например меди, равен величине порядка 10^2 . Между тем для окрашенных фенантролинов (железа, меди и т. п.) ϵ приблизительно равен 10^4 , т. е. в сотни раз больше. Это нельзя объяснить просто различием прочности связи центрального атома с лигандами, так как потенциалы ионизации аммиака и большинства аминов приблизительно одинаковы (7—10 эв). Очевидно, в этом случае также играют роль d -электроны

металла, участвующие в замкнутой цепи сопряжения с электронной системой ароматических колец.

Подобные окрашенные соединения по природе светопоглощения являются, следовательно, переходными к группе окрашенных соединений, образуемых окрашенными лигандами.

Связь между окислительно-восстановительными свойствами ряда ионов и их хромофорным действием несомненна. Способность иона быть акцептором электронов симбатна его способности быть окислителем. В связи с этим можно сформулировать общее положение: если элемент не способен легко изменять свое валентное состояние в растворе, то он не имеет хромофорных свойств. Это положение объясняет, в частности, почему отсутствуют хромофорные свойства у скандия (III), а также у циркония (IV) и подобных ему элементов. Необходимо иметь в виду, что обратное правило не имеет силы. Так, ионы серебра, ртути, олова, сурьмы и ряда других легко изменяют свое валентное состояние в растворах, однако они не имеют хромофорных свойств: их комплексы с полифенолами, роданид-ионами и другими бесцветны.

§ 5. Окрашенные реактивы

Для фотометрического анализа большое значение имеют окрашенные комплексные соединения, в которых полоса поглощения обусловлена главным образом электронными переходами в лиганде. К этой группе относятся соединения красителей с различными металлами. Особое значение рассматриваемая группа имеет для фотометрического определения металлов, не обладающих хромофорными свойствами, как, например, бериллий, магний, алюминий, индий, олово и многие другие. Органические реактивы типа красителей имеют известное значение также для определения элементов, имеющих собственные хромофорные свойства. Правда, для этих элементов реакции с органическими красителями менее специфичны, но зато они более чувствительны. Например, определение меди в виде аммиаката, разумеется, более специфично, чем определение меди дитизоном. Присутствие серебра, цинка, кадмия и других элементов, не имеющих хромофорных свойств, не мешает определению меди в виде аммиаката. Однако чувствительность определения мала: молярный коэффициент светопоглощения аммиаката меди ($\epsilon_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+}}$) равен 120 [15].

Определение меди окрашенным реактивом, например дитизоном, пиридилазорезорцином и т. д., более чувствительно: молярные коэффициенты таких соединений представляют собой величины порядка $2 \cdot 10^4$ и выше. Однако эти реакции менее специфичны, так как серебро, цинк, кадмий и другие элементы образуют аналогично окрашенные соединения. Для определения меди дитизоном в присутствии других элементов необходимо строго соблюдать определенное значение pH раствора или предварительно отделять мешающие элементы.

Связь между строением соединений металлов с окрашенными реактивами и поглощением ими света довольно хорошо известна из теории цветности органических красителей [16—18]. Поэтому здесь достаточно рассмотреть подробнее лишь более узкие вопросы, относящиеся к фотометрическому анализу.

Для ознакомления с природой поглощения света в комплексах металлов с окрашенными органическими реактивами, целесообразно сначала рассмотреть вопрос о направленной валентности и о различном характере связей с участием только *s*- и *p*-электронов.

§ 6. Направленная валентность и форма некоторых лигандов

Один из важных выводов положений квантовой химии заключается в том, что поле заряда не распространяется в пространстве равномерно (см. гл. 4, § 2), как следовало бы из простых законов электростатики. Если атом, имеющий 2 или более незаполненных *p*-электронов, соединяется с двумя атомами, то возникающие связи имеют определенную направленность. Экспериментальные данные соответствуют этому положению.

Основным растворителем при химических работах, а также наиболее распространенным лигандом является вода. Поэтому целесообразно рассмотреть ее строение. Если бы молекула воды была образована только за счет простых электростатических сил, то следовало ожидать линейной симметрии, т. е. расположения $\text{H}^+ - \text{O}^{2-} - \text{H}^+$ на прямой линии (тип гантели). В соответствии с этим должен отсутствовать дипольный момент. Между тем опыт указывает на значительный дипольный момент ($\mu = 1,84$ дебаев) молекулы воды, а рентгеновские исследования показали, что оба атома водорода лежат по одну сторону от атома кислорода, образуя

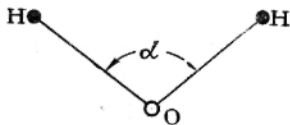


Рис. 23. Расположение атомов в молекуле воды.

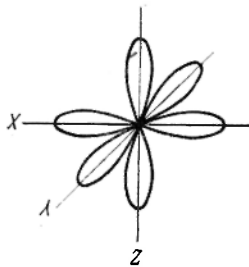


Рис. 24. Расположение *p*-орбиталей атома кислорода по координатным осям.

угол в 105° (рис. 23). Эти важные особенности объясняются, по крайней мере, качественно, на основе квантовомеханических представлений.

В соответствии с положением кислорода в VI группе периодической системы электронное строение его атома выражается сле-

дующим образом: $1s^2 2s^2 2p^2_x 2p_y 2p_z$. Таким образом, неспаренные электроны находятся на орбиталях, направленных по осям Y и Z (рис. 24) под углом 90° . Два атома водорода, спаривая свои $1s$ -электроны с $2p_y$ - и $2p_z$ -электронами кислорода, должны располагаться также под углом 90° . Однако взаимное отталкивание протонов приводит к увеличению этого угла до 105° . Приведенные данные* объясняют строение молекулы воды, а также ее дипольный момент; оба эти фактора имеют большое значение при образовании гидратированных ионов металлов.

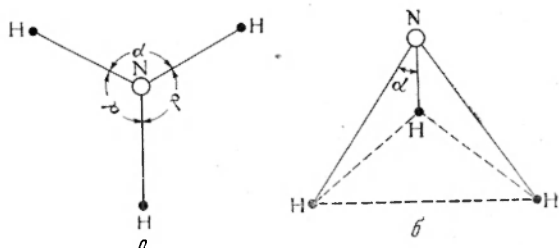


Рис. 25. Строение молекулы аммиака:
а — плоскостное; б — объемное.

Аналогично объясняется строение молекул аммиака. При действии только электростатических сил, т. е. при равномерно направленном пространственном поле отрицательного заряда атома азота, можно было ожидать плоскостного строения (рис. 25, а) с углом $H-N-H$, равным $360/3=120^\circ$ и с отсутствием дипольного момента. Между тем аммиак является сильно полярным соединением ($\mu=1,46$ дебаев), имеющим пирамидальное строение с атомом азота в одной из вершин (рис. 25, б) и углом $H-N-H$, равным 107° , что очень близко к тетраэдрическому углу (109°).

Эти явления объясняются следующим образом. В соответствии с положением в периодической системе, электронное строение атома азота выражается следующим образом: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z$. Таким образом, три неспаренных электрона атома азота расположены на осях X , Y и Z . При спаривании с $1s$ -электронами атомов водорода они должны расположиться не на плоскости (как это отвечало бы простой электростатической зависимости), а по осям X , Y и Z под углом 90° друг к другу. Отталкивание каждого протона двумя другими протонами увеличивает эти углы до 107° . Пирамидальная форма объясняет также дипольный момент молекулы NH_3 .

* Выказано также предположение о более сложном характере связей в молекуле H_2O : увеличение угла $H-O-H$ против 90° связано с влиянием $2s$ -электронов кислорода. Это участие s -электронов является примером широко распространенного явления гибридизации орбит (в данном случае $s-p$ -гибридизация). Предполагают также, что дипольный момент воды обусловлен не только формой ее молекулы, но и воздействием неподеленной пары $2p$ -электронов атома кислорода.

§ 7. Двойные связи и окраска молекул; σ - и π -связи

Связь между двумя атомами, образованная s -орбиталями, имеющими шаровидную симметрию, может быть направлена лишь по линии, соединяющей ядра этих атомов.

Такую связь называют σ -связью. σ -Связи могут образовываться также p - и s -электронами. Так, рассмотренные выше связи $H-O$ и $H-N$ являются σ -связями, так как наибольшая плотность электронного облака находится на линии, соединяющей соответствующие атомы. В данном случае перекрываются облака s -электронов атома водорода и p -электронов атома азота. Аналогично могут возникать σ -связи при любом линейном сочетании s -, p - и d -электронов.

Все σ -связи характеризуются высокой прочностью, т. е. малой возбудимостью. Поэтому соединения, образованные только за счет σ -связей, обычно не поглощают света в видимой или ближней ультрафиолетовой части спектра*. Кроме того, при возбуждении σ -связей молекулы распадаются на радикалы или другие «осколки». Таким образом, соединения, образованные только за счет σ -связей, не представляют интереса для фотометрического анализа, и наиболее важны соединения, имеющие двойную связь.

Даже частичное возникновение двойной связи приводит к сдвигу полосы поглощения к более длинным волнам. В качестве примера, имеющего значение для фотометрического анализа, можно рассмотреть свойства нитрат-иона. При образовании NO_3^- -иона должно иметь место спаривание $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -электронов атома азота с одним (из двух неспаренных) p -электронами каждого из трех атомов кислорода. В образовавшемся соединении (NO_3^-) у каждого из трех атомов кислорода остается по одному неспаренному p -электрону. Поскольку кислород является более электроотрицательным элементом, чем азот, можно предположить, что один из трех электронов (от трех атомов) кислорода остается свободным и обуславливает заряд NO_3^- -иона, а два других спариваются с $2s^2$ -электронами азота, образуя вторые связи. Однако вследствие гибридизации все связи между атомом азота и тремя атомами кислорода оказываются равноценными и располагаются в одной плоскости, причем каждая из трех связей $N-O$ является промежуточной между ординарной и двойной связью [19]. Частичное образование двойной связи приводит к тому, что нитрат-ион имеет полосу поглощения в ближнем ультрафиолете при 305 $m\mu$.

Интенсивность светопоглощения, правда, невелика ($\epsilon \sim 20$), однако измерения поглощения в ультрафиолете растворов нитратов или введение $NaNO_3$ (для создания ионной силы) могут привести к ошибкам из-за наличия полосы нитрат-иона.

Особое значение в фотометрическом анализе имеет светопоглощение органических соединений, содержащих двойные связи. Вто-

* Вода дает полосу поглощения при 167 $m\mu$, аммиак — при 192 $m\mu$, т. е. они поглощают только в «вакуумном» ультрафиолете.

рая (или третья) связь обусловлена p -электронами; поэтому ее называют π -связью; она не может находиться в той же координатной плоскости, что и σ -связь. Представление о характере π -связи между атомами углерода можно получить из следующих характеристик.

Строение внешнего энергетического уровня углерода, содержащего четыре электрона, следующее: $2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$. Таким образом, место по третьей оси ординат Z является свободным. Однако энергетически оказывается выгодным «расспаривание» обоих $2s^2$ -электронов и переход одного из них на p_z -орбиталь (т. е. образование уровня $2s 2p_x 2p_y 2p_z$), при этом образуются четыре химические связи. Это определяет направление связи от центра атома углерода к четырем углам тетраэдра. Таким образом, для метана и его производных принимается полная (sp^3) гибридизация, т. е. равнозначность всех орбиталей; в метане все связи являются только σ -связями.

В этилене $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ вторая связь имеет другой характер. Из опыта известно, что молекула этилена плоская и все валентные углы $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ близки к 120° . Таким образом, как и следовало ожидать, у атома углерода три связи одинаковы (sp^2 -гибридизация) и являются σ -связями. При этом у каждого атома углерода остается по одному неспаренному p -электрону. Это приводит к образованию π -связи, которая расположена в плоскости, перпендикулярной к той, в которой находятся σ -связи (рис. 26).

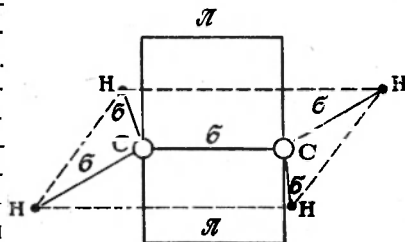


Рис. 26. Пространственное расположение σ - и π -связей этилена.

Для дальнейшего обсуждения важно отметить следующие особенности π -связи: а) меньшая прочность*, а поэтому и более легкая возбудимость. Правда, этилен имеет интенсивную полосу поглощения только при 180 нм . Однако для красителей характерно сильное поглощение в видимой части спектра, что связано с наличием нескольких двойных связей, а особенно — двойных связей, чередующихся с ординарными; б) для неорганических соединений при увеличении радиуса атомов возникновение π -связей становится все более затруднительным, так как область перекрывания электронных облаков π -связи неизбежно уменьшается при увеличении расстояния между атомами.

Это же относится к π -связи, которая возникает при образовании комплексов некоторых переходных элементов за счет перекрывания

* Соотношения энергии связей в общем более сложны. В атоме этилена энергия σ -связи принимается равной 83 ккал/моль , а энергия π -связи 62 ккал/моль . Однако для известного сильного хромофора — азогруппы ($-\text{N}=\text{N}-$) энергия π -связи больше ($\sim 50 \text{ ккал/моль}$), чем энергия σ -связи (30 ккал/моль .)

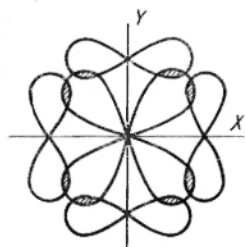


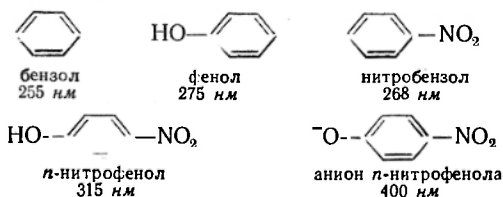
Рис. 27. Схема образования π -связей d_{xy} -орбиталями металла и p -орбиталями лигандов.

их d -орбиталей (точнее, d_{xy} -орбиталей) и p -орбиталей лиганда (рис. 27). Чем больше радиусы центрального атома и лиганда, тем труднее возникает такая связь. Поэтому двойные (и тройные) связи образуются практически только у элементов второго периода. Кремний и германий, а также мышьяк, сурьма, теллур и другие не дают сколько-нибудь прочных соединений с π -связью. Частичное образование двойной связи у более легких элементов рассмотрено выше на примере нитрат-иона. Образование π -связи между двумя одинаковыми ионами известно только для некоторых соединений переходных элементов; это обусловлено взаимодействием d -электронов. Наиболее характерно образование π -связей в соединениях углерода.

§ 8. Сопряженные связи (цепь сопряжения)

Для всех органических красителей, применяющихся в качестве реактивов при фотометрическом определении металлов, характерна система *сопряженных* двойных связей. Если в соединении имеется система чередующихся двойных и ординарных связей, тогда при действии света возбуждаются не отдельные электроны, а вся система цепи сопряжения (сопряженный резонатор).

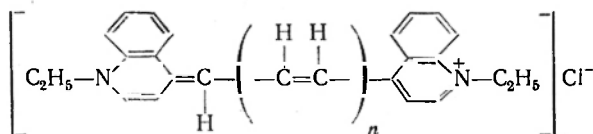
Хромофорной группой красителей является, таким образом, сопряженная цепь. Однако вещества, содержащие только цепь сопряжения, слабо поглощают свет. Поглощение сдвигается к длинным волнам и значительно усиливается, если в молекуле вещества появляются ионные заряды. Однако не всякая ионогенная (солеобразующая) группа влияет на поглощение света. Так, почти не влияют сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$, атомы F, Cl, Br и другие группы с фиксированными электронными зарядами. Наоборот, очень сильно влияют группы, содержащие неподеленные пары электронов — электронодонорные группы, например $-\text{NH}_2$ ($-\text{NR}_2$), $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ и их производные. Аналогично влияют электрофильные группы или акцепторы электронов: NO_2^- , $>\text{C}=\text{O}$ и др. Обе последние группы называются ауксохромами (от греческого «ауксо» — усиливаю). Особенно сильно влияет наличие двух ауксохромов противоположных по характеру. Это видно, например, из положения главной полосы поглощения следующих соединений:



Влияние цепи сопряжения на окраску объясняется на основании различных теорий, из которых наиболее широко применяется теория, использующая модель электронного газа [20, 21]. Принимается, что электронный газ находится в энергетическом ящике, длина которого* равна длине цепи сопряжения. Для наиболее простых красителей симметричного строения с линейной цепью сопряжения выведена следующая формула для длины волны первой длинноволновой полосы поглощения:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{8mc l^2}{h} \cdot \frac{N^2}{N+1} - K \frac{N^2}{N+1} \quad (1)$$

где h — постоянная Планка; c — скорость света; E — энергия поглощаемого кванта; m — масса электрона; l — длина одного звена; N — общее число электронов, участвующих в сопряжении или, что то же, число звеньев в цепи сопряжения. Если подставить постоянные величины, то величина K получается равной 63,7. Таким образом, для симметричных линейных красителей длина волны полосы поглощения в видимой части спектра зависит только от числа звеньев N цепи сопряжения. Ниже приведены данные, рассчитанные и найденные экспериментально для различных значений N в симметричных цианиновых красителях следующей общей формулы:



Число звеньев цепи, начиная от $\text{C}_2\text{H}_5\text{—N}$ (слева) до $=\text{N}^+\text{—C}_2\text{H}_5$ (справа), равно $N=10+2n$.

Отсюда по уравнению (1) можно рассчитать длину волны первой длинноволновой полосы для этих красителей:

| | | | | |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Число n | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Число N | 10 | 12 | 14 | 16 |
| $\lambda_{\text{расч}}$ | 580 | 706 | 834 | 959 |
| $\lambda_{\text{эксп}}$ | 590 | 710 | 820 | 930 |

Вычисленные результаты удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными. Для несимметричных красителей расчет значительно усложняется и обычно ограничивается лишь качественной характеристикой — прямой зависимостью длины полосы поглощения от числа звеньев в цепи сопряжения.

Следует отметить, что зависимость между λ и N по уравнению (1) в сущности не доказана теоретически. В самом начале (перед выводом) априорно принимается, что длина «ящика» с электрон-

* Точнее — расстояние между высокими энергетическими барьерами.

ным газом равна длине цепи сопряжения и эта зависимость оказывается в конечном результате. Таким образом, интерес в сущности представляет расчет по уравнению (1) численного значения величины K из ряда других физических постоянных* (m, c, l, h).

Приведенное выше уравнение (1) и некоторые аналогичные нередко используются только формально. При этом аспекты связи между значением K и физическими характеристиками электронной системы по существу не рассматриваются. В то же время введение более сложных формул в промежуточные расчеты рассматривается как доказательство связи между числом звеньев цепи сопряжения и длиной волны (или частотой) полосы поглощения, хотя эта связь по существу была принята априорно.

Вообще необходимо иметь в виду, что многие вопросы теории связи между окраской и строением красителей с сопряженными цепями еще далеко не решены. Окрашенные реактивы имеют, как правило, более сложную систему энергетических уровней, а также известную независимость нескольких хромофорных групп или цепей сопряжения. У красителей, кроме обычно исследуемой полосы поглощения в видимой части, имеются также интенсивные полосы в ультрафиолете. Зеленые красители имеют две полосы в видимой части спектра, хотя строение этих красителей нередко симметрично по отношению к центру хромофора. Цвет многих красителей и комплексов заметно изменяется (спектр поглощения смещается на 50—100 нм) вследствие полимеризации при увеличении концентрации. Сложен также вопрос о природе хромофора в интенсивно окрашенных соединениях, например железа, кобальта и других, с такими реактивами, как многие бесцветные полифенолы, как слабоокрашенный, с короткой цепью сопряжения, нитрозонафтол и другие; некоторые из этих реактивов дают окрашенные соединения и с не хромофорными металлами, например с цирконием, танталом и т. п. Очень мало данных также о связи строения с интенсивностью окраски.

§ 9. Комплексы металлов с красителями

Причины сдвига спектров поглощения при образовании комплексов металлов с окрашенными органическими реактивами довольно сложны. Из сказанного в предыдущем параграфе можно сделать следующий наиболее общий, хотя только качественный, вывод. Всякий процесс, который приводит к увеличению полярности на концах цепи сопряжения, вызывает сдвиг полосы поглощения к длинноволновой области.

Попытки количественного учета влияния комплексообразования на сдвиг спектров поглощения немногочисленны и дают лишь об-

* Для более сложных красителей, например даже для цианиновых красителей, содержащих в гетероциклах серу, значение K заметно отличается от величины 63,7.

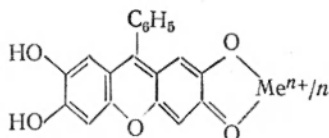
щую картину явления. При взаимодействии катиона металла с органическим реактивом кислотного характера, естественно, возникает сдвиг цепи сопряжения π -электронов. Нарушение электронной системы окрашенного реактива особенно сильно при образовании хелатной связи, которая, как известно, увеличивает прочность комплекса.

Образование комплекса окрашенного реактива с катионом металла часто аналогично появлению аукохрома в цепи сопряжения. Поэтому некоторые исследователи [22] принимают, что при образовании одного нового цикла с участием иона металла в систему сопряженных связей включается еще одно звено. По зависимости, выражаемой уравнением (1), это позволяет объяснить обычное направление сдвига полосы поглощения при комплексообразовании.

Однако количественные расчеты не могут быть выполнены, так как, разумеется, нет оснований считать комплексообразование с металлом количественно равнозначным образованию нового звена $-C=C-$ связей. Далее известно, что различные металлы дают разный сдвиг полосы поглощения. Вопрос о специфическом влиянии отдельных металлов рассмотрен Сано [23] на основании теории модели электронного газа, рассмотренной выше. По аналогичной зависимости выведена формула:

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = \frac{v_0}{hc} \left(1 - \frac{1}{N} \right) + \frac{h}{8mc} \cdot \frac{N+1}{l^2} \quad (2)$$

где v_0 — амплитуда потенциала вдоль цепи сопряжения; остальные обозначения те же, что и в уравнении (1). Величина v_0 зависит от ряда весьма трудно определяемых элементарных свойств реагирующего металла. Полуэмпирическим путем сделан вывод, что величина λ_{\max} должна зависеть от степени ионности связи металла с лигандом. В свою очередь степень ионности связи зависит от радиуса иона, если сравнивать ионы со схожим строением электронной оболочки. Чем больше радиус иона металла, тем больше сдвиг λ_{\max} комплекса по сравнению с кислотной формой реактива и тем больше приближается λ_{\max} комплекса к λ_{\max} свободного аниона реактива. Для иллюстрации в работе Сано рассмотрены комплексы фенилфлуорона:



Для комплексов фенилфлуорона с четырехвалентными металлами наблюдается следующая зависимость:

| Ион | H | Ge ^{IV} | Ti ^{IV} | Zr ^{IV} | Свободный анион |
|-------------------------------|-----|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Радиус иона металла, Å . . . | — | 0,50 | 0,65 | 0,83 | — |
| λ_{\max} , нм | 468 | 508 | 525 | 540 | 560 |

Нужно отметить, что те же качественные выводы можно получить из обычных положений теории органических красителей. Действительно, всякое уменьшение сдвига π -электронов делает цепь сопряжения менее возбудимой, т. е. приводит к смещению $\lambda_{\text{макс}}$ в сторону более коротких волн. Крупный ион циркония слабо притягивает свободные электроны, находящиеся в конце сопряженной цепи аниона, поэтому спектр поглощения комплекса циркония мало отличается от спектра поглощения свободного аниона фенилфлуорона ($\lambda_{\text{ZrR}} \approx \lambda_{\text{R}^-}$). Радиус иона титана меньше, чем радиус иона циркония; поэтому титан сильнее притягивает электроны и $\lambda_{\text{макс}}$ титанового комплекса более сдвинута в коротковолновую часть по сравнению с циркониевым комплексом и т. д.

Тем не менее в общем вопрос о влиянии строения валентных орбиталей атома металла на хромофорные свойства лиганда значительно сложнее. Названные выше простые соотношения нередко нарушаются по различным причинам, в частности потому, что иногда реагируют не свободные ионы металла, а их гидролизованные формы и т. п. Нарушение простых закономерностей видно, например, из данных [24] для ализаринатов ряда металлов:

| Ион | H | Al ^{III} | Ti ^{IV} | Sn ^{IV} | Zr ^{IV} | Th ^{IV} | Ализаринат-ион |
|--------------------------------------|-----|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| Радиус иона металла, Å | — | 0,50 | 0,65 | 0,74 | 0,83 | 1,1 | — |
| $\lambda_{\text{макс}}, \text{m}\mu$ | 420 | 470 | 500 | 440 | 520 | 510 | 520 и 620 |

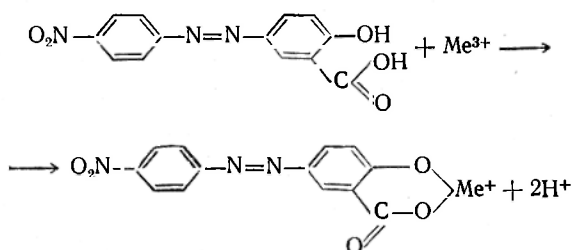
Таким образом, как и для фенилфлуоронатов, полоса поглощения молекул реактива сдвигается в длинноволновую сторону при увеличении радиуса ионов. Однако эта зависимость не является общей; особенно резким исключением служит олово.

§ 10. Комплексообразование и спектры поглощения лигандов

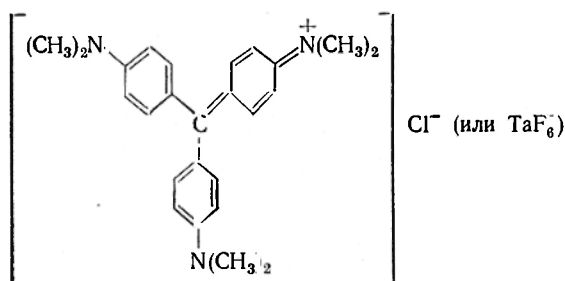
Общие представления органической химии о свойствах цепи сопряжения часто позволяют качественно, но надежно оценивать хромофорные свойства реактивов. Ниже рассмотрены три наиболее типичных случая взаимодействия ионов металлов с окрашенными реактивами.

а) Прежде всего необходимо иметь в виду, что далеко не все процессы комплексообразования вызывают изменение цвета окрашенного реактива. Если комплексообразование происходит в значительной степени за счет боковых групп реактива и мало затрагивает состояние электронов цепи сопряжения, тогда окраска комплексов мало отличается от окраски реактива. Например, азокрасители — производные салициловой кислоты не изменяют

своего желтого цвета при образовании комплексов с алюминием и подобными ему металлами:



Не изменяется также цвет триарилметановых красителей при образовании их соединений с ацидокомплексами металлов. Так, катион кристаллического фиолетового почти не изменяет строения своей цепи сопряжения в зависимости от того, является ли противоположным ионом анион хлора или анион TaF_6^- (или другие подобные ионы):

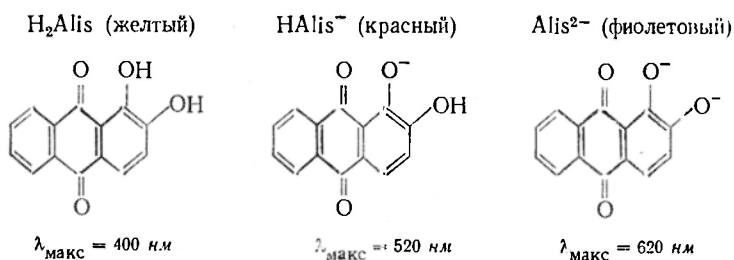


Изменяются лишь другие свойства: хлорид кристаллического фиолетового малорастворим в бензоле или толуоле, а фторотантат кристаллического фиолетового легко экстрагируется бензолом; экстракт имеет почти тот же спектр поглощения, что и водный раствор хлорида кристаллического фиолетового.

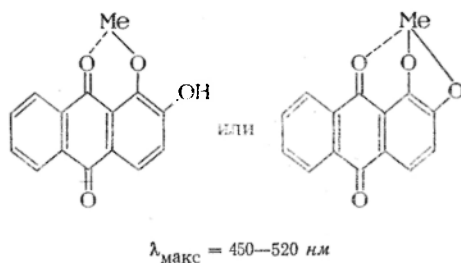
В то же время в более концентрированной соляной кислоте образуется соль еще по одной аминной группе кристаллического фиолетового. Это приводит к «неравноценности» всех трех диметиламинных групп, т. е. к определенной локализации электронной системы. Такая электронная система труднее возбудима, поэтому спектр поглощения комплекса сдвигается в коротковолновую область (катион зеленого цвета). Еще больший сдвиг происходит при образовании трехзамещенной соли. Соответствующий катион кристаллического фиолетового имеет желтый цвет. Оба последних катиона не дают соединений с ацидокомплексами металлов.

б) Наиболее общим является комплексообразование катиона металла с кислотным красителем со следующим изменением окра-

ски. Полоса поглощения комплекса сдвинута в длинноволновую сторону по сравнению со спектром молекулярной (кислотной) формы реактива; чаще всего этот сдвиг не такой сильный, как при образовании свободного аниона красителя (натриевой соли). Сдвиг спектра комплекса в длинноволновую сторону, по сравнению со спектром кислотной формы реактива, обусловлен следующим процессом. Ион металла, присоединяясь к электроотрицательному концу цепи сопряжения, притягивает к себе электроны и таким образом удлиняет цепь сопряжения. Из многочисленных примеров можно привести соединения металлов с ализарином (1,2-диоксидантрахиномом):



Ализарины металлов (красные)

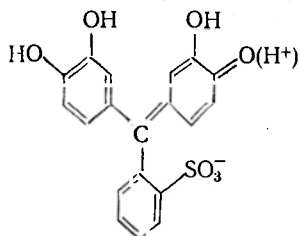


В тех случаях, когда образуется комплекс ализарина с переходным металлом, имеющим собственное хромоформное действие, полоса поглощения изменяется более сложно; очевидно, при этом в цепь сопряжения включается сложная электронная система переходного металла.

в) Более редким, но все же довольно распространенным случаем является обратное или вообще более сложное направление сдвига полосы поглощения реактива при комплексообразовании. Такие явления нередко наблюдаются у азокрасителей или других красителей с зеркально-симметричным строением. Причину и характер изменения окраски при образовании простых ионов красителей (натриевых солей) и комплексов можно показать на следующих примерах:

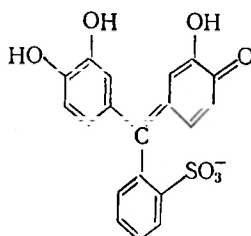
Пирокатехиновый фиолетовый

H_4R (фиолетовый, биполярный ион)



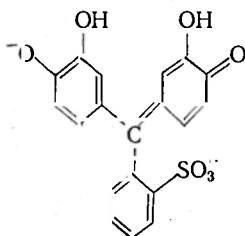
$\lambda = 580 \text{ нм}$, $pH \approx 0$

H_3R^- (желтый, исчезновение заряда)



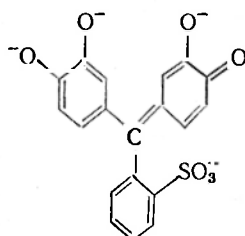
$\lambda = 430 \text{ нм}$, $pH \approx 2-6$

H_2R^{2-} (фиолетовый, появление заряда O⁻)



$\lambda = 620 \text{ нм}$, $pH \approx 7-10$

R^{4-} (синий, такого же цвета комплексы с металлами)



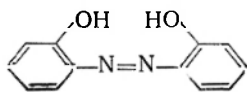
$\lambda = 630 \text{ нм}$, $pH > 10$
(ионная форма),
 $pH < 7$ (комплексы
с металлами)

Таким образом, для пирокатехинового фиолетового отщепление первого H^+ -иона, т. е. образование первой анионной группы, сдвигает полосу не к длинным, а наоборот, к коротким волнам, что обусловлено уменьшением заряда на одном из концов цепи сопряжения. Анионы, образующиеся в следующих ступенях диссоциации, а также комплексы с металлами, по форме полос поглощения близки к молекулярной форме (биполярного иона). Как ясно из приведенных данных, применение подобных реактивов требует особого внимания к pH. Значение pH должно быть таким ($pH > pK_1$), чтобы молекулярная форма перешла в первую ионную форму, иначе комплексообразование будет мало изменять окраску раствора. В то же время должно быть $pH < pK_3$ (или pK_4), чтобы не произошло образование H_2R^{2-} , HR^{3-} и R^{4-} -ионов, которые мешают определению металлов своей собственной окраской.

Аналогичная зависимость наблюдается для ряда азокрасителей, к которым принадлежат многие важные металлохромные индикаторы, как эриохром черный, пиридилазонафтол и многие другие. Схематически изменения строения и цвета можно представить следующим образом, подразумевая под бензольными

ядрами более сложные ароматические группировки, часто с та-
кими заместителями, как нитрогруппа, сульфогруппа и др.:

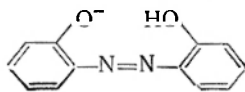
H_2R (желтый или красный)



$\lambda \sim 400-430 \text{ нм}$

Кислая среда ($pH < pK_1$)

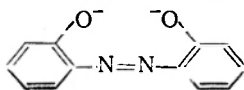
HR^- (синий; появление заряда
на одном конце цепи сопряжения)



$\lambda \sim 650 \text{ нм}$

Среда, близкая к нейтраль-
ной ($pK_1 < pH < pK_2$)

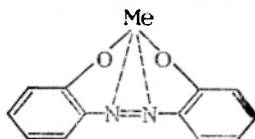
R^{2-} (желтый; два одинаковых заряда
на обоих концах цепи сопряжения)



$\lambda \sim 420 \text{ нм}$

Щелочная среда
($pH > pK_2$)

MeR (комплексы с металлами, образо-
вание новых колец, увеличение интен-
сивности окраски; цвет обычно крас-
ный, близкий к красному цвету H_2R)



$\lambda = 450-550 \text{ нм}$

Оптимальный pH соответствует pH среды
существования реактива в виде HR^-

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В. И., Успехи химии, **21**, 175 (1952).
2. Fajans K., Naturwiss., **9**, III, 165 (1923).
3. Koshimoto J., Esuchido P., J. Chem. Soc. Japan, **10**, 347 (1939).
4. Williams R., J. Chem. Soc. (London), 1956, 8.
5. Kiss A., Csokan P., Nyiri G., Z. Phys. Chem., A, **190**, 65 (1949).
6. Bjerrum J., Ballhausen C., Jorgensen Chr., Acta chem. scand., **8**, 1275 (1954).
7. Jorgensen Chr., Acta chem. scand., **11**, 57 (1957).
8. Шусторович Е. М., Природа химической связи, Изд. АН СССР, 1963.
9. Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, Изд. «Мир», 1964.
10. Каулсон Ч., Валентность, Изд. «Мир», 1965.
11. Ельяшевич М. Я., Спектры редких земель, Гостехиздат, 1953.
12. Ельяшевич М. Я., Атомная и молекулярная спектроскопия, Физматгиз, 1962.
13. Pitzer K. S., Quantum Chemistry, 1953.
14. Органические полупроводники, Сборник Изд. АН СССР, 1963, стр. 207.
15. Milner O., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 94 (1946).
16. Чичибабин А. Е., Основные начала органической химии, т. II, Госхимиздат, 1957, стр. 368.
17. Коган И. М., Химия красителей, Госхимиздат, 1956, стр. 25.
18. Крам Д., Хэммонд Д., Органическая химия, Изд. «Мир», 1964, стр. 616.
19. Полинг Л., Общая химия, Изд. «Мир», 1964, стр. 309.
20. Kuhn H., J. Chem. Phys., **17**, 1198 (1949).
21. Kuhn H., Helv. chim. acta, **34**, 2371 (1951).
22. Черкесов А. И., Оптика и спектроскопия, **2**, 827 (1957).
23. Sano H., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 286 (1960).
24. Dorta-Schaeppi, Hürzeler H., Treadwell W., Helv. chim. acta, **34**, 797 (1951).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Типы окрашенных комплексов

При фотометрическом анализе, который чаще всего основан на образовании окрашенных комплексов, главными требованиями являются следующие: а) большая прочность комплекса, поглощающего свет, т. е. малая константа диссоциации, б) постоянство состава соединения, поглощающего свет, и в) по возможности большая величина оптической плотности раствора, отнесенная к 1 моль вещества. Последняя характеристика связана только с индивидуальностью вещества; соответствующие свойства соединений рассмотрены выше. Две первые характеристики зависят не только от индивидуальности вещества, но в значительной степени от физико-химических условий реакции — концентрационные условия, выбор растворителя, влияние температуры, солевого фона и других факторов.

В фотометрическом анализе наиболее важное значение имеют следующие типы химических соединений:

1. Комплексные соединения с неорганическими лигандами

а) Роданидные и галогенидные комплексы, несмотря на малую прочность их, широко применяют в фотометрическом анализе для определения ионов железа (III), кобальта, молибдена, вольфрама, висмута, ниобия, рения и других.

б) Аммиакаты и их органические аналоги, а также соединения с фенантролином и т. д.

в) Комплексы металлов с перекисью водорода применяются для фотометрического определения ионов титана, ванадия, ниобия и других.

г) Гетерополикислоты являются группой химических соединений, которые применяются для фотометрического определения ряда ионов, особенно для определения ионов фосфора, кремния, мышьяка, ниобия, ванадия и некоторых других.

II. Хелатные (внутрикомплексные) соединения

а) Соединения металлов с полифенолами и оксикислотами применяются для фотометрического определения ионов железа (III), титана, тантала, ниобия и ряда других.

б) Соединения металлов с органическими реактивами, содержащими азот, применяются для определения ионов ртути, алюминия, магния, железа, кобальта и ряда других.

г) Соединения металлов с органическими реактивами, содержащими тионную $=C=S$ и тиольную $\equiv C-SH$ группы. В виде таких соединений определяют почти все катионы, сульфиды которых мало растворимы в воде. Общеизвестны реактивы, которые широко применяются для определения ряда ионов: дитизон, ксантогенаты, тиомочевина и некоторых других.

III. Тройные комплексы типа: органическое основание (В) — металл — лиганд

В этой системе возможно образование двух типов соединений: $(BH)_m[MeR_n]$ и $[MeBH_m]R_n$.

Первые представляют собой тип аммонийных солей ацидо-комплексов металлов; вторые — тип аммиачных (или аминных) комплексов. Возможно также образование смешанных комплексов, которые содержат различные лиганды внутри координационной сферы. Эти комплексы в последнее время очень интенсивно изучаются и применяются для определения многих ионов (сурьма, медь, тантал, таллий и ряд других).

IV. Соединения, получаемые при реакциях окисления — восстановления

Эти соединения применяются для определения ионов марганца, хрома, мышьяка, никеля и других.

V. Малорастворимые соединения и соединения адсорбционного характера

Такие соединения применяются для определения ионов аммония, магния, натрия, сурьмы и других.

VI. Органические соединения, получаемые при реакциях синтеза с участием неорганических веществ

Эти соединения применяются для определения аммоний-, нитрит- и нитрат-ионов.

VII. Акво-ионы и другие простые соединения, обладающие собственным поглощением

Иногда применяются для определения ионов железа, никеля, меди, хрома, молибдена, окислов азота и некоторых других.

VIII. Кислотно-основные индикаторы

Применяются для фотометрического определения pH.

§ 2. Прочность окрашенных комплексов

При выборе метода и условий фотометрического определения существенное значение имеет прочность поглощающего свет комплекса. Количественно устойчивость внутренней сферы того или иного комплексного соединения может быть выражена величиной константы диссоциации, называемой также константой нестойкости комплекса*. Чем меньше эта величина, тем устойчивее внутренняя сфера при данном координационном числе.

Известно, что мерой энергии химического сродства является величина свободной энергии реакции F ; эта величина связана с константой диссоциации K термодинамическим выражением:

$$F = -RT \ln K$$

Таким образом, величина отрицательного логарифма константы диссоциации комплекса может служить мерой энергии химической связи между определяемым ионом X и ионом реактива R . Обычно определяемый ион является центральным ионом комплекса, а ион (молекула) реактива — координированным ионом или дипольной молекулой.

Независимо от зарядов комплексной группы $B_m A_n$, ее центрального иона B и координированного иона (или группы) A ,

* В работах по химии комплексных соединений нередко применяют обратную величину — константу устойчивости, обозначаемую обычно $\beta = \frac{C_{\text{компл}}}{C_{\text{Me}}^m C_R^n}$.

Однако физико-химические закономерности диссоциации комплексов ничем не отличаются от таковых для слабых кислот; слабые многоосновные кислоты ведут себя аналогично комплексам, с той разницей, что роль центрального иона играет анион кислоты, а роль координированных лигандов — водородные ионы. Поэтому многие обозначения, принятые для кислотно-основных равновесий, легко могут быть перенесены непосредственно в химию комплексных соединений. Для этого целесообразно в общих случаях пользоваться одинаковой системой — константами диссоциации. Целесообразность этого еще более усиливается, если вспомнить о том, что в практике кислотно-основные равновесия постоянно накладываются и связываются с равновесиями комплексообразования.

Если необходимо использовать литературные данные, выраженные в виде констант устойчивости (β), это не вызывает трудностей, так как $K = 1/\beta$.

диссоциацию комплекса можно представить в общем виде уравнением



и константу диссоциации комплекса:

$$K_{B_m A_n} = \frac{[B]^m [A]^n}{[B_m A_n]} \quad (2)$$

В большинстве случаев $m=1$, что упрощает выражение константы. Сравнивая константы диссоциации различных комплексов с центральными ионами, обладающими одинаковыми координационными числами, можно характеризовать прочность этих комплексов.

Константа диссоциации простейшего роданидного комплекса железа равна

$$K_{FeSCN^{2+}} = \frac{[Fe^{3+}][SCN^-]}{[FeSCN^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

Железо (III) образует также комплекс с анионом салициловой кислоты $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O- \\ \diagdown COO- \end{matrix}$ (далее сокращенно Sal^{2-}). В кислом растворе (при pH от 2 до 4) образуется комплексный катион $FeSal^+$ красно-фиолетового цвета.

Константа диссоциации его равна

$$K_{FeSal^+} = \frac{[Fe^{3+}][Sal^{2-}]}{[FeSal^+]} = 4 \cdot 10^{-17} \quad (4)$$

Сравнение величин (3) и (4) констант диссоциации двух различных окрашенных комплексов железа показывает, что салицилатный комплекс железа прочнее роданидного. Прочность окрашенного комплекса имеет большое значение по ряду причин. Чем больше прочность окрашенного комплекса, т. е. чем меньше его константа диссоциации, тем сильнее связывается определяемый ион X с ионом (молекулой) реактива R и тем легче полностью перевести определяемый ион в окрашенное соединение. Это важно не только для повышения точности, но и для увеличения чувствительности определения, так как если окрашенный комплекс мало диссоциирует, то он легко образуется даже в очень разбавленных растворах.

Чем прочнее поглощающий свет комплекс, тем меньше влияют на определение многие присутствующие в растворе посторонние ионы. Например, степень связывания железа в роданидный комплекс заметно уменьшается в присутствии ионов хлора, а при наличии фосфат-ионов происходит практически полное обесцвечивание раствора роданида железа. Между тем на определение железа в виде значительно более прочного салицилатного комплекса присутствие даже большого количества хлоридов не оказывает влияния. В щелочной среде, где образуется еще более проч-

ный комплекс FeSal_3^{3-} , очень мало сказывается также присутствие фосфат-ионов.

Характер диссоциации и величина константы диссоциации дают возможность предвидеть и рассчитать условия полного связывания определяемого иона в окрашенный комплекс.

Константа диссоциации $K_{\text{компл}}$ комплекса XR имеет вид

$$K_{\text{компл}} = \frac{[\text{X}][\text{R}]}{[\text{XR}]} \quad (3)$$

Степень связывания определяемого иона X в комплекс, поглощающий свет, можно характеризовать отношением концентрации связанной части XR к общей концентрации X, т. е. к сумме концентраций свободной части X и части X, связанной в комплекс. Очевидно, наиболее благоприятными будут такие условия, когда определяемый компонент практически полностью переведен в окрашенное соединение, т. е. когда концентрация свободного X близка к нулю и степень связывания близка к единице:

$$\frac{[\text{XR}]}{[\text{X}] + [\text{XR}]} \sim \frac{[\text{XR}]}{[\text{XR}]} - 1$$

В литературе часто пользуются той или другой характеристикой концентрационных условий, при которых данный окрашенный комплекс становится доминирующим, т. е. концентрация связанного в данный комплекс определяемого компонента составляет половину (или более) от общей концентрации его. При этом для наиболее простого случая (5) получаем:

$$[\text{R}]_{\text{изб}} = \frac{[\text{XR}]}{[\text{X}]} K_{\text{компл}} = K_{\text{компл}} \quad (6)$$

Таким образом, для связывания в комплекс по крайней мере половины (или более) общего количества определяемого иона необходимо создать концентрацию реактива*, численно равную константе диссоциации окрашенного комплекса (или большую).

Зависимостью (6) часто пользуются, чтобы установить константу диссоциации комплекса. Очевидно, что последняя численно равна такой концентрации реактива (координируемого иона), при которой определяемый ион связывается наполовину в комплекс, поглощающий свет. В более простых случаях константа диссоциации экспериментально определяется как концентрация реактива (точнее избытка несвязанного реактива), при которой оптическая плотность раствора достигает половины максимальной оптической плотности, наблюдающейся при очень большом избытке реактива.

* Здесь и далее [R] соответствует концентрации свободного реактива, т. е. речь идет только об избытке последнего, причем о его концентрации именно в такой форме, в которой он входит в качестве лиганда в состав комплекса.

Например, условия связывания половины общего количества железа в салицилатный комплекс рассчитывают из уравнения:

$$[\text{Sal}^{2-}] = \frac{[\text{FeSal}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} K_{\text{FeSal}^+} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ г-ион/л}$$

Таким образом, в последнем случае для связывания железа достаточно присутствия в растворе самого ничтожного избытка ионов салициловой кислоты. Необходимо, однако, иметь в виду, что Sal^{2-} -ион является анионом очень слабой кислоты, и поэтому его концентрация в очень сильной степени зависит от рН раствора; салициловую кислоту можно полностью перевести в Sal^{2-} -ионы только при $\text{pH} > 13$. Подробнее влияние рН будет рассмотрено отдельно (см. гл. 6).

Приведенные выше закономерности характеризуют наиболее важные и общие условия перевода определяемого иона в комплекс, поглощающий свет. Следует иметь в виду, что при фотометрическом определении обычно оптическую плотность испытуемого раствора определяют путем сравнения со стандартным раствором или пользуются предварительно построенным калибровочным графиком. Поэтому если обеспечивать одинаковую степень связывания иона X как в испытуемом, так и в стандартном растворе, тогда фотометрическое определение дает правильные результаты даже при неполном связывании X в комплекс.

Однако фотометрическое определение будет более точным, если определяемый ион практически полностью переведен в соединение, поглощающее свет. Перевести определяемый ион в комплекс тем легче, чем больше энергия химической связи между X и R, т. е. чем больше прочность комплекса XR.

От прочности комплексов зависит и возможность устранения влияния посторонних ионов. В практике редко получаются чистые растворы определяемого компонента. Обычно для переведения в раствор навески металла, сплава или силиката приходится затрачивать довольно много кислот, причем в раствор переходят также и другие компоненты анализируемого объекта. Эти компоненты, правда, нередко удаляются в ходе анализа, однако SO_4^{2-} - и Cl^- -анионы часто остаются в растворе и также способны давать комплексы со многими металлами.

Известно много реактивов, образующих с металлами соединения различной прочности и устойчивости во времени и отличающиеся различными спектральными характеристиками и другими физико-химическими константами. В соответствии с конкретными требованиями имеется довольно широкая возможность выбирать необходимый реактив для определения данного иона.

Выбор растворителя может существенно изменить направление реакции и сдвиг равновесия. Выбором подходящего растворителя можно изменить константу диссоциации окрашенного комплекса в сотни раз. Например, определение кобальта, основанное на образовании известного синего роданидного комплекса,

практически невозможно без применения органического растворителя. В водном растворе этот комплекс настолько сильно диссоциирует, что нельзя достаточно полно перевести кобальт в окрашенное соединение: с введением органического растворителя (ацетон, спирт и другие) это затруднение отпадает.

§ 3. Постоянство состава поглощающих свет соединений

Соединение можно считать удобным для применения в фотометрии, если оно, наряду с другими соответствующими свойствами, имеет также постоянный состав, т. е. соответствует определенной химической формуле. Иногда в процессе фотометрического определения наблюдаются изменения состава комплексов, что приводит к изменению оптической плотности растворов. Одной из причин этих изменений является разложение поглощающего свет соединения во времени.

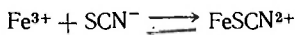
Например, при взаимодействии между Fe^{3+} - и SCN^- -ионами образуются окрашенные роданидные комплексы железа. Однако ион железа (III) является окислителем, а SCN^- -ион способен окисляться до свободного диородана и других продуктов, в том числе и до сульфата. Поэтому через некоторое время после быстрого образования роданидного комплекса наблюдается медленное ослабление окраски.

В других случаях анион реактива в кислой среде связывается в молекулу малоустойчивой кислоты, например роданистоводородной, ксантогеновой и других кислот, которые более или менее быстро разлагаются. Разложение части реактива вызывает сдвиг равновесия образования окрашенного комплекса; кроме того, иногда в растворе получают окрашенные продукты разложения. Известны также случаи фотохимического разрушения реактивов или окрашенных соединений под действием кислорода воздуха.

Одной из наиболее важных причин, которая довольно часто приводит к ошибкам при анализе, является изменение состава поглощающего свет соединения вследствие ступенчатого характера образования (и диссоциации) комплекса. При постепенном введении реактива R, как правило, происходит ступенчатое образование комплексов: XR , XR_2 , XR_3 , . . . XR_n .

Типичным примером являются равновесия в растворе роданидных комплексов железа. Увеличение концентрации роданида калия сопровождается образованием ряда комплексных Fe^{3+} — SCN^- -групп. При очень малых концентрациях роданида калия образуется простейшая комплексная группа — катион FeSCN^{2+} . Если концентрация избытка роданид-иона меньше, чем величина $K_1 = 5 \cdot 10^{-3}$, то половина или больше общего количества железа остается несвязанным. С повышением концентрации ро-

данида увеличивается степень связывания железа, так как сильнее сдвигается вправо равновесие:



Одновременно часть FeSCN^{2+} реагирует с избытком роданида, образуя комплексный катион $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, обладающий более интенсивной окраской, чем FeSCN^{2+} .

При концентрации избытка роданид-ионов порядка $5 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л состояние равновесия следующее: около 10% общего количества железа остается свободным, около 25% связывается в FeSCN^{2+} -ион, около 30% — в $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ -ион и часть образует комплексы: $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ и др.

Полная картина состояния комплексообразования, таким образом, довольно сложна, приближенно она отражена на рис. 28

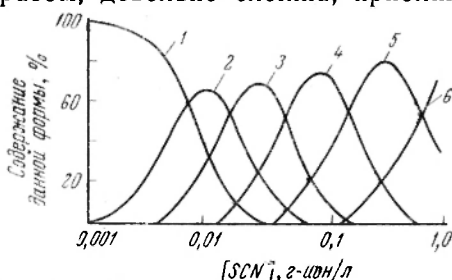


Рис. 28. Образование железороданидных комплексов в зависимости от концентрации роданид-иона:

1 — свободные ионы железа; 2—6 — роданидные комплексы с координационным числом от 1 до 5.

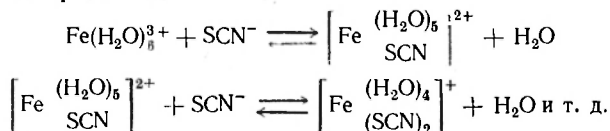
(на оси абсцисс отложены значения концентрации избытка роданида в логарифмическом масштабе. На оси ординат показано относительное количество отдельных форм, в виде которых ион железа находится в растворе).

При увеличении концентрации избытка роданид-иона относительное количество свободного иона железа уменьшается (кривая 1). Одновременно с этим количество комплексных FeSCN^{2+} -ионов вначале

увеличивается (по мере связывания железа), а затем убывает в связи с образованием $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ -иона (кривая 2). Численные значения констант диссоциации отдельных роданидов железа довольно близки, поэтому кривые накладываются одна на другую, и при всех условиях состояние равновесия весьма сложно. В связи с этим растворы имеют ряд довольно необычных свойств. Например, даже в случае стехиометрического избытка роданида по отношению к железу, в разбавленных растворах окрашенный слой при электролизе передвигается к катоду, так как доминируют комплексные катионы. При том же стехиометрическом избытке роданида, но при большей общей концентрации его раствора окрашенный слой движется к аноду. Несколько изменяется также оттенок окраски: по мере увеличения числа координированных роданид-ионов окраска переходит от желтоватой к красной (сдвиг максимума поглощения в сторону длинных волн).

Переход одного комплекса в другой связан также со свойствами растворителя. Ион железа в водном растворе гидратирован, поэтому ступенчатое образование ряда комплексов представ-

ляет собой постепенное вытеснение из координационной сферы молекул воды роданид-ионом



Условия перехода одного иона в другой, а также и свойства отдельных комплексов (в том числе и светопоглощение) зависят не только от количества роданид-ионов в координационной сфере, но и от состава растворителя.

Таким образом, состав окрашенного комплекса в растворе может изменяться в зависимости от ряда условий (концентрация реактива, состав растворителя). Особенно сильно это обстоятельство сказывается при комплексах невысокой прочности. В частности, для роданидных комплексов железа нельзя найти такой интервал концентраций роданид-ионов, при котором изменение концентрации не влияло бы на окраску раствора. При одной и той же концентрации железа увеличение концентрации роданид-ионов почти непрерывно усиливает интенсивность окраски вследствие образования новых, более сложных и более интенсивно окрашенных комплексных групп.

Фотометрическое определение значительно надежнее в том случае, если связь между центральным и координируемым ионами поглощающего свет комплекса высокопрочная.

Для примера рассмотрим следующий случай. Пусть центральный ион X дает с ионом R два комплекса. XR и XR₂. Константы их диссоциации будут иметь вид:

$$\frac{[X][R]}{[XR]} = K_1 \quad \text{и} \quad \frac{[XR][R]}{[XR_2]} = K_2$$

Между отдельными ступенчатыми константами имеется определенное соотношение. При образовании комплекса XR действует только энергия связи между X и R. При образовании комплекса XR₂ кроме этой энергии притяжения действует энергия отталкивания одноименно заряженных ионов R. Поэтому энергия связи второй ступени реакции (в случае XR₂) меньше и константа K₂ всегда несколько больше K₁.

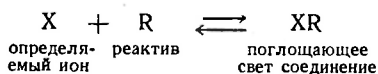
Как указывалось выше, константа диссоциации численно равна величине [R], при которой имеет место равенство концентраций обеих соседних форм, т. е. равный переход одной из них в другую. Согласно уравнениям констант диссоциации, половина общего количества X перейдет в XR, т. е. [X]_{своб} = [X]_{связ} при [R] = K₁. Аналогично переход XR наполовину в XR₂ будет иметь место при [R] = K₂. Следовательно, комплекс XR будет устойчив в интервале от [R] = K₁ до [R] = K₂, т. е. интервал концентраций R, лежащих между значениями K₁ и K₂, будет удобен для фотометрического определения; некоторое изменение [R] в этих пределах будет мало влиять на состав окрашенного комплекса.

Таким образом, реактив, образующий несколько комплексов, сильно отличающихся друг от друга по прочности (большая разница между величинами K₁ и K₂), имеет большие преимуще-

щества в отношении надежности определения. Это может иметь место только в случае образования прочных комплексов. Кроме того, связывание определяемого иона в прочный комплекс не требует большого избытка реактива. Преимущество прочных комплексов также в том, что они сохраняют постоянный состав в больших интервалах концентраций реактива и других компонентов. Например, для роданистых комплексов железа нельзя найти такую концентрацию роданид-ионов, при которой железо находилось бы в растворе в форме только одного комплекса. Между тем прочные салицилатные комплексы железа не изменяют состава в довольно широких интервалах значений pH, в частности FeSal^+ существует при pH от 2 до 4, FeSal_2^- — при pH от 5 до 9.

§ 4. Отклонение от закона Бэра в связи с диссоциацией комплекса*

Реакцию переведения определяемого иона в поглощающее свет соединение можно в общем виде представить уравнением:



Реакция (7) во многих случаях не идет до конца и часть определяемого иона остается несвязанной. Закон Бэра устанавливает зависимость между оптической плотностью раствора и концентрацией *поглощающего свет вещества*, но не отвечает на вопрос о том, какие условия необходимо создать в растворе, чтобы наблюдалась прямая пропорциональность между оптической плотностью и *общей* концентрацией определяемого иона.

Неполное связывание определяемого иона в поглощающее свет соединение наблюдается главным образом в следующих случаях:

а) прочность соединения не очень велика, соединение в некоторой степени диссоциирует;

б) реактив R является анионом слабой кислоты. В этом случае концентрация свободного аниона R очень сильно зависит от pH раствора. Поглощающее свет соединение XR в той или другой степени разлагается кислотами;

в) в растворе присутствуют посторонние анионы, которые могут связывать определяемый катион, образуя с ним комплексные соединения или малорастворимые соединения;

г) в растворе присутствуют посторонние катионы, которые связывают реактив R.

Последние три группы процессов (б, в и г) рассматриваются в следующей главе. Здесь подробнее рассматривается первый,

* Б а б к о А. К., Зав. лаб., 13, 9 (1947).

наиболее общий вопрос, а именно условия фотометрического определения в связи с диссоциацией поглощающего свет соединения.

Рассмотрим поведение некоторого постоянного количества раствора поглощающего свет соединения, находящегося в высоком цилиндре, при условии, что после разбавления оптическую плотность измеряют сверху, т. е. в полном слое. Если разбавление не вызывает уменьшения общего количества поглощающих свет центров, общая оптическая плотность (при наблюдении сверху) будет оставаться постоянной. Однако нередко при разбавлении заметно увеличивается диссоциация комплекса на компоненты, которые не поглощают свет в измеряемой области. Тогда вследствие уменьшения общего количества поглощающих центров оптическая плотность будет уменьшаться. Очевидно, это ослабление и может служить мерой отклонения от закона Бэра. Относительное уменьшение общей оптической плотности раствора при его разбавлении обозначим через Δ . Если оптическая плотность неразбавленного раствора равна D_1 , а после разбавления в n раз она будет D_n , тогда

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1} \quad (8)$$

Иначе говоря, Δ представляет отношение общего уменьшения оптической плотности раствора при его разбавлении к оптической плотности исходного раствора. Если при разбавлении общее число поглощающих центров не уменьшается, тогда $D_1 = D_n$ и $\Delta = 0$, что и указывает на подчинение раствора закону Бэра.

Из сказанного ранее очевидно, что это отклонение от закона Бэра должно зависеть от константы (или степени) диссоциации комплекса. Обозначим, как обычно, степень диссоциации комплекса через α . По закону Бэра оптическая плотность пропорциональна концентрации поглощающего свет комплекса, т. е. недиссоциированной части $(1 - \alpha)$. Поэтому для исходного раствора должно быть: $D_1 = b(1 - \alpha_1)$ и для раствора после разбавления в n раз: $D_n = b(1 - \alpha_n)$, где b — коэффициент пропорциональности. Отсюда

$$\Delta = \frac{D_1 - D_n}{D_1} = \frac{(1 - \alpha_1) - (1 - \alpha_n)}{(1 - \alpha_1)} = \frac{\alpha_n - \alpha_1}{1 - \alpha_1} \quad (9)$$

Практическое значение для фотометрии имеют такие поглощающие свет комплексы, которые диссоциируют слабо. Очень большая диссоциация комплекса вызывает вообще неприменимость его в фотометрии. Поэтому можно пренебречь в знаменателе уравнения (9) величиной α_1 , по сравнению с единицей, и тогда получаем простую связь между отклонением от закона Бэра и диссоциацией поглощающего свет комплекса:

$$\Delta = \alpha_n - \alpha_1 \quad (10)$$

* Величина n равна отношению объема разбавленного раствора к объему исходного раствора, т. е. эта величина характеризует степень разбавления.

Таким образом, *величина относительного отклонения от закона Бэра при разбавлении раствора в n раз численно равна увеличению степени диссоциации комплекса при этом разбавлении* (так как $\alpha_n > \alpha_1$).

Если поглощающий свет комплекс диссоциирует очень мало, тогда при некотором разбавлении увеличение диссоциации ($\alpha_n - \alpha_1$) будет также незначительно и отклонение от закона Бэра будет очень близко к нулю. Если поглощающий свет комплекс заметно диссоциирует в исходном растворе, тогда при разбавлении происходит измеримое увеличение диссоциации, т. е. наблюдается реальное отклонение от закона Бэра.

Ниже рассмотрены следующие три способа приготовления и разбавления раствора поглощающего свет комплекса:

а) разбавление раствора комплекса в отсутствие избытка реактива:

б) разбавление раствора, содержащего кратный избыток реактива по отношению к определяемому иону; при разбавлении, таким образом, сохраняется постоянная кратность этого отношения;

в) разбавление раствора не водой, а раствором реактива определенной концентрации (концентрация реактива остается той же, которая была в первоначальном растворе). При этом, конечно, постоянная кратность отношения $[R]_{\text{общ}} : [X]_{\text{общ}}$ нарушается, но не изменяется абсолютная величина концентрации реактива.

§ 5. Разбавление раствора поглощающего

свет комплекса

в отсутствие избытка реактива

Для оценки возможности применения в фотометрии какого-либо поглощающего свет комплекса XR рассмотрим прежде всего применимость закона Бэра к раствору комплекса в отсутствие избытка реактива R. Такой раствор можно получить при растворении комплекса XR, выделенного предварительно в чистом виде, или смешением определяемого иона (X) с эквивалентным количеством реактива (R).

Обозначим общую концентрацию определяемого иона через C. В соответствии с общим уравнением диссоциации поглощающего свет комплекса концентрации отдельных компонентов равновесия в зависимости от степени диссоциации (α) и общей концентрации будут:



Константа диссоциации имеет вид:

$$K = \frac{[X][R]}{[XR]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (12)$$

При малой степени диссоциации пренебрегаем, как обычно, величиной α в знаменателе и получаем:

$$K = \alpha^2 C \quad (13)$$

При разбавлении исходного раствора в n раз концентрация разбавленного раствора будет $C_n = \frac{C_1}{n}$. Принимая во внимание уравнение (13), получаем:

$$\alpha_1^2 C_1 = \alpha_n^2 C_n = \frac{\alpha_n^2 C_1}{n}$$

откуда

$$\alpha_n^2 = \frac{\alpha_1^2 C_1 n}{C_1} = \alpha_1^2 n \quad \text{или} \quad \alpha_n = \alpha_1 \sqrt{n} \quad (14)$$

Сравнивая уравнения (11) и (10), находим следующие выражения для отклонения от закона Бэра:

$$\Delta = \alpha_n - \alpha_1 = \alpha_1 \sqrt{n} - \alpha_1 = \alpha_1 (\sqrt{n} - 1) \quad (15)$$

Из выражения (13) имеем:

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K}{C_1}}$$

Подставляя это значение в уравнение (15), получим:

$$\Delta = \sqrt{\frac{K}{C_1}} (\sqrt{n} - 1) \quad (16)$$

Уравнение (16) выражает зависимость между отклонением от закона Бэра и наиболее важными характеристиками поглощающего свет комплекса, а также условиями его применения.

Из уравнения (16) можно сделать следующие выводы. Константа диссоциации тесно связана с энергией химической связи между компонентами и поэтому зависит от индивидуальных свойств поглощающего свет комплекса. Практически для фотометрии константа диссоциации прежде всего является важной характеристикой при выборе реактива. Для определения одного и того же катиона могут применяться различные реактивы, образующие комплексы разной устойчивости, т. е. комплексы с различными константами диссоциации.

Уравнение (16) дает возможность количественно характеризовать также влияние растворителя: известно, что в различных растворителях одни и те же комплексы имеют различную константу диссоциации, причем во многих органических растворителях диссоциация комплексов значительно меньше, чем в воде.

Из уравнения (16) несомненно преимущество органических растворителей. Это же уравнение показывает, что отклонение от закона Бэра пропорционально величине \sqrt{K} и обратно пропорционально величине \sqrt{C} . Очевидно, при больших концентрациях отклонения от этого закона малы, а при сильных разбавлениях они увеличиваются. Уравнение (16) дает возможность установить границы

разбавлений, при которых отклонение от закона Бэра для данного поглощающего свет комплекса достаточно мало.

Величина $(\sqrt[n]{n}-1)$ обычно близка к единице, так как чаще всего пользуются таким раствором реактива, концентрация которого не слишком сильно отличается от концентрации исследуемого раствора (например, в 2—4 раза). Если принять разбавление $n=4$, тогда

$$\sqrt[4]{n}-1=\sqrt[4]{4}-1=1$$

Таким образом, в условиях определения наиболее существенным является отношение константы диссоциации поглощающего свет комплекса к его концентрации, т. е. величина K/C .

Если величина константы диссоциации K значительно меньше, чем величина концентрации поглощающего свет комплекса, то отношение K/C будет мало и отклонение раствора от закона Бэра (Δ) будет незначительно. Если $K \geq C$, то, очевидно, поглощающий

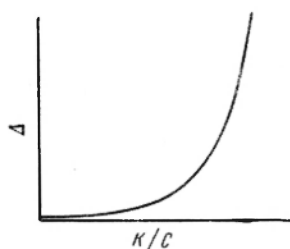


Рис. 29. Кривая зависимости между отклонением раствора от закона Бэра (Δ) и отношением константы диссоциации окрашенного комплекса к его концентрации $\left(\frac{K}{C}\right)$.

свет комплекс в растворе без избытка реактива вообще не следует использовать для фотометрического анализа. Для фотометрического определения обычно применяются концентрации порядка 10^{-5} — 10^{-6} моль/л, поэтому можно считать, что комплексное соединение пригодно для определения лишь при условии, если его константа диссоциации будет значительно меньше, чем 10^{-5} или 10^{-6} .

В общем виде зависимость между отклонением от закона Бэра и величиной отношения константы диссоциации комплекса и его концентрации K/C может быть выражена кривой, приведенной на рис. 29.

Закон Бэра соблюдается лишь при концентрациях значительно больших, чем величина константы диссоциации комплекса. Этот вывод можно подтвердить многими примерами.

Например, медь может быть определена в виде желтого хлоридного комплекса. Его константа диссоциации равна

$$K_{\text{CuCl}^+} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]}{[\text{CuCl}^+]} = 10^{-1}$$

Величина константы значительно превышает те концентрации, которые необходимы для определения меди. Действительно, этот комплекс можно применять для фотометрического определения меди только в присутствии большого избытка концентрированной соляной кислоты. С другой стороны, для определения меди можно перевести ее в окрашенный аммиачный комплекс. Константа диссоциации последнего равна

$$K_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 2,1 \cdot 10^{-18}$$

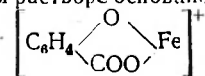
Опыт показывает, что раствор этого комплекса при концентрации порядка 10^{-2} — 10^{-4} моль/л удовлетворительно подчиняется закону Бэра в отсутствие избытка аммиака*.

Известен метод определения молибдена в виде красного роданида пятивалентного молибдена. Для этого соединения константа диссоциации K равна 0,08. В твердом виде соединение $\text{Mo}(\text{SCN})_5$, как и аналогичный пиридиновый комплекс $(\text{PyH})[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$, окрашено в интенсивно красный цвет. Концентрированные растворы этих соединений также интенсивно окрашены. Однако при разбавлении их (при постоянной кислотности) до концентрации порядка 0,1 М ($C \sim K$) окраска резко ослабляется и далее вовсе исчезает. Для фотометрического определения молибдена нельзя применять эквивалентное количество роданида, необходим значительный избыток его.

При роданидном методе определения железа окраска в разбавленных растворах связана с образованием комплексного катиона FeSCN^{2+} , для которого константа диссоциации

$$K_{\text{FeSCN}^{2+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-3}$$

Определение железа посредством салицилата в слабокислом растворе основано на образовании фиолетово-красного комплексного катиона



для которого константа диссоциации

$$K_{\text{FeSal}^+} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Sal}^{2-}]}{[\text{FeSal}^+]} = 4 \cdot 10^{-17}$$

(здесь Sal^{2-} означает группу $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array}$).

Интенсивность окраски обоих комплексов почти одинакова, при этом молярный коэффициент поглощения у роданида несколько выше. Комплексы резко отличаются по величинам констант диссоциации, т. е. по устойчивости, что сильно сказывается на их отношении к разбавлению.

Рис. 30 характеризует отношение к разбавлению растворов роданидного комплекса железа FeSCN^{2+} (кривая 1) и салицилатного комплекса железа FeSal^+ (кривая 2). Исходные 0,1 М растворы были приготовлены без избытка реактива. Затем раствор роданида железа разбавляли 0,1 н. азотной кислотой**, а раствор салицилата железа — водой. Оптическую плотность растворов измеряли при толщине слоя в 2 раза большей (наблюдение в полном слое раствора), чем в предыдущем случае.

При довольно значительных концентрациях раствор роданида железа вначале подчиняется закону Бэра. По мере приближения общей концентрации (C) к величине $5 \cdot 10^{-3}$, т. е. к величине, равной $K_{\text{FeSCN}^{2+}}$, общая оптическая плотность начинает уменьшаться и при $C \sim K_{\text{FeSCN}^{2+}}$ падает приблизительно наполовину; дальнейшее разбавление вызы-



Рис. 30. Зависимость оптической плотности раствора от разбавления: 1 — роданидный комплекс железа; 2 — салицилатный комплекс железа. а — точка, соответствующая концентрации роданид-ионов, равной величине константы диссоциации комплекса FeSCN^{2+} ; $C = K_{\text{FeSCN}^{2+}}$.

* Условия усложняются в присутствии сульфатов вследствие образования основного сульфата меди.

** Без добавления азотной кислоты раствор роданида железа разлагается уже при небольшом разбавлении вследствие гидролиза.

вает полное исчезновение окраски. Между тем прочный железо-салицилатный комплекс при постоянном рН подчиняется закону Бэра при всех разбавлениях, так как отношение K/C даже при наибольшем разбавлении составляет лишь

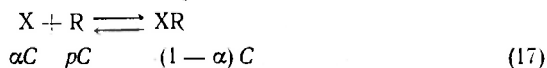
$$K/C = \frac{4 \cdot 10^{-17}}{2 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-14}$$

§ 6. Разбавление раствора поглощающего свет комплекса при кратном избытке реактива

Рассмотрим поведение раствора, когда к некоторому количеству определяемого иона прибавлен избыток реактива, превышающий количество определяемого иона в несколько (p) раз, т. е. p -кратный избыток реактива.

Этот способ довольно часто применяется в лабораториях. Нередко в методиках указывается, что определение того или другого иона необходимо вести в присутствии, например, 10-кратного избытка реактива. Многие химики при выполнении фотометрического определения интересуются прежде всего степенью кратности прибавляемого реактива, не обращая внимания на его абсолютную концентрацию.

Для равновесия образования поглощающего свет комплекса в случае применения p -кратного избытка реактива



Ту часть определяемого иона, которая остается несвязанной, можно рассматривать как не поглощающую света. Если общая концентрация определяемого иона равна C , тогда, очевидно,

$$[X] = \alpha C \quad (18)$$

(концентрация не поглощающей свет части) и

$$[XR] = (1 - \alpha) C \quad (19)$$

(концентрация поглощающей свет части).

Согласно условию реактив прибавлен в p -кратном избытке по отношению к общей концентрации определяемого иона, поэтому

$$[R] = pC - (1 - \alpha) C \quad (20)$$

Если степень диссоциации мала ($\alpha \ll 1$) и если, как это обычно бывает, прибавлен достаточный избыток реактива ($p \gg 1$), тогда уравнения (19) и (20) упрощаются, причем получаем

$$[XR] = C \quad (21)$$

и

$$[R] = pC \quad (22)$$

Принимая во внимание уравнения (18), (21) и (22), получим согласно закону действия масс:

$$K = \frac{[X][R]}{[XR]} = \frac{\alpha C p C}{C} = \alpha p C \quad (23)$$

Сравнивая исходный раствор с раствором, разбавленным в n раз, получим

$$p\alpha_1 C_1 = p\alpha_n C_n = p\alpha_n \frac{C_1}{n}$$

и далее

$$\alpha_n = \alpha_1 n \quad (24)$$

Поэтому отклонение от закона Бэра, соответственно уравнению (10), равно

$$\Delta = \alpha_n - \alpha_1 = \alpha_1 (n - 1) \quad (25)$$

Из уравнения (23) имеем: $\alpha = K/pC$; подставляя это выражение в уравнение (25), получим окончательное выражение для отклонения от закона Бэра в случае растворов, содержащих p -кратный избыток реактива:

$$\Delta = \frac{K}{pC} (n - 1) \quad (26)$$

Сравнение этого выражения с уравнением (16) позволяет сделать выводы о значении некоторого «постоянно кратного» избытка реактива для условий фотометрического определения.

Как и в предыдущем случае, более общее значение имеет величина K/pC . Величина $(n-1)$ близка к единице, так как обычно применяется концентрация стандартного раствора, не слишком отличающаяся от концентрации испытуемого раствора. Наиболее существенная разница между первым случаем (отсутствие избытка реактива) и вторым случаем (наличие p -кратного избытка реактива) заключается в следующем. В первом случае раствор начинает давать значительные отклонения от закона Бэра при разбавлении до концентраций $C=K$. Во втором случае допустимы значительно большие разбавления, так как заметные отклонения от закона Бэра получают лишь при концентрациях $C=K/p$. Иначе говоря, из уравнений (26) и (16) видно, что введение p -кратного избытка реактива равносильно уменьшению константы диссоциации комплекса в p раз. Таким образом, избыток реактива действует в известной мере аналогично органическому растворителю, который уменьшает константу диссоциации комплексов, или даже другому реактиву, который дает с данным определяемым ионом более прочные комплексы. Правда, избыток соответствующего реактива будет действовать благоприятно и в обоих последних случаях.

С другой стороны, очевидно, что при весьма устойчивых комплексах, а именно, если $K \ll C$, избыток реактива не требуется, как это было показано выше на примере салицилата железа; если отношение K/C достаточно мало, то $\Delta \sim 0$ и можно ограничиваться лишь таким количеством реактива, который отвечает небольшому избытку против стехиометрически необходимого.

Для сравнения случаев: а) разбавление раствора поглощающего свет комплекса в отсутствие избытка реактива и б) разбавление раствора поглощающего свет комплекса при кратном избытке реактива, можно рассмотреть следующий пример.

Примем разбавление n , равное 2, что соответствует случаю, когда концентрации испытуемого и стандартного растворов отличаются в 2 раза. Примем далее допустимым отклонение от закона Бэра в 1%, т. е. $\Delta = 0,01$.

Тогда для первого случая получим:

$$\Delta = 0,01 = \sqrt{\frac{K}{C}} (\sqrt{n} - 1) = \sqrt{\frac{K}{C}} (\sqrt{2} - 1) = 0,4 \sqrt{\frac{K}{C}}$$

Отсюда

$$\sqrt{\frac{K}{C}} = 0,025 = 2,5 \cdot 10^{-2} \quad \text{или} \quad \frac{K}{C} = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

Таким образом

$$\frac{K}{C} = \frac{K}{6,3 \cdot 10^{-4}} \approx 1600K$$

т. е. для соблюдения указанных условий ($\Delta = 0,01$ при $n = 2$) численное значение концентрации должно по крайней мере в 1600 раз превышать численную величину константы диссоциации поглощающего свет комплекса. Этого нетрудно достигнуть для очень прочных комплексов. При фотометрическом определении нас интересуют концентрации порядка 10^{-4} — 10^{-6} моль/л; поэтому необходимо для названных условий, чтобы величина K была около 10^{-6} — 10^{-8} или меньше.

Если эта величина больше указанной, то при практически важных концентрациях будет иметь место значительное отклонение от закона Бэра. Так, при $K = C$

$$\Delta = \sqrt{\frac{K}{C}} (\sqrt{n} - 1) = 0,4$$

т. е. отклонение составляет 40%.

Однако и в этом случае (т. е. при значительных величинах K) можно получить удовлетворительные результаты, применяя избыток реактива (второй случай). Для условий, рассмотренных в предыдущем примере ($\Delta = 0,01$; $n = 2$; $K = C$), получаем, согласно уравнению (26)

$$\Delta = 0,01 = \frac{K}{pC} (n - 1) = \frac{1}{p} \quad \text{или} \quad p = \frac{1}{\Delta} = 100$$

т. е. необходимо применять 100-кратный избыток реактива.

§ 7. Разбавление раствора поглощающего свет комплекса при постоянной концентрации реактива

Рассмотрение предыдущих случаев дает возможность установить прямую пропорциональность между оптической плотностью и общей концентрацией определяемого компонента при разбавлении раствора. Этого можно достичь даже для тех комплексов, которые заметно диссоциируют.

Используя предыдущие обозначения, можно записать:

$$K = \frac{[X][R]}{[XR]} = \frac{\alpha C [R]}{(1 - \alpha) C} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} [R] \quad (27)$$

Согласно выводу уравнения (10), отклонение от закона Бэра равно $\Delta = \alpha_n - \alpha$; чтобы отклонение от закона Бэра было равно нулю, очевидно, необходимо следующее условие

$$\alpha_n = \alpha, \quad (28)$$

Иначе говоря, необходимо создать такие условия разбавления, чтобы степень диссоциации не изменялась, если даже она была значительной в исходном растворе. Из уравнения (27) следует, что для этого величина $[R]$ должна быть постоянной. Таким образом, для устранения отклонения от закона Бэра необходимо разбавлять раствор не просто растворителем (даже если был введен избыток реактива), а раствором реактива той же концентрации.

Это положение сохраняет свой общий характер также и для более сложных случаев ступенчатой диссоциации. Выведенные выше зависимости относятся к случаю диссоциации поглощающего свет комплекса по типу бинарного электролита. Состав поглощающих свет комплексов обычно более сложен. Однако сложные комплексные группы диссоциируют ступенчато, т. е. каждая ступень комплексообразования диссоциирует обычно по типу бинарного электролита. Если продукты диссоциации не поглощают свет в измеряемой области (хотя и не являются простыми ионами), то выводы сохраняют полностью свое значение. В случае, если продукты диссоциации также поглощают свет в данной области спектра (обычно слабее, чем исходный комплекс), то расчеты по описанной схеме могут давать лишь приближенные величины.

В отношении влияния постоянной концентрации реактива можно показать следующее. Если возможно образование ряда ступеней XR , XR_2 , XR_3 и т. д., то каждой из них отвечают константы:

$$K_1 = \frac{[X]}{[XR]} [R]; \quad K_2 = \frac{[XR]}{[XR_2]} [R] \text{ и т. д.}$$

Очевидно, отношение $[X]:[XR]$, $[XR]:[XR_2]$ и т. д., т. е. распределение центрального иона между различными комплексными формами, характеризует поглощение света и зависит от абсолютной величины $[R]$. Если при разбавлении последняя будет сохраняться постоянной, то и все показанные соотношения между отдельными комплексными формами останутся постоянными и, следовательно, закон Бэра будет соблюдаться.

Для сравнения и характеристики этих важных свойств растворов окрашенных комплексных соединений приводим в табл. 5 результаты измерения оптической плотности растворов двух соединений различного цвета и различного химического характера.

Серии растворов роданидного комплекса железа и аммиачного комплекса никеля готовили следующим образом. Сначала готовили концентрированный раствор и определяли его оптическую плотность. Затем раствор разбавляли в 2 раза, после чего его оптическую плотность измеряли в кювете с толщиной слоя в два раза большей по сравнению с предыдущим измерением. Если при разбавлении раствора степень диссоциации поглощающего свет комплекса не изменялась, то после разбавления раствора в два раза и при наблюдении его при удвоенной толщине слоя оптическая плотность также не должна изменяться. Такой способ изучения свойств растворов в наименьшей степени зависит от случайных не-

Таблица 5

Зависимость величины оптической плотности растворов роданида железа и аммиаката никеля от концентрации реактива

| Растворы роданида железа* | | | | | Растворы аммиаката никеля | | | |
|--|-----------------------|--|--|---|---|-----------------------|---|---|
| Концентрация $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{общ}}$ г-ион/л | Толщина слоя мм | Оптическая плотность | | | Концентрация $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{общ}}$ | Толщина слоя мм | Оптическая плотность | |
| | | 10-кратный избыток NH_4SCN | 100-крат- ный избы- ток NH_4SCN | Разбавле- ние 0,025 М раство- ром NH_4SCN | | | 10-кратный избыток NH_4OH | Разбавле- ние 0,2 М раствором NH_4OH |
| $20 \cdot 10^{-3}$ | 0,05 | 0,85 | 1,10 | 0,49 | 0,20 | 4 | 0,35 | 0,26 |
| $10 \cdot 10^{-3}$ | 0,10 | 0,77 | 1,03 | 0,49 | 0,10 | 8 | 0,32 | 0,26 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,20 | 0,66 | 0,93 | 0,49 | 0,05 | 16 | 0,29 | 0,26 |
| $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,40 | 0,56 | 0,85 | 0,49 | 0,03 | 32 | 0,25 | 0,26 |
| $1,25 \cdot 10^{-3}$ | 0,80 | 0,45 | 0,77 | 0,49 | 0,01 | 64 | 0,20 | 0,26 |
| $0,63 \cdot 10^{-3}$ | 1,60 | 0,33 | 0,68 | 0,49 | — | — | — | — |
| $0,31 \cdot 10^{-3}$ | 3,20 | 0,23 | 0,56 | 0,49 | — | — | — | — |
| $0,16 \cdot 10^{-3}$ | 6,40 | 0,15 | 0,46 | 0,49 | — | — | — | — |
| $0,08 \cdot 10^{-3}$ | 12,80 | 0,07 | 0,36 | 0,49 | — | — | — | — |

* Для приготовления и разбавления этого раствора применяли 0,1 н. азотную кислоту, чтобы устранить дополнительное влияние гидролиза.

достатков прибора, используемого для измерения оптической плотности.

При разбавлении растворов прочных поглощающих свет соединений, например салицилата железа (см. рис. 30, кривая 2), в интервале концентраций от 0,1 до $2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л заметного увеличения диссоциации не наблюдается. В то же время раствор роданида железа, не содержащий избытка роданид-ионов, быстро обесцвечивается вследствие диссоциации (рис. 30, кривая 1).

Результаты измерения оптической плотности растворов, содержащих 10-кратный избыток NH_4SCN (см. табл. 5), показывают, что диссоциация роданида железа растет сначала слабо, затем сильнее; в последних опытах серии раствор почти обесцвечивается. Применение 10-кратного избытка NH_4SCN дает заметное усиление окраски вследствие образования роданидных комплексов с большим числом координированных ионов: $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и др. Однако, как видно из данных опытов, даже 100-кратный избыток роданид-ионов не обеспечивает прямой пропорциональности между общей концентрацией железа и оптической плотностью раствора. При разбавлении сохраняется постоянная кратность отношения между концентрацией реактива (NH_4SCN) и общей концентрацией иона железа. Однако при разбавлении изменяется абсолютная концентрация избытка роданид-ионов; это приводит к сдвигу равновесий реакций в сторону образования железороданидных комплексов с меньшим числом координированных ионов, что вызывает понижение оптической плотности.

Для сравнения метода «постоянно-кратного» избытка реактива с методом постоянной абсолютной концентрации реактива в пятой графе табл. 5 приведены необходимые данные. К раствору соли железа (III) был прибавлен в самом начале роданид аммония до концентрации его избытка, равной $0,025 \text{ моль/л}$, и все последующие разбавления производились также $0,025 \text{ М}$ раствором роданида аммония (в $0,1 \text{ М}$ растворе HNO_3). В первых опытах кратность избытка реактива была меньше, чем в опытах, указанных в предыдущих графах. Поэтому здесь степень связывания железа в окрашенные комплексы и оптическая плотность меньше. Однако эта оптическая плотность остается постоянной при всех последующих разбавлениях раствора, так как абсолютная концентрация избытка реактива сохраняется постоянной; поэтому общее количество и состав поглощающих свет центров не изменяются.

ЗНАЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ ПРИ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯХ

§ 1. Влияние pH раствора на образование окрашенных комплексов

Концентрация водородных ионов является одним из наиболее важных факторов, определяющих равновесие образования окрашенного комплекса, а иногда также кинетику основной или некоторых побочных реакций. Кислотность среды влияет также на окислительно-восстановительные реакции образования некоторых окрашенных соединений, как хромат или фосфорномолибденовая синь и некоторые другие. Реакции подобного типа здесь не рассматриваются.

Наиболее большой группой окрашенных соединений являются комплексы. Целесообразно различать несколько различных механизмов действия изменения pH на реакцию образования окрашенных комплексов.

а) Большинство реактивов, применяющихся для перевода определяемого иона металла в окрашенный комплекс XR , являются слабыми кислотами. Опуская в схеме заряды (кроме заряда H^+ -иона) и коэффициенты, реакцию можно выразить уравнением:



Таким образом, первым необходимым, хотя и недостаточным, условием практически полного перевода X в окрашенный комплекс является определенное значение pH раствора.

б) Для сильных кислот реакция (1) не имеет значения. Сильная кислота всегда в растворе полностью диссоциирована, она не образует молекул, поэтому повышение кислотности не препятствует образованию окрашенного комплекса. Вместе с тем повышение кислотности уменьшает гидролиз ионов металла. Однако чрезмерное повышение кислотности может привести к побочным явлениям. Введение кислоты, даже не влияющей химически, означает в то же время увеличение концентрации электролита. Это приводит к увеличению ионной силы раствора (μ), в результате чего уменьшается активность всех ионов и увеличивается степень диссоциации комплекса.

Влияние инертных электролитов на равновесие образования окрашенных комплексов конкретно еще мало изучено. Есть основа-

ния считать, что кроме обычного действия ионной силы здесь возникают некоторые химические связи — так называемый внешне-сферный эффект [1—3].

в) Центральный ион комплекса при повышении рН может присоединять гидроксильные ионы с образованием основных солей или гидроокисей, причем ослабляется поглощение света. Иногда этот процесс условно называют гидролизом окрашенного комплекса.

г) В тех случаях, когда реактив является слабой кислотой, при увеличении рН растет концентрация свободных ионов R^{n-} , которые являются координируемыми ионами поглощающего свет комплекса. Это может привести к образованию комплексов с большим числом координированных ионов. Иногда такое явление оказывается полезным; в частности, эти комплексы могут иметь более высокий молярный коэффициент поглощения. В других случаях этого необходимо избегать, так как при повышении концентрации ионов R могут вступать в реакцию другие катионы, присутствующие в растворе, и реакция перестает быть специфической.

д) В ряде случаев реактив (например, ализарин) имеет свойства рН-индикатора, т. е. изменяет окраску при изменении рН раствора. Эта дополнительная окраска накладывается на окраску комплекса, что искажает результаты фотометрического определения.

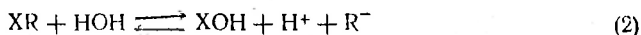
е) Сравнительно мало исследован вопрос о влиянии рН на скорость реакции комплексообразования и на другие процессы фотометрического анализа.

В щелочной среде большинство органических реактивов начинает с заметной скоростью окисляться кислородом воздуха, при этом образуются различные темно-окрашенные соединения. Это явление несколько ослабляется при введении сульфита. Часто целесообразно применять в щелочной среде сульфопроизводные реактивов; так, пирокатехин быстро темнеет (осмоляется) в щелочной среде, между тем его дисульфонат натрия (тирон) значительно более устойчив к окислению.

§ 2. Комплексные соединения металлов с анионами сильных кислот

К этой группе относятся иодидный комплекс висмута, хлоридный комплекс железа, многочисленные роданиды и др. [4].

Если координированные ионы окрашенного комплекса являются анионами сильной кислоты, то реакция разложения комплекса кислотами практического значения не имеет. Значительно большее влияние оказывает увеличение рН раствора вследствие связывания определяемого катиона OH^- -ионами. В известных условиях такое связывание может привести к разложению окрашенного комплекса:

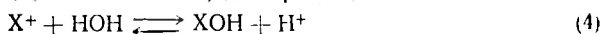


Можно легко показать, что константа равновесия $K_{(2)}$ для реакции (2) равна

$$K_{(2)} = \frac{[\text{XOH}][\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{XR}][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_{\text{компл}} K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{XOH}}} \quad (3)$$

Для точного расчета необходимо знать константу диссоциации окрашенного комплекса ($K_{\text{компл}}$) и константу диссоциации соединения XOH как основания. Все необходимые константы редко бывают известны. Поэтому для выбора оптимальных условий достаточно ограничиться следующими характеристиками.

а) Комплексные соединения, вообще говоря, подвергаются гидролизу в меньшей степени, чем обычные хорошо диссоциирующие соли того же катиона. Действительно, для реакции



величина константы гидролиза

$$K_{(4)} = \frac{[\text{XOH}][\text{H}^+]}{[\text{X}^+][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{XOH}}} \quad (5)$$

Сравнение уравнений (3) и (5) показывает, что $K_{(2)} < K_{(4)}$, так как величина $K_{\text{компл}}$ обычно меньше единицы. Иначе говоря, если определяемый ион X находится в виде комплекса, то гидроксильный ион связывает не свободный катион X^+ , а отнимает его от малодиссоциирующего комплекса XR. Известно, что комплексные фториды алюминия, железа, галогениды олова и т. п. гидролизуются значительно меньше, чем их простые соли. Поэтому если при некотором pH раствора обычные соли определяемого иона мало гидролизуются, то соответствующий окрашенный комплекс при данной кислотности гидролизован еще меньше. Таким образом, условия pH, пригодные для поддержания в негидролизованном состоянии простых солей данного металла, вполне пригодны и для фотометрического определения этого металла в виде комплексов с анионами сильных кислот.

б) Из уравнения (4) видно, что при увеличении концентрации H^+ -иона гидролиз уменьшается. Поэтому в сомнительных случаях кислотность лучше увеличивать.

Иногда, например, при определении железа в виде роданида указывают, что концентрация соляной кислоты должна быть не выше 0,01 М. В общей форме эта рекомендация ошибочна, так как в действительности ослабление окраски при увеличении концентрации HCl связано с образованием слабоокрашенных хлоридных комплексов железа, однако прибавление серной кислоты также несколько уменьшает оптическую плотность раствора. Ослабление окраски особенно заметно при невысокой кислотности, если в растворе имеется много сульфатов, которые образуют малодиссоциированные соединения с железом.

В случае роданида железа прибавление кислот не вызывает ослабления окраски, если эти кислоты не содержат анионов, способных к образованию комплексов с железом или вызывающих

другие побочные реакции. Например, хлорная кислота или азотная, не содержащая окислов азота, в довольно значительных интервалах концентраций мало влияют на оптическую плотность раствора.

Тем не менее даже в этих случаях следует иметь в виду влияние ионной силы раствора. Поэтому при колориметрическом определении необходимо в стандартный раствор вводить ту же кислоту и в том же количестве, что и в анализируемый раствор. При фотометрическом определении соответственно надо устанавливать калибровочный график на определенном солевом и кислотном фоне.

Значительно большие ошибки возникают при уменьшении кислотности. Так, уже при pH 2 окраска заметно ослабляется вследствие образования основных солей железа. Аналогично желтый иодидный комплекс висмута при избытке иодида калия не изменяет окраски при значительном подкислении раствора, но заметно разлагается при $\text{pH} > 3$.

§ 3. Комплексные соединения металлов с анионами слабых кислот

Эта группа комплексов наиболее многочисленна. Широко применяются в фотометрии такие реактивы как салициловая кислота, дитизон (дифенилтиокарбазон), ализарин, алюминон, пиридил-азорезорцин и др. Образование комплексов металлов с этими реактивами очень сильно зависит от pH раствора.

Для оценки влияния концентрации H^+ -ионов на поглощение света растворами этих комплексов необходимо подробнее рассмотреть равновесие между определяемым ионом X и реактивом HR, представляющим собой слабую кислоту.

Обычные (не комплексные) соли слабой кислоты образуются при довольно высоких pH раствора. Из выражения константы диссоциации кислоты

$$\bar{K}_{\text{HR}} = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]} \quad (6)$$

видно, что переход молекулы кислоты HR наполовину в соль, т. е. в анион R^- , иначе говоря, равенство концентраций $[\text{HR}] = [\text{R}^-]$, имеет место при кислотности, определяемой уравнением

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HR}]}{[\text{R}^-]} K_{\text{HR}} = K_{\text{HR}} \quad (7)$$

Образование комплекса между анионом R^- и катионом X^+ , вследствие сродства между X^+ и R^- , происходит при значительно большей кислотности.

Условия связывания определяемого иона X^+ в комплекс XR можно рассчитать из выражения

$$K_{\text{компл}} = \frac{[\text{X}^+][\text{R}^-]}{[\text{XR}]} \quad (8)$$

Так, связывание половины общего количества X в комплекс XR , т. е. равенство $[X]=[XR]=\frac{1}{2}[X]_{\text{общ}}$, будет иметь место при условии

$$[R^-] = \frac{[XR]}{[X^*]} K_{\text{компл}} - K_{\text{компл}} \quad (9)$$

Чтобы получить в растворе эту концентрацию R^- -ионов, можно или увеличить общую концентрацию реактива HR или уменьшить концентрацию H^+ -ионов. Последнее, очевидно, более доступно в достаточно широких пределах.

Например, для связывания Fe^{3+} в комплексный салицилатный ион $[C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{OO} \diagup \end{smallmatrix} Fe]^+$ необходима концентрация $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{COO} \diagup \end{smallmatrix}$ (или сокращенно Sal^{2-}), равная приблизительно 10^{-16} г-ион/л. Из уравнения диссоциации салициловой кислоты $H_2Sal \rightleftharpoons 2H^+ + Sal^{2-}$ получаем следующее выражение для произведения обеих констант диссоциации:

$$K'_{H_2Sal} K''_{H_2Sal} = \frac{[H^+]^2 [Sal^{2-}]}{[H_2Sal]} = 10^{-16} \quad (10)$$

Поэтому для достижения $[Sal^{2-}]=10^{-16}$ при 1 М концентрации H^+ -ионов необходимо взять 1 М раствор салициловой кислоты. Однако вследствие малой растворимости последней указанная ее концентрация не может быть достигнута. В результате этого в среде с рН 0 (даже в насыщенном растворе салициловой кислоты) не удастся связать хотя бы наполовину Fe^{3+} -ионы в окрашенный комплекс. С другой стороны, уже в 0,01 М растворе салициловой кислоты при увеличении рН легко создать требуемую величину $[Sal^{2-}]=10^{-16}$.

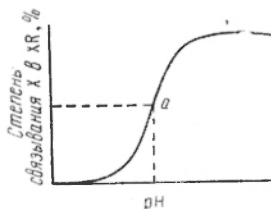


Рис. 31. Связывание определяемого иона в комплекс при изменении рН раствора.

Для этого достаточно создать, как показывает уравнение (10), следующее условие:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K'_{H_2Sal} K''_{H_2Sal} [H_2Sal]}{[Sal^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-16} \cdot 10^{-2}}{10^{-16}}} = \sqrt{10^{-2}} = 10^{-1}$$

т. е. рН 1.

Таким образом, с повышением рН увеличивается концентрация свободного аниона реактива (рис. 31) и этим улучшается связывание определяемого иона в поглощающий свет комплекс. Точка перегиба «а» на кривой*, характеризующей ход связывания определяемого иона в комплекс, соответствует $[R^-]=K_{\text{компл}}$ и отвечает условию уравнения (11). Если концентрация R^- -иона в 10 раз больше, чем величина константы диссоциации комплекса, т. е. $[R^-]=10 K_{\text{компл}}$, то

$$\frac{[XR]}{[X^*]} = \frac{[R^-]}{K_{\text{компл}}} = 10 \quad (11)$$

* Форма ее аналогична кривой перехода цветных индикаторов из кислотной в солевую форму.

т. е. связывание в комплекс достигает в этом случае 91%. Связывание определяемого иона в комплекс на 99%, если это необходимо, должно быть, очевидно, при $[R^-] \geq 100 K_{\text{компл}}$. Если известна K_{HR} , то можно рассчитать и необходимую величину pH раствора.

Например, чтобы связать 99% общего железа в салицилатный комплекс FeSal^+ , необходимо, чтобы $[\text{Sal}^{2-}] = 100 K_{\text{компл}} = 100 \cdot 10^{-16} = 10^{-14}$ г-ион/л. Как сказано выше, для салициловой кислоты*

$$K'_{\text{H}_2\text{Sal}} K_{\text{H}_2\text{Sal}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Sal}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Sal}]} = 10^{-16}$$

Поэтому при избытке 0,01 M раствора салициловой кислоты необходимую кислотность можно рассчитать следующим образом:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K'_{\text{H}_2\text{Sal}} K_{\text{H}_2\text{Sal}} [\text{H}_2\text{Sal}]}{[\text{Sal}^{2-}]} = \frac{10^{-16} \cdot 10^{-2}}{10^{-14}} = 10^{-4} \quad (12)$$

т. е. $[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-4}} = 10^{-2}$ или pH 2.

Точка перегиба кривой (см. рис. 31) очень характерна и важна для определения константы диссоциации комплекса. Очевидно, численное значение $K_{\text{компл}}$ равно численному значению $[R^-]$ при условии, что наблюдаемая оптическая плотность равна половине максимально возможной (для данного комплекса).

Таким образом, в сильно кислых растворах комплексы металлов с анионами слабых кислот обычно вообще не образуются или образуются не полностью, так как H^+ -ион, обладая значительным сродством к анионам слабой кислоты, разлагает эти комплексы:



Константа этого равновесия зависит от соотношения энергии химического сродства между анионом R^- и определяемым ионом X^+ , с одной стороны, и H^+ -ионом — с другой, т. е. от соответствующего отношения констант. Так, для равновесия (13)

$$K = \frac{[\text{HR}][\text{X}^+]}{[\text{XR}][\text{H}^+]} \quad (14)$$

Подстановкой в это уравнение значений из уравнений (8) и (10) находим

$$K = \frac{\bar{K}_{\text{компл}}}{K_{\text{HR}}} \quad (15)$$

Поглощающий свет комплекс будет разложен наполовину (т. е. $[\text{X}^+] = [\text{XR}] = 1/2[\text{X}]_{\text{общ}}$) при

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HR}]}{\bar{\alpha}} = [\text{HR}] \frac{K_{\text{HR}}}{K_{\text{компл}}} \quad (16)$$

где $[\text{HR}]$, очевидно, представляет собой концентрацию избытка реактива.

* Равенство $K_{\text{компл}} = K'_{\text{H}_2\text{Sal}} K_{\text{H}_2\text{Sal}}$ является случайным и имеет место лишь для салицилата железа; для салицилатов многих других металлов обычно $K_{\text{компл}} > K'_{\text{H}_2\text{Sal}} K_{\text{H}_2\text{Sal}}$.

Это выражение может быть применено для расчета условий фотометрического определения, если известны константы. В общем же случае уравнение (16) указывает на то, что допустимая кислотность может быть тем больше, чем больше избыток реактива, чем сильнее кислота, применяемая в качестве реактива (чем больше K_{HR}), и чем более прочен комплекс (чем меньше $K_{\text{компл}}$).

Например, раствор соли железа, содержащий двукратный (против стехиометрического) избыток салициловой кислоты, начинает заметно обесцвечиваться при подкислении до pH 2. При использовании десятикратного избытка реактива допустима большая кислотность и оптическая плотность раствора заметно уменьшается только при pH 1,5. Аналогичный характер влияния избытка реактива наблюдается при определении двухвалентного железа посредством диметилглиоксима и во многих других случаях. Все же применение избытка реактива часто ограничено его растворимостью.

Сила кислоты, применяемой в качестве реактива, имеет лишь самое общее значение. Для реактивов, являющихся слабыми кислотами, названный фактор (сила кислоты) тесно связан с прочностью комплекса и наиболее существенное значение имеет отношение этих величин, что ясно из уравнения (16).

Рассмотрим один из типичных примеров — железо-салицилатный комплекс. При повышении концентрации водородных ионов последние довольно легко связывают координированный ион комплекса — анион слабой салициловой кислоты в молекулу этой кислоты, это приводит к разрушению поглощающего свет железо-салицилатного комплекса. Вместо салициловой кислоты можно применить другие аналогичные реактивы, например нитросалициловую кислоту, которая также образует окрашенные комплексы с железом (III). Введение нитрогруппы в молекулу всякой органической кислоты ослабляет связь карбоксильной группы с водородным ионом, т. е. делает кислоту более сильной. Например, константа диссоциации салициловой кислоты (для ее карбоксильной группы) равна $K_{H_2Sal} = 1,1 \cdot 10^{-3}$, а константа диссоциации *o*-нитросалициловой кислоты равна $K_{HNO_2Sal} = 1,7 \cdot 10^{-2}$, т. е. в 15 раз больше. Следовательно, анион нитросалициловой кислоты значительно слабее связывается с водородным ионом и поэтому можно было ожидать, что увеличение концентрации H^+ -ионов будет в меньшей мере разрушать окрашенный комплекс железа с нитросалициловой кислотой. Однако этого не наблюдается. Введение нитрогруппы ослабляет связь аниона с H^+ -ионом и этим самым увеличивает устойчивость комплекса к действию кислот. В то же время введение нитрогруппы почти в такой же мере ослабляет связь реактива с ионом железа, т. е. приводит к уменьшению прочности комплекса. Поэтому нитросалициловая кислота имеет почти такую же зависимость окраски ее железного комплекса от кислотности раствора, как и салициловая кислота. Аналогичные результаты получаются при сравнении комплексов железа (III) с оксихинолином и с бром-оксихинолином и т. д.

§ 4. Значение pH при анализе смеси металлов

Для более полного связывания определяемого металла в окрашенный комплекс, как это следует из предыдущего, желательно повышать pH. Однако, даже если не накладываются побочные реакции, это повышение pH часто неудобно из-за присутствия других металлов. Ниже рассмотрен вопрос о выборе pH для определения одного металла в присутствии другого, если этот другой металл также образует окрашенный комплекс.

Известно, что салициловая кислота дает окрашенные комплексы с ионами железа (III) и меди (II).

Если константы диссоциации этих салицилатных комплексов не известны, то их относительную прочность нетрудно определить простым опытом. Взятый в отдельности раствор соли меди дает с раствором салицилата натрия комплекс CuSal желтого цвета (в щелочной среде — синий дисалицилат), а раствор соли железа образует комплекс фиолетового цвета (комплексный катион FeSal^+). Если смешать растворы солей железа и меди и прибавить к смеси недостаточное количество салицилата (так, чтобы его не хватало для связывания обоих ионов, Cu^{2+} и Fe^{3+}), то возникает фиолетовая окраска раствора. Это означает, что энергия химической связи между ионом Fe^{3+} и салицилатом значительно больше, чем между ионом Cu^{2+} и салицилатом, т. е. $K_{\text{FeSal}^+} < K_{\text{CuSal}}$ ($K_{\text{FeSal}^+} = 10^{-16}$ и $K_{\text{CuSal}} = 10^{-11}$).

Даже весьма большой избыток меди не вызывает перехода прочного фиолетового железо-салицилатного комплекса в менее прочный (с большей константой диссоциации) желтый салицилатный комплекс меди. Отсюда следует, что максимально допустимая кислотность при фотометрическом определении железа (посредством салицилата) может быть значительно большей, чем при определении меди.

При десятикратном избытке салициловой кислоты окраска салицилатного комплекса меди начинает заметно слабеть уже при $\text{pH} \leq 4,5$, тогда как при том же избытке реактива для более прочного железо-салицилатного комплекса допустимо применение более высокой кислотности — до pH 2.

В тех случаях, когда константы диссоциации комплексов неизвестны, можно сделать качественные выводы о возможности определения одного комплекса в присутствии другого путем регулирования pH. Для этого используют метод приближенного сравнения прочности соответствующих комплексов. В качестве примеров можно рассмотреть следующие.

Если смешать растворы солей титана (IV) и железа (III), создать сильно солянокислую среду, прибавить достаточное количество хромотроповой кислоты (так, чтобы ее хватило в оптимальных условиях для связывания обоих ионов Fe^{3+} и Ti^{4+}), то в связи с высокой кислотностью раствор при этом будет практически бесцветным. При постепенной нейтрализации избытка соляной кислоты сначала при pH 1 появится желто-оранжевая окраска, т. е. окраска, соответ-

вующая окраске комплекса титана с хромотроповой кислотой. Затем при pH 2 образуется зеленый комплекс железа (III) с хромотроповой кислотой. Отсюда можно заключить, что комплекс титана с хромотроповой кислотой является более прочным по сравнению с комплексом железа с этим реактивом.

В тех случаях, когда оба комплекса бесцветные, например фторидные комплексы железа (III) и циркония, сравнить их прочность можно следующим образом. К раствору соли железа прибавляют роданид и затем фторид натрия до заметного обесцвечивания роданидного комплекса железа. Если теперь к полученному раствору прибавить соль циркония, тотчас возвращается интенсивная окраска роданида железа. Это означает, что цирконий дает с фторидом значительно более прочный комплекс, т.е. цирконий удерживает фторид-ион значительно сильнее, отнимая последний от фторидного комплекса железа; освобождающийся ион железа образует с роданид-ионом соединение красного цвета.

Известны методы определения фтора по обесцвечиванию железо-роданидного или цирконий-ализаринатного комплексов. Колориметрическое определение основано на том, что фторид связывает ионы железа или циркония в малодиссоциированные фторидные комплексы, разрушая таким образом окрашенные соединения этих ионов. Максимально допустимая кислотность при образовании окрашенного комплекса зависит от относительной прочности фторидных комплексов железа и циркония. На основании описанного выше опыта можно сделать вывод, что использование более прочного фторидного комплекса циркония допускает применение значительно большей кислотности, чем при методах, основанных на образовании фторидных комплексов железа.

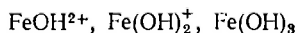
§ 5. Изменение состава поглощающего свет комплекса при повышении pH раствора

Увеличение pH может привести к разложению малопрочных комплексов вследствие осаждения гидроокиси металла или образования продукта взаимодействия комплекса с анионами буферных растворов. В то же время при увеличении pH раствора растет концентрация свободного аниона реактива; это может, в свою очередь, привести к образованию комплексов с большим координационным числом и другой окраской.

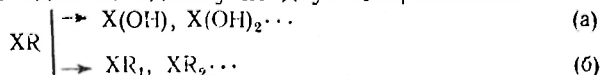
Оба этих случая связаны с изменением состава комплекса при увеличении концентрации гидроксильных ионов и одновременном увеличении концентрации анионов реактива. Образование гидроокиси металла и его комплекса идет ступенчато, т.е. возможно образование групп (опускаем обозначение зарядов):



Например, для взаимодействия железа (III) со многими слабыми одноосновными кислотами (HR) характерна возможность образования FeR^{2+} , FeR_2^+ , FeR_3 , FeR_4^- Одновременно вследствие гидролиза образуются ионы основных солей и гидроокись:



Таким образом, при увеличении pH раствора изменение первичного комплекса может идти по одному из двух направлений:



Какой именно из этих двух процессов будет иметь место, зависит от соотношения прочности комплекса и растворимости гидроокиси. Процесс (а) происходит при недостаточной прочности комплекса, например при образовании фенолята железа, некоторых окрашенных соединений металлов с перекисью водорода и при других реакциях. Кривая изменения окраски раствора при повышении рН имеет в этом случае общий вид (рис. 32).

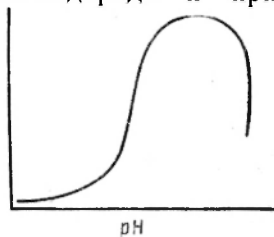


Рис. 32. Зависимость окраски раствора непрочных комплексов от рН.

Применение таких комплексов в фотометрии возможно лишь в узких интервалах значений рН раствора. Недостаточная прочность комплекса ограничивает возможность полного связывания определяемого иона, и поэтому соответствующие реактивы в общем редко дают удовлетворительные результаты.

В сильноокислой среде концентрация свободного комплексообразующего аниона слишком мала [равновесие (13) сдвинуто вправо], и поэтому окрашенный комплекс не образуется. С возрастанием рН увеличивается концентрация аниона R^- , улучшаются условия комплексообразования и усиливается окраска. Однако при дальнейшем увеличении рН при недостаточной прочности комплекса и при очень малой растворимости гидроокиси определяемого металла окраска ослабляется или исчезает вовсе вследствие разрушения комплекса с образованием гидроокиси металла.

Процесс (б) отвечает случаю образования прочных комплексов. При увеличении рН такие комплексы не разрушаются. Однако увеличение рН может привести к изменению окраски.

При увеличении рН растет и концентрация свободных анионов R^- , поэтому возможно образование комплексов XR_2 , XR_3 ... с большим числом координированных ионов R^- . Такие явления описаны для многих случаев, например для салицилата меди, ализаринатных комплексов, комплекса алюминия с эриохромцианином.

Например, в кислой среде образуется фиолетовый салицилатный комплекс железа $FeSal^+$. Это соединение устойчиво (доминирует в растворе) в определенных границах рН. Образование простого соединения $FeSal^+$ обусловлено не столько ограниченной способностью Fe^{3+} -иона к образованию комплексов с анионами Sal^{2-} , сколько весьма малой концентрацией этих последних в сильноокислом растворе салициловой кислоты. При повышении рН (и при достаточном избытке салициловой кислоты) растет концентрация анионов Sal^{2-} и наблюдается образование других комплексов. При этом фиолетовый $FeSal^+$ при рН 4 наполовину превращается в красный комплекс $FeSal_2^-$, этот последний при рН 9 присоединяет еще один анион Sal^{2-} , образуя желтый комплекс $FeSal_3^{2-}$. Подобным же образом желтый комплекс $CuSal$ при рН 8 переходит в синий комплексный анион $CuSal_2^-$.

Ступенчатое комплексообразование является достаточно общим явлением и с ним приходится считаться во многих случаях фотометрических определений. Спектры поглощения отдельных ступе-

ней комплексобразования отличаются друг от друга или по цвету (т. е. по положению максимума кривой спектра поглощения), или по интенсивности (т. е. по величине молярного коэффициента поглощения). Одним из наиболее характерных случаев ступенчатого комплексобразования при изменении рН раствора является образование железо-салицилатных комплексов (табл. 6).

Таблица 6

Оптическая плотность раствора салицилатных комплексов железа при различных рН

($[\text{Fe}]_{\text{общ}} = 2 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л, $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{общ}} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

| рН | λ , нм | | | | | |
|----|----------------|------|------|------|------|------|
| | 670 | 570 | 530 | 500 | 460 | 430 |
| 1 | 0,22 | 0,49 | 0,57 | 0,53 | 0,48 | 0,40 |
| 2 | 0,27 | 0,66 | 0,80 | 0,68 | 0,66 | 0,52 |
| 3 | 0,27 | 0,70 | 0,82 | 0,70 | 0,70 | 0,55 |
| 4 | 0,15 | 0,82 | 0,87 | 1,15 | 1,22 | 1,30 |
| 5 | 0,05 | 0,82 | 0,87 | 1,15 | 1,22 | 1,30 |
| 6 | — | 0,82 | 0,87 | 1,15 | 1,22 | 1,30 |
| 7 | — | 0,82 | 0,87 | 1,15 | 1,22 | 1,30 |
| 8 | — | 0,82 | 0,87 | 1,15 | 1,22 | 1,30 |
| 9 | — | 0,45 | 0,80 | 1,00 | 1,22 | 1,30 |
| 10 | — | 0,10 | 0,22 | 0,48 | 1,10 | 1,30 |
| 11 | — | 0,05 | 0,22 | 0,48 | 1,10 | 1,30 |

Сложный ход зависимости объясняется здесь следующим образом. При изменении рН раствора от 1 до 2 увеличивается поглощение света во всех участках спектра, однако максимальное поглощение остается в области около 530 нм. В обоих случаях образуется один и тот же окрашенный комплекс (FeSal^+), который при рН 1, как было показано выше, заметно разрушается водородными ионами. При рН 2 железо практически полностью связано в виде того же комплекса; аналогичное явление наблюдается при рН 3, поэтому как цвет, так и интенсивность окраски при изменении величины рН от 2 до 3 остаются постоянными. При рН 4 начинается образование другого комплекса — красного цвета (комплексный анион FeSal_2^-). В связи с этим резко ослабляется поглощение света в красной части спектра (при 670 нм) и максимум поглощения сдвигается в более коротковолновую часть спектра. Комплексный анион FeSal_2^- остается устойчивым в довольно широкой области концентрации, поэтому окраска сохраняется постоянной во всех участках спектра при изменении рН от 3 до 8. При дальнейшем повышении рН раствора образуется желтый комплексный анион FeSal_3^{3-} , в связи с чем резко падает поглощение света в желтой части спектра (при 570 нм) и максимум поглощения еще более резко смещается в коротковолновую часть спектра.

Условия выбора оптимального pH рассмотрены ниже для комплекса титана с хромотроповой кислотой. Зависимость оптической плотности от pH для различных длин волн приведена [5] на рис. 33. Красный комплекс ($\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$) начинает образовываться в сильноокислой среде, оптимальный интервал pH 2—4; при $\text{pH} > 4$ красный комплекс переходит в желтый ($\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ нм}$), для которого $\text{pH}_{\text{опт}} \geq 5$. В соответствии с описанными выше (гл. 3, § 6), свойствами изобестической точки светопоглощение не изменяется при переходе одной равновесной формы в другую, смежную с первой, поэтому если почему-либо трудно обеспечить необходимое значение pH 2—4 (или $\text{pH} > 5$ для желтого комплекса), целесообразно измерять оптическую плотность при $\lambda = 467 \text{ нм}$. Измерение при длине волны изобестической точки неизбежно приводит к уменьшению чувствительности по сравнению с измерением при $\lambda_{\text{макс}}$ каждого из смежных комплексов. В то же время увеличивается надежность определения, так как случайные колебания pH не отражаются на оптической плотности.

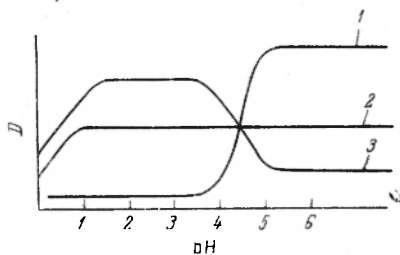


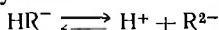
Рис. 33. Влияние pH на светопоглощение комплекса титана с хромотроповой кислотой при длине волн:

1 — 420 нм; 2 — 467 нм; 3 — 520 нм.

В некоторых менее изученных случаях изменение окраски вызывается другой причиной. Реактив может представлять собой двухосновную кислоту H_2R , причем к реакции комплексообразования способен как ион кислой соли HR^- , так и свободный анион R^{2-} . В кислой среде реактив H_2R диссоциирует преимущественно по первой ступени:



образуя комплекс $\text{X}(\text{HR})_n$. При большем значении pH усиливается диссоциация по второй ступени:



и становится возможным образование комплексов XR_m . Такого типа изменения характера окрашенных комплексов наблюдаются при использовании дитизона и других реактивов.

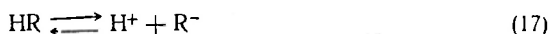
В общем предыдущая группа окрашенных комплексов [процесс (а), см. стр. 120] отличается от рассматриваемой группы по легко определяемым характеристикам [процесс (б), см. стр. 120], так как в первом случае повышение pH раствора приводит к ослаблению или даже исчезновению окраски, а во втором — часто наблюдается лишь изменение цвета. В обоих случаях фотометрическое определение может быть точным лишь в определенных пределах pH. Однако процесс (б), характеризующий более прочные комплексы, дает ряд ощутимых преимуществ в других отношениях. Использование таких соединений не требует значительного избытка реактивов для полного связывания определяемого иона в поглощающий

свет комплекс, уменьшаются ошибки, связанные с диссоциацией комплекса, а также с влиянием посторонних анионов. Наконец, как было показано ранее при рассмотрении ступенчатой диссоциации, расширяются пределы рН раствора, в которых данная комплексная группа остается устойчивой.

§ 6. Металлохромные реактивы, имеющие рН-индикаторные свойства

Большинство окрашенных металлохромных индикаторов является в то же время рН-индикаторами, т. е. они изменяют окраску не только при образовании комплекса, но и при образовании обычной, хорошо диссоциирующей соли, содержащей R^- -ион. В качестве таких реактивов можно назвать ализарин и другие полноксиантрахиноны, алюминон, дитизон, дифенилкарбазид и т. п.

Изменение окраски подобных реактивов при изменении рН раствора связано с обычной индикаторной реакцией



причем R^- -ион имеет другую структуру и окраску, чем молекула HR . Равновесие (17) сдвигается вправо лишь при значительно более высоких рН, чем реакции комплексообразования:



Если R^- -анион реактива способен давать комплекс с катионом X^+ , то вследствие сродства между X^+ и R^- равновесие (17) нарушается. При отсутствии комплексообразования это равновесие резко сдвигается вправо при $[H^+]_{\text{кисл}} = K_{HR}$ (константа кислотной диссоциации реактива). Равновесие (18) сместится вправо при другой концентрации водородных ионов:

$$[H^+]_{\text{компл}} := \frac{K_{HR}}{K_{\text{компл}}}$$

Так как всегда $K_{\text{компл}} < 1$, то $[H^+]_{\text{компл}} > [H^+]_{\text{кисл}}$ или $pH_{\text{компл}} < pH_{\text{кисл}}$.

Таким образом, всегда имеется известный интервал между рН, при котором идет комплексообразование, и величиной рН (более высокой), при которой начинают влиять индикаторные свойства реактива.

Величина интервала между этими значениями рН имеет очень большое значение. Например, для колориметрического определения алюминия предложено два реактива: ализарин и ауринтрикарбоновая кислота (алюминон). Сравнение этих реактивов [6] приводит к следующим выводам. Оба реактива образуют окрашенное соединение с алюминием при рН 4, причем интенсивность окраски приблизительно одинакова (для комплекса с алюминоном молярный коэффициент поглощения несколько выше). Однако между этими реактивами имеется очень большая разница в интервалах рН, удобных

для определения. Ализарин уже при рН 5,5 изменяет свою окраску от желтой (цвет молекулы кислоты) в красно-фиолетовую (цвет натриевой соли ализарина) (рис. 34). Между тем алюминон проявляет свои индикаторные свойства только при рН 13.

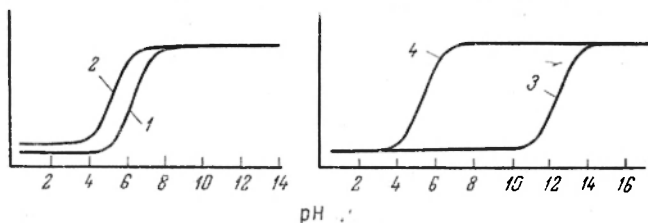


Рис. 34. Влияние рН на оптическую плотность раствора ализарина (1); ализарината алюминия (2); алюминона (3) и его комплекса с алюминием (4).

Таким образом, для определения алюминия ализарин является значительно менее удобным реактивом. При $\text{pH} < 4$ окрашенный комплекс алюминия с ализарином заметно разлагается вследствие вытеснения алюминия H^+ -ионами. При $\text{pH} 5,5$ ализарин даже при полном отсутствии алюминия дает красно-фиолетовую натриевую соль (окраска иона ализарина). Определение же алюминия с алюминоном возможно в широком интервале рН, что делает определение значительно более надежным.

Из сказанного видно, что лучшим реактивом будет тот, для которого больше будет разница между рН образования комплекса и рН, при котором проявляются индикаторные свойства реактива (при прочих равных условиях) (см. рис. 34).

Реактивы с индикаторными свойствами также способны к ступенчатому комплексообразованию. Однако комплексы с различным числом координированных комплексных ионов в этом случае обычно имеют близкую окраску и ступенчатый характер комплексообразования не играет существенной роли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Ж. неорг. хим., 5, 287 (1960).
2. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Трифионов О. И., Ж. неорг. хим., 8, 2113 (1963).
3. Миронов В. Е., Рутковский Ю. И., Ж. неорг. хим., 10, 1069 (1965).
4. Бабко А. К., Зав лаб., 13, 645 (1947).
5. Sommer L., Z. anal. Chem., 164, 299 (1958).
6. Бабко А. К., Ж. прикл. хим., 12, 1990 (1949).

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СМЕСИ НЕСКОЛЬКИХ КОМПОНЕНТОВ

§ 1. Влияние компонентов смеси и побочных факторов на оптическую плотность

В предыдущих главах предполагалось, что различные посторонние вещества в анализируемом растворе отсутствуют или удалены и что на оптическую плотность не влияют различные побочные факторы. Однако реальные условия анализа значительно сложнее. Более того, нередко приходится считаться с влиянием не одного, а нескольких побочных факторов. Поэтому вначале целесообразно рассмотреть общую характеристику влияния различных посторонних веществ и других изменяющихся условий. В последующих параграфах этой главы рассмотрены отдельные особенности влияния разных факторов и методы устранения этого влияния.

а) *Влияние температуры.* Влияние температуры на скорость реакций хорошо известно и широко используется. Его следует иметь в виду, в частности, в тех случаях, когда комплекс образуется довольно медленно, что обусловлено чаще всего наличием гидролизованных или полимерных ионов. В литературе в подобных случаях часто пишут, что «окраска формируется в течение некоторого времени»*.

Найдено [1], что при pH 3,7 окрашенные комплексы тория и редкоземельных элементов (РЗЭ) с арсеназо различно относятся к нагреванию. Комплекс тория не изменяется, а для комплексов РЗЭ оптическая плотность увеличивается в 1,9—2,9 раза при нагревании до 80 °С. На основании измерения оптической плотности при 20 °С и при 80 °С можно рассчитать содержание двух компонентов в смеси. Однако механизм этого явления не установлен. Судя по отдельным данным, можно полагать, что при 20 °С и pH 3,7 торий практически полностью связан в комплекс, тогда как РЗЭ в тех же условиях мало связаны, а при 80 °С равновесие сильно сдвигается в сторону образования комплексов РЗЭ. Теория и надежность подобного приема мало изучены, хотя явление само по себе представляет интерес и используется в анализе.

* Разумеется, правильно говорить о формировании не окраски, а окрашенного соединения.

Систематически не изучено, но хорошо известно в ряде случаев влияние температуры на равновесие комплексообразования и на спектр поглощения окрашенного комплекса (см. гл. 7, § 2). В практике, например, известны случаи, когда калибровочный график, составленный в весеннее время, не годится в летнее время. Термостатирование в условиях производственной лаборатории при массовых анализах вряд ли рационально, поэтому при работе необходимо проверять, имеется ли заметное влияние температуры на величину оптической плотности, и учитывать это при анализе.

б) *Ступенчатое образование комплексов определяемого компонента с данным реактивом.* Как уже упоминалось выше, в фотометрическом анализе определяемый компонент переводят в поглощающий свет комплекс. Однако изучение огромного количества систем показало, что общим правилом является ступенчатое образование (и диссоциация) нескольких комплексов XR , XR_2 , $XR_3 \dots$ Как правило, продукты отдельных ступеней комплексообразования также отличаются по интенсивности окраски (ϵ) или по цвету ($\lambda_{\text{макс}}$ или форма спектра поглощения). Поэтому очень важной характеристикой систем является, в частности, условие соблюдения постоянства состава окрашенного соединения. Это зависит от концентрации реактива, pH раствора, а нередко также других факторов.

в) *Влияние собственной окраски реактива.* Наиболее чувствительные реакции основаны на применении окрашенных реактивов. Поэтому ниже (§§ 4 и 5) рассматриваются подробнее условия работы с окрашенными реактивами и методы уменьшения влияния окраски избытка реактива.

г) *Препятствующие анализу ионы (или вообще — компоненты) имеют собственную окраску.*

д) *Посторонние ионы образуют с тем же реактивом окрашенное или неокрашенное соединение.*

Большинство названных выше явлений затрудняет выполнение анализа. Одним из важных и наиболее удобных методов устранения влияния факторов (г) и (д) является применение других комплексообразующих реактивов — «маскирующих веществ». Далее, в отличие от предыдущих, фактор (д) не всегда является отрицательным: иногда удобно одним приемом установить предельное содержание нескольких элементов. Такой «групповой анализ» представляет интерес в ряде практически важных случаев.

§ 2. Влияние температуры и инертных электролитов

Зависимость спектров поглощения растворов комплексных соединений от температуры, а также от инертных в химическом отношении электролитов изучена очень мало. На основании отдельных данных и общих характеристик равновесия можно отметить следующее.

Изменение температуры может влиять на спектр поглощения по крайней мере двумя различными путями. Изменение температуры

может привести к изменению состояния равновесия, так как константы диссоциации ряда комплексов довольно сильно зависят от температуры. Примером подобного сдвига равновесия может быть образование хлоридных и бромидных комплексов меди. Известно, что комплексообразование значительно (и обратимо) усиливается при нагревании.

Однако во многих других случаях температура оказывает влияние на спектр поглощения достаточно прочных соединений. Например, при нагревании заметно ($\sim 0,4\%$ на 1°C) усиливается интенсивность окраски ряда желтых гетерополиокислот [2]. При этом степень связывания кремния (фосфора и др.) в молибдатный комплекс близка к 100% . Максимум поглощения гетерополиокислот находится в ультрафиолете, и усиление желтой окраски обусловлено, по-видимому, общим сдвигом всей полосы поглощения к длинным волнам или ее расширением.

При нагревании усиливается оптическая плотность растворов сульфатов меди, кобальта и никеля и, наоборот, наблюдается некоторое ослабление оптической плотности растворов хромата или

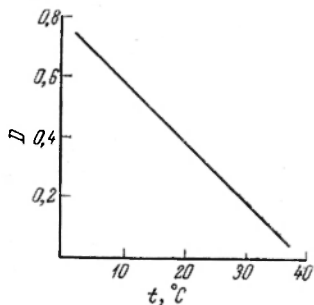


Рис. 35. Зависимость оптической плотности иод-крахмального раствора от температуры.

комплекса железа с нитрилтриуксусной кислотой. Еще более заметно влияние температуры в некоторых других случаях. Известно [3], что окраска иодного крахмала сильно уменьшается с температурой. Иодный крахмал представляет собой адсорбционное соединение типа клатратных соединений или соединений включения. Окраска иодного крахмала обусловлена тем, что цепочка полимера—крахмала обвивается вокруг молекулы иода, сильно сжимая ее и вытягивая в одном направлении. Естественно, что при нагревании сила сжатия ослабляется и окраска почти исчезает [4] уже вблизи $40\text{--}50^\circ\text{C}$ (рис. 35).

Кроме различных случаев ослабления или усиления оптической плотности, описаны также случаи изменения формы спектра поглощения.

Так, при нагревании заметно уменьшается полуширина полосы поглощения сульфатных комплексов нептуния [5].

Большинство названных изменений не изучены достаточно систематически и не имеют ясного, хотя бы качественного объяснения. Для окрашенных комплексов, имеющих одну простую полосу поглощения, при нагревании наиболее вероятно расширение полосы. Это должно быть обусловлено более быстрым распределением энергии возбуждения между молекулой окрашенного соединения и молекулами растворителя. При строго направленных связях, например с полидентатными лигандами, возможны, конечно, и другие изменения.

Более сложных изменений можно ждать у комплексов, имеющих сложный спектр, состоящий из нескольких близких полос. В качестве примера рассмотрим спектр поглощения раствора соли кобальта [11] в концентрированной соляной кислоте (рис. 36), разложенный на 6 отдельных полос [6, 7]. К сожалению, условия эксперимента (фотографический метод и ламповый источник света) не гарантируют надежность этого разложения. По теории кристаллического поля в тетраэдрическом комплексе CoCl_4^{2-} в результате расщепления основного уровня следует ожидать только 3 полосы, находящиеся на значительном расстоянии друг от друга [8].

Вообще вопрос о разложении сложной полосы на отдельные составляющие не решен. В случае спектров, сложность которых не вызывает сомнений, как на рис. 36, разложение может быть выполнено простым методом (графически или обратным путем по сравнению со сложением двух полос, см. § 5 и 6). В некоторых работах [9] рассмотрена лишь математическая сторона вопроса, но произвольно принято, что расстояние между $\nu_{\text{макс}}$ отдельных полос имеет значение 250 см^{-1} .

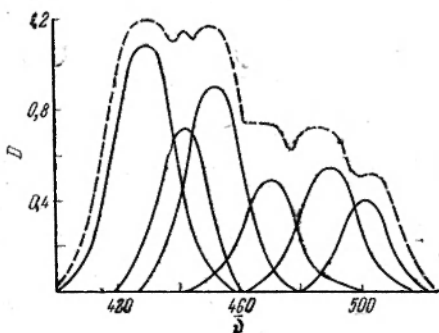


Рис. 36. Сложный спектр поглощения раствора хлорида кобальта в концентрированной соляной кислоте (пунктир — общий вид полосы поглощения),

Наиболее надежен, по-видимому, прием [10], основанный на изучении несимметрии двух сторон полосы. Ранее было сказано, что простая полоса имеет форму симметричной кривой Гаусса при условии, что на оси абсцисс нанесены значения частоты. Если спектр поглощения состоит из нескольких полос, то наиболее вероятно, что они не одинаковы по интенсивности. Поэтому для сложного спектра должны быть характерны если не явные «горбы», то во всяком случае неодинаковая кривизна левой и правой стороны. В указанной выше работе [9] дан обоснованный критерий расчета (котангенс угла наклона) кривизны обеих сторон, а отсюда — естественный принцип разложения сложной полосы на отдельные составляющие. Однако для окрашенных соединений, имеющих значение в фотометрическом анализе, такая работа не выполнялась; нет также исследований влияния температуры на отдельные полосы поглощения.

То же можно сказать и относительно влияния инертных в химическом отношении солей на спектры поглощения окрашенных комплексов. Поэтому для практических целей необходимо лишь отметить значение этих вопросов и привести отдельные примеры.

Влияние температуры на оптическую плотность при длинах волн светофильтров, близких к максимуму полосы поглощения,

установлено при изучении точности фотометрического анализа [11]. Ниже приводим данные для приблизительно 0,01 М растворов некоторых соединений, изученных в небольшом интервале температур (20—30°C). Цифры обозначают среднее изменение степени пропускания света в процентах $(I_0/I) \cdot 100$ при изменении температуры на 1 град. Знак «+» означает усиление пропускания (т. е. уменьшение оптической плотности), знак «—» означает ослабление пропускания (т. е. увеличение оптической плотности):

| | |
|---|-------|
| Хлорид меди | —0,11 |
| Сульфат меди | —0,12 |
| Сульфат никеля | —0,05 |
| Хромат калия | +0,02 |
| Гексацаноферрат (III) калия | +0,05 |
| Комплекс железа с нитрилтриацетатом | +0,27 |
| Метиленовый синий | ±0 |

В качестве примера влияния инертных солей приводим (рис. 37) данные [12] о спектрах поглощения комплекса титана с хромотроповой кислотой при различной ионной силе*.

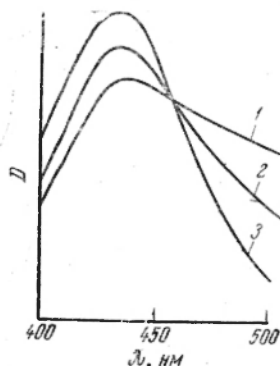


Рис. 37. Спектры поглощения комплексов титана с хромотроповой кислотой при рН 3,7 и различной ионной силе раствора (μ):

1— $\mu=0,1$; 2— $\mu=0,3$; 3— $\mu=0,4$.

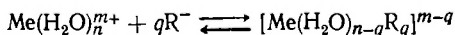
чем при $\lambda_{\text{макс}} = 430 \text{ нм}$, но измерение при 450 нм более надежно в том отношении, что здесь можно не учитывать влияния ионной силы раствора.

* Учитывая некоторые работы о «внешнесферном» эффекте, следует считать, что имеет значение не только концентрация электролита, но и его состав [13, 14].

§ 3. Ступенчатое образование нескольких окрашенных комплексов одного элемента

Химизм ступенчатых процессов образования и диссоциации окрашенных комплексов рассматривался в предыдущих главах (в частности, см. гл. 6, § 5). Здесь рассмотрен главным образом оптический эффект, а также главные методы устранения влияния этих явлений на результаты фотометрического определения.

Увеличение числа лигандов, т. е. сдвиг вправо равновесия $\text{MeR} \rightleftharpoons \text{MeR}_2 \rightleftharpoons \text{MeR}_3 \rightleftharpoons \dots \text{MeR}_n$, происходит при увеличении концентрации избытка реактива. Для комплексов металлов с анионами слабых кислот такой сдвиг наблюдается также при увеличении рН, которое сопровождается увеличением концентрации свободных анионов слабой кислоты — лигандов комплекса. Лиганд R_1 , вызывающий образование окрашенного соединения, обычно лишь замещает дипольные молекулы воды, например:



Теория связи между строением и окраской разработана недостаточно для того, чтобы предсказать, хотя бы качественно, изменения спектров поглощения при увеличении числа координированных лигандов.

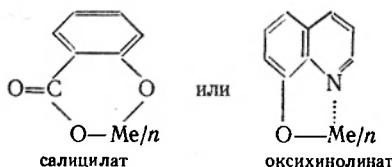
В общем можно назвать два крайних случая, хотя они взаимно накладываются.

а) Положение максимума ($\lambda_{\text{макс}}$) мало изменяется, но сильно изменяется молярный коэффициент поглощения. Подобный характер изменения не зависит от типа комплекса или его хромофорной группы. Такое изменение наблюдается при простых «монодентатных» лигандах, таких как Cl^- , I^- , SCN^- . Например, интенсивность окраски в ряду FeSCN^{2+} , $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, \dots $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ растет непрерывно, причем нет такого интервала концентраций, при котором оптическая плотность не зависит от концентрации избытка роданида. Положения максимумов ($\lambda_{\text{макс}}$) при этом лишь немного сдвигаются к длинным волнам.

Аналогичный вид изменений наблюдается в тех случаях, когда хромофорной группой комплекса является не металл, а лиганд. Так, цвет ($\lambda_{\text{макс}}$) ализаринатов многих металлов в ряду, например $[\text{Me}^{\text{III}}\text{Alis}]^+$, $[\text{Me}^{\text{III}}\text{Alis}_2]^-$, $[\text{Me}^{\text{III}}\text{Alis}_3]^{3-}$, мало отличается, а интенсивность окраски (ϵ в расчете на 1 g-атом алюминия) с увеличением числа окрашенных ионов лиганда возрастает.

б) Цвет комплекса ($\lambda_{\text{макс}}$) резко изменяется: интенсивность окраски (ϵ) также изменяется, хотя и в меньшей степени. Такие изменения имеют место прежде всего в тех случаях, когда хромофором является ион металла, а лигандом — полидентатный ион. При соединении монодентатного иона (галогенид и т. п.) не нарушает системы направленных связей центрального иона, изменяя лишь

характер связей, при полидентатном лиганде образуются циклические соединения, например:



Бидентатные лиганды представляют собой довольно жесткие системы, и поэтому возникновение каждой новой связи металл — лиганд вызывает резкие и строго направленные изменения электронной системы металлохромофора.

В качестве типичного примера можно привести спектры поглощения салицилатов железа (рис. 38).

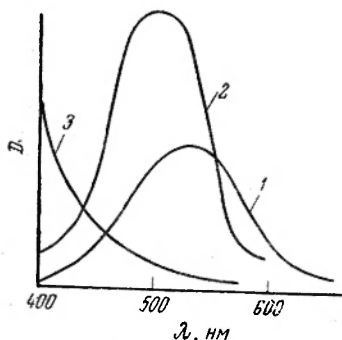


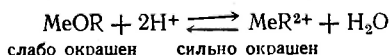
Рис. 38. Спектры поглощения салицилатов железа:

1— FeSal^+ ; 2— FeSal_2^- ; 3— FeSal_3^{3-} .

Моносалицилат FeSal^+ красно-фиолетового цвета, дисалицилат FeSal_2^- — красный, с интенсивностью поглощения почти вдвое более высокой, трисалицилат FeSal_3^{3-} — желтый, максимум его лежит в ультрафиолете. Аналогичные изменения часто наблюдаются для салицилатов, пирокатехинатов, оксиксинолинов и подобных комплексов железа, меди, ванадия и других элементов, имеющих хромофорные свойства.

В ряде случаев лиганд является двухосновной кислотой, причем все три его главные формы H_2R , HR^- и R^{2-} имеют различную окраску; иногда отличается по цвету также протонированная форма H_3R^+ . Некоторые примеры таких реактивов рассматривались ранее (см. гл. 4, § 10). Каждая из форм такого реактива, прежде всего ионные формы (иногда также и молекулярная), могут входить в координационную сферу комплекса, образуя соединения различной окраски. Это явление хорошо известно, например, для дитизонатов некоторых металлов (медь, ртуть): в кислой среде образуются красно-оранжевые соединения $\text{Me}(\text{HDz})_2$, а при более высоких pH — желтые комплексы состава MeDz .

Наконец, известны случаи, когда хромофорные свойства металлов резко повышаются вследствие уменьшения гидролиза в сильно кислой среде или в неводном растворителе:



Таким образом, различные причины приводят к тому, что в одной и той же системе (металл — реактив) могут образовываться

несколько соединений с различными спектрами поглощения. Ниже названы наиболее общие приемы, которые дают возможность устранить влияние указанных явлений.

Концентрационные условия. Наиболее общим и доступным приемом является строгое соблюдение одинаковых условий в испытуемом и в стандартном растворах. Особое внимание при этом должно уделяться значению pH и концентрации реактива.

Ранее отмечалось, что для прочных комплексов существуют определенные интервалы концентраций лиганда и pH раствора, где доминирует одна форма; в этом интервале изменение pH не влияет на оптическую плотность.

Расчет соответствующих состояний равновесия возможен, если известны ступенчатые константы диссоциации и образования комплексов и константы кислотной диссоциации реактива, однако алгебраические формулы очень громоздки. Значительно проще графический метод [15]. Для комплексов — солей слабых кислот составляют номограмму из двух частей. В качестве примера приведена номограмма системы Fe^{3+} — салицилат (рис. 39).

Нижняя часть номограммы показывает зависимость отрицательного логарифма концентрации свободного аниона Sal^{2-} (ось абсцисс, общая с верхней частью номограммы) от pH (ось ординат). Кривые рассчитываются по величинам констант:

$$K'_{\text{H}_2\text{Sal}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSal}^-]}{[\text{H}_2\text{Sal}]} = 10^{-3} \quad \text{и} \quad K''_{\text{H}_2\text{Sal}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Sal}^{2-}]}{[\text{HSal}^-]} = 4 \cdot 10^{-11}$$

Кривые верхней части номограммы показывают относительное содержание отдельных форм комплексов как функцию от $-\lg[\text{Sal}^{2-}]$. Выражение и значения соответствующих ступенчатых констант:

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Sal}^{2-}]}{[\text{FeSal}^+]} = 10^{-16,4}; \quad K_2 = \frac{[\text{FeSal}^+][\text{Sal}^{2-}]}{[\text{FeSal}_2^-]} = 10^{-11,3};$$

$$K_3 = \frac{[\text{FeSal}_2^-][\text{Sal}^{2-}]}{[\text{FeSal}_3^{3-}]} = 10^{-5,7}$$

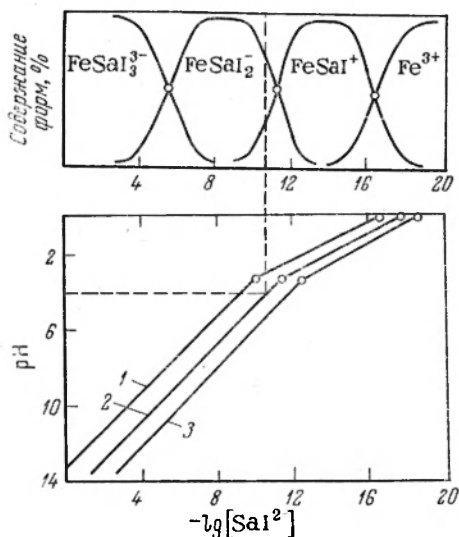


Рис. 39. Номограмма равновесий в системе железо (III) — салицилат и связь распределения равновесных форм с pH и общей концентрацией реактива (салицилата):

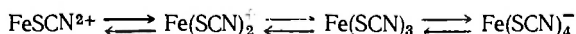
1 — 1 М раствор салицилата; 2 — 0,1 М раствор салицилата; 3 — 0,01 М раствор салицилата.

В соответствии с этим переход наполовину одной формы в другую происходит при значениях $-\lg[\text{Sal}^{2-}]$, равных соответственно pK_1 , pK_2 или pK_3 (см. рис. 39). Пользуясь номограммой, можно от данного значения pH перейти (по горизонтали) к общей концентрации реактива салицилата и по вертикали найти соответствующее значение $-\lg[\text{Sal}^{2-}]$, а затем в верхней части номограммы определить состояние равновесия и доминирующую форму. Так же просты обратные расчеты.

Труднее учесть влияние солевого фона, так как основной состав материала может изменяться от случая к случаю. Кроме того, в процессе обработки материала вводится иногда различное количество кислот, часть их удаляется выпариванием и т. п.

Экстракция. Обычно экстрагент в довольно широком интервале условий в водной фазе извлекает преимущественно одну из ряда равновесных форм.

Например, изоамиловый спирт экстрагирует главным образом тетрароданид железа. Поэтому если в водной фазе была равновесная смесь многих форм:



то экстракция $\text{H}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$ нарушает равновесие в сторону образования главным образом этого комплекса. Таким образом, экстракция дает возможность в известных пределах устранить различия состава стандартного и испытуемого растворов. Кроме того, экстракция увеличивает чувствительность определения. Последнее происходит не только в связи с уменьшением объема, в котором растворено окрашенное соединение, но также и потому, что комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ имеет более высокий молярный коэффициент поглощения, чем комплексы с меньшим числом лигандов. Поэтому экстракция, сдвигая все равновесия в сторону образования тетрароданида, дает возможность перевести определяемый ион в более интенсивно окрашенное соединение.

Экстракция с добавкой некоторых высокомолекулярных аминов, например диантипирилметана, сдвигает равновесие еще более благоприятно, при этом экстрагируется аминная соль гексароданида $(\text{AmH})_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$. Это весьма значительно повышает чувствительность [16].

Выбор участка спектра для измерения оптической плотности. Как и во многих других случаях, если трудно точно соблюдать постоянно равенство концентрационных условий, можно прибегать к выбору особых физических условий измерения. Например, из приведенного выше рис. 39 видно (см. пунктирную линию), что при pH 4 и концентрации реактива $[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{общ}}$ около 0,1 M в растворе будет следующее распределение железа: около 75% его будет находиться в форме FeSal_2^- и около 25% в форме FeSal^+ . Из того же рис. 39 видно, что вблизи pH 4 случайные изменения pH приводят к заметному изменению соотношения названных форм, т. е. к

изменению цвета и оптической плотности при том же общем количестве железа. Поэтому если какие-либо другие причины не позволяют работать, например при $\text{pH} \sim 6$, тогда необходимо прибегнуть к выбору оптических условий измерения. Как указывалось выше (см. рис. 38), оптическую плотность дисалицилата наиболее удобно измерять при его $\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ нм}$. Однако хотя бы частичный переход дисалицилата в моносалицилат сильно влияет на оптическую плотность. Поэтому целесообразно измерять оптическую плотность в изобестической точке равновесных форм FeSal^+ и FeSal_2^- , т. е. при $\lambda \sim 560 \text{ нм}$. При этом имеет место заметное уменьшение чувствительности, но определение становится более надежным, так как случайные колебания pH не влияют на оптическую плотность.

Подобные методы нередко рекомендуются в литературе. Так, при изучении определения ванадия в виде перекисного комплекса выяснилось следующее [17]. В определенных условиях спектр поглощения стандартного раствора имеет максимум при $\lambda = 460 \text{ нм}$. Однако оптическая плотность при 460 нм сильно зависит от концентрации серной кислоты и перекиси водорода. В обычных условиях подготовки образца к анализу трудно добиться постоянства концентраций этих компонентов (выпаривание серной кислоты, каталитическое разложение перекиси и т. п.). Серия спектров при разных концентрациях H_2SO_4 и H_2O_2 показывает изобестическую точку при 405 нм . Поэтому измерение оптической плотности при 405 нм , хотя и менее чувствительно, но дает лучшую воспроизводимость результатов определения ванадия.

§ 4. Условия измерения оптической плотности

Вопрос о наложении светопоглощения окрашенного реактива на полосу поглощения комплекса рассматривался ранее (см. гл. 4, § 5). Большинство окрашенных реактивов имеет также pH -индикаторные свойства, причем окраска свободного аниона часто близка к окраске его комплексов с металлами, и возможность ошибок еще более возрастает, если оптимальное pH образования комплекса близко к $\text{pK}_{\text{шд}}$. Однако даже в самых благоприятных случаях окраска избытка реактива накладывается на окраску комплекса. Поэтому особое значение приобретают условия измерения оптической плотности.

Избыток реактива должен быть небольшим, количество его должно не более чем в два раза превышать теоретически необходимое для связывания максимального (по методике) количества определяемого компонента. Для установления оптимального количества реактива часто пользуются приемом «обратного калибровочного графика». На основании предварительных опытов, полученных при изучении оптимальных условий (pH , солевого фона и

т. п.), приблизительно устанавливают максимальное количество определяемого компонента в пробе для анализа. Иногда эту величину удастся рассчитать, если установлен молярный коэффициент поглощения для окрашенного комплекса. Затем готовят серию проб, содержащих рассчитанное количество определяемого компонента и различные возрастающие количества реактива. Зависимость оптической плотности от количества реактива выражают графически. График представляет собой обычно кривую или ломаную прямую. В правом участке наблюдается крутой подъем, так как весь реактив (или большая часть его) связывается избытком металла в комплексное соединение. Затем, когда в данных условиях почти весь определяемый компонент будет связан в окрашенное соединение, рост оптической плотности резко замедляется, найденное при этом количество реактива является оптимальным.

Иногда способ этот неприменим потому, что в отсутствие избытка реактива определяемый ион образует осадок или возникают другие осложнения. Тогда составляют несколько серий для обычного калибровочного графика, т. е. с переменной концентрацией определяемого вещества и с постоянной в серии концентрацией реактива. Однако в различных сериях берут различные концентрации реактива. В качестве раствора сравнения берут раствор реактива такой же концентрации. Полученные кривые наносят на один график. Критерием является угол наклона калибровочной линии. Оптимальной, очевидно, следует считать такую концентрацию реактива, при которой (в достаточно широком интервале концентраций определяемого иона) наблюдается наиболее крутой подъем калибровочного графика. Разумеется, принятая в методике концентрация окрашенного реактива должна строго соблюдаться при всех определениях.

Применение окрашенных реактивов создает определенные трудности и при измерении интенсивности окраски даже при оптимальных физико-химических условиях.

Из визуальных методов нецелесообразно или неприменимо определение в обычном колориметре. Наиболее рационально применить метод стандартных серий, содержащих постоянную общую концентрацию реактива и переменные количества определяемого иона. При правильно подобранных молярных отношениях реактива и определяемого иона собственное светопоглощение реактива нередко даже облегчает задачу. Отдельные растворы в серии отличаются в этом случае не интенсивностью окраски, а цветом вследствие различных соотношений двух компонентов — реактива и комплекса. Чувствительность глаза к оттенкам цвета реактива настолько велика, что колориметрическое определение с окрашенным реактивом по методу стандартных серий может в ряде случаев давать более точные результаты, чем работа со специальными оптическими приборами.

Из других простых методов, пригодных в этих случаях, можно отметить метод колориметрического титрования (метод дублиро-

вания). Однако полное связывание определяемого иона такими реактивами требует обычно значительного времени или особого порядка смешивания реактивов.

Применение спектрофотометра или фотоэлектроколориметра требует тщательного выбора участка спектра. Если известен спектр поглощения, следует выбирать такой участок, где в наименьшей мере накладывается поглощение реактива. Если в области максимума спектра поглощения комплекса $\lambda_{\text{макс}}$ реактив почти не поглощает света, наиболее целесообразно составлять калибровочный график при $\lambda_{\text{макс}}$. Однако нередко полоса поглощения реактива значительно перекрывает полосу поглощения комплекса. В этом случае выбирают $\lambda_{\text{опт}}$ следующим образом. На основании данных о спектрах поглощения составляют для отдельных длин волн таблицу или график абсолютной разницы ($\epsilon_{\text{MeR}} - \epsilon_{\text{HR}}$) и относительной разницы ($\epsilon_{\text{MeR}} : \epsilon_{\text{HR}}$) между ними. На-

ибольшая абсолютная разница при этом не совпадает с положением максимума комплекса, а находится в точке *a*, справа от него (рис. 40). Измерения в этой точке в наибольшей мере обеспечивают высокую чувствительность. Однако необходимо иметь в виду, что воспроизводимость и надежность определения зависят также от соотношения $\epsilon_{\text{MeR}} : \epsilon_{\text{HR}}$. Действительно, если светопоглощение реактива составляет значительную долю от общего поглощения, то небольшие случайные колебания количества взятого реактива или даже кинетики образования окрашенного комплекса приведут к значительной ошибке. Как следует из рис. 40, величина $\Delta_{\text{отн}}$ возрастает в одном направлении. Поэтому часто вполне рационально вести измерения, например, при длине волны, отвечающей точке *b*. При этом немного уменьшается чувствительность (приблизительно на 15%), но зато сильно возрастает надежность определения. Общего способа расчета не может быть, так как наложение максимумов и формы кривых спектров поглощения в значительной степени индивидуальны.

Если спектры поглощения реактива и комплекса неизвестны и их трудно установить, составляют калибровочные графики для разных участков спектра и наносят их на один рисунок. Критерием оценки является угол наклона, а также приближение графика к прямой линии.

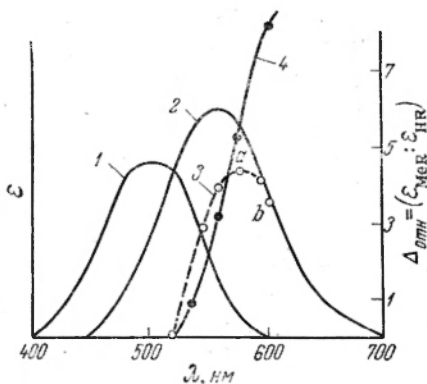


Рис. 40. Спектры поглощения реактива (1), комплекса (2) абсолютная разница между ними (3) и относительная разница (4). Шкала для кривой 4 указана на оси ординат справа.

§ 5. Выбор pH

В фотометрическом анализе широко применяют металлохромные индикаторы, предложенные первоначально для титрования комплексоном III солей различных металлов. Эти вещества характеризуются высокой чувствительностью реакций (больше $\epsilon_{\text{мет}}$) и сильной контрастностью перехода окрасок (большая разница $\lambda_{\text{метR}} - \lambda_{\text{R}}$). В то же время они представляют собой многоосновные кислоты, которые дают несколько форм с различными окрасками. Кроме того, металлы иногда образуют комплексы с различными ионными формами индикаторов. Поэтому выбор $\text{pH}_{\text{опт}}$ особенно усложняется. Наиболее целесообразно для выбора pH пользоваться графиками, аналогичными приведенному выше (см. рис. 39), сопоставляя их со спектрами поглощения. К сожалению, из-за сложности равновесий они изучены не очень надежно.

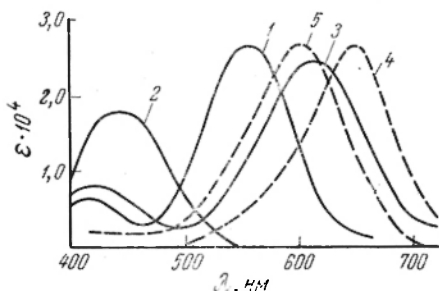


Рис. 41. Спектр поглощения различных форм пирокатехинового фиолетового — H_4R (1); H_3R^- (2); H_2R^{2-} (3); R^{4-} (4) и его комплекса с висмутом Bi_2R^{2+} (5).

Ниже в качестве примера рассмотрены некоторые свойства пирокатехинового фиолетового [18, 19]. Связь его строения с окраской рассмотрена ранее (гл. 4, § 10). Схематически пирокатехиновый фиолетовый можно рассматривать как четырехосновную кислоту H_4R , которая в сильноокислой среде представляет собой биполярный ион $^+\text{H}_4\text{R}^-$ (см. гл. 4, § 10). Спектры поглощения отдельных форм, а также синего

комплекса с висмутом, приведены на рис. 41. В соответствии с этим форма H_4R красно-фиолетового цвета (кр), H_3R^- — желтого (ж), H_2R^{2-} — фиолетового (ф), формы HR^{3-} и R^- образуются только в сильно щелочной среде, причем в этих условиях они быстро окисляются кислородом воздуха. Поэтому спектр поглощения их не измерен с достаточной надежностью, как и pH перехода $\text{HR}^{3-} \rightleftharpoons \text{R}^{4-}$. По визуальному восприятию эти формы обычно называют синими (с).

Условия взаимного перехода отдельных форм, или диаграмма равновесия пирокатехинового фиолетового приведена на рис. 42 (верхняя часть). Эту часть целесообразно сравнить с нижней частью номограммы, где совмещены диаграммы равновесия соединений нескольких металлов с пирокатехиновым фиолетовым. Большинство комплексов металлов синего цвета, сходного с окраской HR^{3-} - и R^{4-} -форм пирокатехинового фиолетового. По литературным данным о составе этих соединений (установленному методом изомольярных серий) и об их заряде, обычно принимают, что для

них характерно отношение $[Me]:[R]=2:1$ и что полиидентатным лигандом является анион R^{4-} . Кроме того, в более кислой среде некоторые катионы образуют комплексы фиолетового цвета, в которых координированным лигандом служит анион H_2R^{2-} .

Сравнение верхней и нижней частей номограммы (см. рис. 42) позволяет сделать некоторые выводы о выборе оптимального pH. Например, висмут можно определить в довольно кислой среде при $pH \sim 1$. Реакции в сильнокислой среде характеризуются хорошей специфичностью, так как многие другие металлы реагируют при более высоком pH (см. нижнюю диаграмму на рис. 42). Висмут при этом образует фиолетовый комплекс $Bi(H_2R)^+$; наложение окраски избытка реактива довольно сложно, так как в этих условиях часть реактива находится в виде H_4R (кр), хотя большая часть — в виде H_3R^- (ж). Выбор λ_{opt} наиболее надежно выполнить по описанному выше способу сравнения углов наклона калибровочных графиков. Насколько можно судить по рис. 41, оптимальное значение длины волны соответствует 620—630 нм. В соответствии с данными рис. 42 значение pH должно быть установлено с возможно малыми допусками, так как даже небольшие изменения pH приводят к изменению соотношения $Bi(H_2R)^+$ (ф) и Bi_2R^{2+} (с), а также фона реактива, т. е. отношения H_4R (кр) и H_3R^- (ж).

Таким образом, определение висмута в сильнокислой среде более избирательно, но менее надежно, так как требует точного установления pH. Поэтому в отсутствие других металлов значительно надежнее вести определение его при $pH\ 3-5$, при этом доминирующей является одна и та же форма Bi_2R^{2+} (с) [см. рис. 42, нижняя диаграмма], в указанном интервале pH не изменяется также окраска фона H_3R^- (ж) [см. рис. 42, верхняя диаграмма]. Кроме того, как следует из спектров поглощения (см. рис. 41), полоса H_3R^- -формы вообще мало накладывается на полосу комплексов. Поэтому определение легко выполнять не только на спектрофотометре, но даже на ФЭК со светофильтрами.

Данные рис. 41 и 42 дают возможность также выяснить условия определения некоторых других элементов. Например, медь

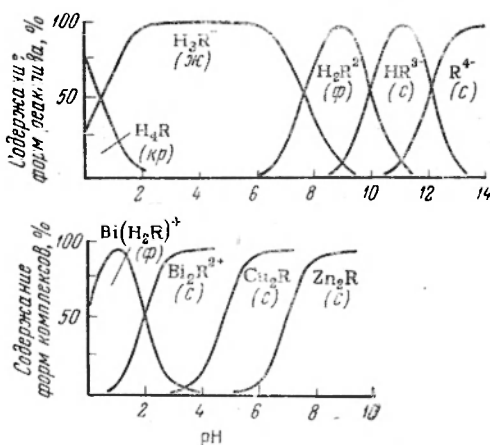


Рис. 42. Номограмма распределения различных форм пирокатехинового фиолетового и его комплексов с металлами в зависимости от pH.

лучше всего определять в интервале $\text{pH} \sim 5,5-6$. Выбор участка спектра для измерения здесь не представляет особых трудностей, так как на синюю окраску меди накладывается лишь желтая окраска реактива в H_3R^- -форме. Из рис. 41 очевидно, что спектрофотометрическое определение при $\lambda \approx 600 \text{ нм}$ можно проводить, почти не учитывая влияния избытка реактива. В то же время видно, что необходимо строго соблюдать pH , так как при $\text{pH} \sim 5,5$ медь связана в комплекс не полностью и небольшой сдвиг pH существенно изменяет степень связывания определяемого иона (см. рис. 42). При небольшом повышении pH до 6 степень связывания меди увеличивается, но уже начинает появляться фиолетовая H_2R^{2-} -форма реактива (см. верхнюю часть рис. 42).

Для более точной установки необходимого pH обычно применяют буферные смеси. Однако нередко анионы буферных смесей в свою очередь связывают катионы определяемого металла в комплекс или в осадок и т. п. Поэтому, как правило, в фотометрическом анализе неприменимы буферные смеси с винной кислотой, фосфатом, фталатом и т. п. Наиболее инертны в этом отношении ацетатные и хлорацетатные буферные смеси, даlesc уротропин и некоторые другие. При составлении калибровочного графика необходимо проверять, не оказывают ли влияния количества прибавленной буферной смеси. Известно, что pH раствора не зависит (в известных пределах) от концентрации буферной смеси. В то же время концентрация аниона (например, CH_3COO^-), который может оказывать побочное действие, изменяется в зависимости от количества прибавляемой буферной смеси.

Многие другие элементы образуют с пирокатехиновым фиолетовым интенсивно окрашенные комплексы Me_2R , по окраске весьма близкие к синему комплексу висмута. Однако образование таких комплексов происходит только при $\text{pH} 7-8$ (см. рис. 42, кривая для цинка, нижняя диаграмма). В этих условиях реактив находится в значительной степени в фиолетовой H_2R^{2-} -форме (см. рис. 48, верхняя диаграмма), что существенно затрудняет выбор участка спектра. Из спектров поглощения (см. рис. 41) следует, что практически невозможно найти участок спектра, где поглощение комплекса существенно отличалось бы от поглощения реактива*.

В подобных случаях весьма полезным может быть введение борной кислоты. Борная кислота образует с некоторыми металлохромными индикаторами непрочные комплексы, имеющие цвет молекулы реактива при таких pH , когда обычно образуются

* В связи с высокой чувствительностью глаза к оттенкам возможно визуальное определение по смешанной окраске методом стандартных серий, однако результаты неточные.

окрашенные анионы. Так, цвет ализарина остается желтым [20, 21] при pH 8, тогда как обычно в этих условиях образуется интенсивно красный ализаринат-ион. Аналогично, пирокатехиновый фиолетовый образует с борной кислотой красно-оранжевый комплекс, по окраске похожий на молекулярную H_4R -форму. Этот красный цвет устойчив даже при pH 9. В то же время комплексы реактивов с борной кислотой мало прочны, поэтому образование комплекса с борной кислотой не препятствует (или мало препятствует) взаимодействию реактива с металлом. Это обстоятельство существенно расширяет возможности применения многих металлохромных реактивов. Выше были описаны трудности определения цинка, обусловленные тем, что светопоглощение синего комплекса Zn_2R трудно измерить вследствие наложения фиолетовой окраски H_2R^{2-} -формы реактива. Однако если избыток реактива находится в растворе в виде красного комплекса с борной кислотой, то выбор условий измерения значительно облегчается.

§ 6. Собственная окраска посторонних компонентов

При многих анализах, например при определении примесей в железных рудах, черных металлах, медных сплавах, никелевых электролитных ваннах и т. п., в испытуемом растворе присутствуют различные ионы, которые поглощают свет как в видимой, так и в других областях спектра. Отделение или связывание этих ионов обычными методами требует затраты времени и реактивов. В ряде случаев фотометрическое определение можно выполнить, не прибегая к отделению мешающих ионов. Здесь рассматриваются методики, при которых реактив, применяемый для определения, не взаимодействует с поглощающими свет примесями с образованием новых окрашенных соединений.

Из визуальных методов можно применять метод стандартных серий с компаратором. Метод колориметрического титрования в общем случае непригоден. Иногда в пробирку со стандартным раствором можно ввести такое же количество окрашенной примеси, которое содержится и в испытуемом растворе, однако для этого необходимо знать качественное и количественное содержание окрашенных компонентов в испытуемом растворе.

В ряде случаев можно предварительно получить окрашенное соединение XR и приготовить из него стандартный раствор. Подробное описание этого метода титрования дано ниже (см. гл. 9, § 4). Кроме того, возможно колориметрическое титрование в компараторе.

В обычных условиях колориметр погружения не применим. Специальные приборы со второй парой цилиндров в качестве компаратора мало распространены. Предложены специальные формулы для расчетов, однако пользование ими не приводит к

точным результатам. Наилучшие результаты дает применение светофильтров, если области максимумов спектров поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) для определяемого соединения и примеси сильно отличаются друг от друга. В этом последнем случае хорошие результаты часто дает применение фотометра, спектрофотометра, а также использование светофильтров для измерения в фотоколориметре.

При работе с ФЭК или со спектрофотометром обычно удастся устранить влияние посторонних окрашенных компонентов следующим образом. В кювету для «раствора сравнения» наливают испытуемый раствор без реактива. Таким образом, прибор сам «вычитает» оптическую плотность примесей из оптической плотности суммы Σ (примесей + определяемое окрашенное соединение).

Спектрофотометр даст возможность измерять оптическую плотность в узких участках спектра. В этом случае иногда удастся определять два окрашенных компонента независимо на основании измерения оптической плотности в двух участках спектра.

Для расчетов пользуются формулой Бугера—Ламберта—Бэра для смесей (см. гл. 2, § 2). Правда, анализ смеси трех окрашенных компонентов значительно усложняется, а для решения уравнений при более сложных смесях требуется применение счетно-решающего устройства [22].

В более простых случаях анализ систем, содержащих два окрашенных компонента, не представляет трудностей и легко осуществим даже в условиях производственных лабораторий. В качестве примера можно назвать анализ смеси хромата и перманганата. При определении марганца и хрома в стали их окисляют

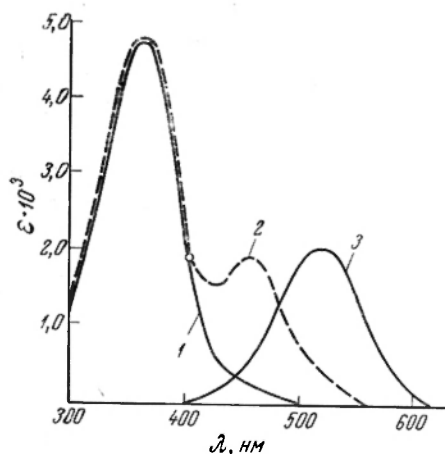


Рис. 43. Спектры поглощения:
1 — хромата калия; 2 — бихромата калия;
3 — перманганата калия.

персульфатом соответственно в перманганат и бихромат. Визуальный анализ такой смеси неосуществим. Визуально легко определить хромат после разрушения перманганата, например нагреванием с NaCl или NaNO_2 . Однако значительно проще определить каждый из компонентов при их взаимном присутствии. Спектры поглощения их представлены на рис. 43. Наиболее подробно изучен спектр поглощения щелочного раствора хромата, который рекомендован Бюро Стандартов США как эталон поглощения в ближнем ультрафиолете и небольшой части види-

мого спектра* [23]. Общий вид спектра бихромата калия (кривая 2), значение $\lambda'_{\text{макс}} = 455 \text{ нм}$ и $\epsilon_{455} = 1,8 \cdot 10^3$, а также $\lambda''_{\text{макс}} = 370 \text{ нм}$ и $\epsilon_{370} = 4,9 \cdot 10^3$ взяты из работы Вуда [24]. Спектр поглощения перманганата более сложен, чем это показано приближенно на рис. 42 [25].

Из сравнения кривых рис. 43 можно сделать следующие выводы. Бихромат почти не поглощает в области максимума полосы поглощения перманганата, но лучше измерять поглощение перманганата немного правее от максимума, а именно при 550—560 нм. По поглощению в этом участке спектра можно рассчитывать содержание марганца. Несколько труднее определение хрома, так как в видимой части спектра поглощение перманганата всегда накладывается на поглощение бихромата или хромата. Поэтому из общего поглощения в фиолетовой части спектра необходимо вычесть поглощение, соответствующее концентрации перманганата, установленной отдельно по поглощению при 550 нм. Как было отмечено выше, расчет ведется по формуле Бугера—Ламберта—Бэра для смесей или графически. Подобные методы описаны для работы с фотометром Пульфриха [26], а также с ФЭК [27, 28]. Содержание хрома можно установить с помощью спектрофотометра по поглощению при 370 нм (см. рис. 43). При этом увеличивается чувствительность и нет необходимости учитывать поглощение света перманганатом.

Для определения концентрации окрашенного соединения в присутствии других окрашенных соединений неизвестной концентрации иногда пользуются «методом добавок». Для этого сравнивают значения оптической плотности испытуемого раствора и такого же раствора с добавкой точно известного количества определяемого компонента — каждый раз по сравнению с фоном без реактива. Зная оптический эффект известной добавки, можно рассчитать содержание определяемого компонента в исследуемом растворе, не составляя калибровочного графика. Последнее обстоятельство является главным преимуществом метода добавок, что особенно важно в тех случаях, когда состав фона меняется от образца к образцу.

Если примеси поглощают свет в области $\lambda_{\text{макс}}$ определяемого компонента, то наклон калибровочного графика остается постоянным, однако различное содержание окрашенных примесей в разных образцах меняет его положение. В таких случаях метод добавок также весьма удобен.

В то же время, если калибровочный график не является прямой линией, тогда расчеты становятся неточными. Математический анализ показывает [29], что при нелинейности связи D и C

* В работе [23] значения D даны для раствора 0,0400 г/л хромата калия в 0,05 М растворе КОН. Для рис. 43 значения оптической плотности пересчитаны на значения молярного коэффициента поглощения. При $\lambda_{\text{макс}} = 370 \text{ нм}$ рассчитано $\epsilon_{370} = 4,8 \cdot 10^3$.

точный расчет чрезвычайно усложняется. В таких случаях, если это возможно, наиболее целесообразно применение экстракционных-фотометрических методов (см. гл. 8, § 3).

§ 7. Образование окрашенного комплекса реактива с посторонними ионами

Наибольшие затруднения и ошибки в фотометрическом анализе связаны с тем, что применяемый реактив часто образует окрашенные соединения также с другими ионами. Известно, что специфических реактивов практически не существует, тем не менее обычно можно создать более или менее специфические условия реакции*. Основой для создания специфических условий реакции являются следующие три приема: а) ограничение концентрации свободных ионов реактива — чаще всего путем регулирования рН раствора; б) связывание — «маскирование» посторонних ионов в другие, по возможности бесцветные комплексы. в) изменение валентности посторонних ионов.

Ограничение концентрации реактива. Различные катионы, образующие окрашенные комплексы с данным реактивом R, характеризуются различной прочностью химической связи с этим реактивом. Если определяемый ион дает более прочное соединение по сравнению с посторонними катионами, то можно создать концентрацию реактива, которая должна быть достаточна для образования окрашенного соединения с определяемым ионом, но мала для образования окрашенных веществ с посторонними ионами.

Константа диссоциации окрашенного комплекса равна:

$$K_{XR} = \frac{[X][R]}{[XR]} \quad (1)$$

В большей части случаев фотометрического анализа определяемый ион достаточно связать в окрашенный комплекс на 99%. Таким образом, необходимо создать условия, при которых отношение части несвязанного иона X к связанной XR будет $[X]:[XR] \leq 1:100$. В соответствии с уравнением (1) должно быть:

$$[R] \geq 100K_{XR} \quad (2)$$

Если в растворе присутствует посторонний ион Me в количестве, приблизительно равном X, то влиянием иона Me можно пренебречь лишь при условии, что он будет реагировать не более чем на 1%. По аналогии с приведенным выше расчетом находим, что для создания отношения $[Me]:[MeR] = 100:1$ необходима концентрация

$$[R] \leq 0,01K_{MeR} \quad (3)$$

* Иногда неспецифичность реакции является весьма желательной, например при групповом определении.

Сопоставляя уравнения (2) и (3), находим, что устранение влияния возможно в том случае, если константы K_{XR} и K_{MeR} отличаются в 10^4 раз:

$$[R] = 100K_{XR} = \frac{1}{100} K_{MeR}$$

откуда

$$K_{MeR} = 10^4 K_{XR} \quad (4)$$

Разумеется, приведенные расчеты относятся только к некоторым средним условиям. Если общее количество иона Me значительно превышает количество определяемого иона X, то устранение влияния иона Me возможно лишь при еще большей разнице в константах. Если молярный коэффициент поглощения MeR меньше, чем XR, то, наоборот, возможны менее жесткие условия.

Рассмотрим в качестве примера определение железа роданидным методом в присутствии небольших количеств кобальта; при больших количествах последнего он будет влиять собственной окраской, которая указанным способом не устраняется.

Константа диссоциации простейшего железороданидного комплекса $FeSCN^{2+}$ равна

$$K_{FeSCN^{2+}} = \frac{[Fe^{3+}][SCN^-]}{[FeSCN^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-3}$$

Константа диссоциации простейшего синего роданидного комплекса кобальта $Co(SCN)_2$ равна

$$K_{Co(SCN)_2} = \frac{[Co^{2+}][SCN^-]^2}{[Co(SCN)_2]} = 3$$

Отношение констант равно приблизительно 1000, т. е. не вполне удовлетворяет приведенным условиям. Наиболее благоприятной концентрацией реактива для общего случая* будет концентрация, равная среднему геометрическому из констант диссоциации обоих комплексов, т. е. в общем должно быть

$$[R] = \sqrt{K_{XR} K_{MeR}} \quad (5)$$

Для данного примера находим $[SCN^-] = \sqrt{5 \cdot 10^{-3} \cdot 3} = 1,3 \cdot 10^{-1}$ $[SCN^-] \approx 10^{-1}$ г-ион/л. В растворе при этой концентрации SCN^- -иона будет доминировать тетрароданидный комплекс железа $Fe(SCN)_4^-$ наряду с некоторым количеством других роданидных комплексов железа (см. рис. 28, стр. 98). Содержание несвязанно-

* Близкие величины молярных коэффициентов поглощения и близкие концентрации X и Me. Вывод уравнения (5) опускаем: он аналогичен выводу уравнения для оптимального pH, например для кислой соли или других промежуточных форм.

го в комплекс железа $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{своб}}$ можно рассчитать из общего уравнения:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^{-}]^4}{[\text{Fe}(\text{SCN})_4^{-}]} = K_1 K_2 K_3 K_4 = 10^{-2,3} \cdot 10^{-1,9} \cdot 10^{-1,4} \cdot 10^{-0,8} = 10^{-6,4} = 4 \cdot 10^{-7}$$

Отсюда при $[\text{SCN}^{-}] = 1,3 \cdot 10^{-1}$ находим относительное (в %) значение для несвязанного в комплекс железа:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{SCN})_4^{-}]} = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{[\text{SCN}^{-}]^4} = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{2,5 \cdot 10^{-4}} \approx 1,7 \cdot 10^{-3}, \text{ или } 0,17\%$$

Таким образом, при 0,1 н. концентрации роданида степень связывания железа вполне удовлетворительна. Между тем для кобальта находим при той же концентрации реактива:

$$\frac{[\text{Co}]_{\text{своб}}}{[\text{Co}]_{\text{син}}} = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}(\text{SCN})_2]} = \frac{K_{\text{Co}(\text{SCN})_2}}{[\text{SCN}^{-}]^2} = \frac{3}{(1,3 \cdot 10^{-1})^2} \approx 200$$

т. е. из 200 частей кобальта лишь 1 часть (или 0,5%) перейдет в синий комплекс и, таким образом, практически не будет мешать определению железа.

Более сложный ступенчатый характер образования обоих названных комплексов требует введения некоторых поправок в приведенный расчет, однако подробный расчет не меняет общей характеристики явлений.

Регулирование pH раствора. Изменение непосредственно концентрации аниона R^{n-} целесообразно лишь в тех случаях, когда R^{n-} является анионом сильной кислоты. Между тем очень часто реактив R^{n-} является анионом слабой кислоты: в этом случае ограничение концентрации свободного аниона R^{n-} достигается наиболее просто созданием определенного pH раствора. Необходимую величину pH можно рассчитать, исходя из константы диссоциации кислоты H_nR . Общие основания такого расчета рассмотрены выше (см. гл. 6, § 3).

В качестве примера рассмотрим расчет в салицилатном методе определения железа (III) в присутствии ионов меди, которые дают желтый салицилатный комплекс. Константы диссоциации, необходимые для расчетов (анион

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O} - \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} - \end{matrix}$ обозначается Sal^{2-}), следующие:

$$K_{\text{FeSal}^+} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Sal}^{2-}]}{[\text{FeSal}^+]} = 4 \cdot 10^{-17} \quad (6)$$

$$K_{\text{CuSal}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Sal}^{2-}]}{[\text{CuSal}]} = 4 \cdot 10^{-11} \quad (7)$$

$$K_{\text{H}_2\text{Sal}} = K'_{\text{H}_2\text{Sal}} K''_{\text{H}_2\text{Sal}} = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Sal}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{Sal}]} = 4 \cdot 10^{-17} \quad (8)$$

Сравнение величин K_{FeSal^+} с K_{CuSal} показывает, что устранение влияния меди рассматриваемым методом вполне возможно. Наиболее благоприятно

будет концентрация $[\text{Sal}^{2-}]$, равная среднему геометрическому между константами диссоциации обоих комплексов:

$$[\text{Sal}^{2-}] = \sqrt{K_{\text{FeSal}} \cdot K_{\text{CuSal}}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ г-ион/л} \quad (9)$$

Для получения этой концентрации аниона Sal^{2-} необходимо создать определенную кислотность. Если общая концентрация реактива H_2Sal будет, например, равна 10^{-2} M , то из уравнений (8) и (9) находим необходимую концентрацию водородных ионов

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{Sal}} \frac{[\text{H}_2\text{Sal}]}{[\text{Sal}^{2-}]}} = \sqrt{4 \cdot 10^{-17} \frac{10^{-2}}{4 \cdot 10^{-14}}} = 10^{-2,5} \text{ г-ион/л}$$

т. е. $\text{pH} = 2,5$.

При этом pH раствора ионы меди не дают окрашенного салицилатного комплекса, а железо практически полностью связывается в салицилатный комплекс (см. также рис. 39, стр. 133).

§ 8. Маскирование посторонних ионов

Устранение влияния мешающего иона регулированием концентрации реактива или регулированием pH возможно лишь при условии, что образуемый им с реактивом комплекс менее прочен по сравнению с комплексом определяемого элемента. При этом мешающий ион не удаляется из раствора в виде осадка, экстракта и т. п. Мешающий ион связывается в бесцветное комплексное соединение. Таким образом, мешающий ион «маскируется», он не образует окрашенного комплекса с тем реактивом, который взят для перевода определяемого иона в окрашенный комплекс. Подобные методы применяются для устранения влияния железа, которое постоянно встречается в горных породах, шлаках и металлических сплавах. Железо (III) реагирует с многочисленными реактивами, применяющимися для определения других металлов. Для маскирования железа предложено много комплексообразователей, среди них фторид, фосфорная кислота, пирофосфат и др. Все эти «маскирующие реактивы» в определенных условиях позволяют легко устранить влияние железа при определении кобальта в виде роданида; фосфорная кислота дает возможность устранить наложение желтой окраски хлоридных комплексов железа при определении титана в виде перекисного комплекса и др. В ряде случаев применяется другой вариант метода маскирования — восстановления железа до двухвалентного.

Применение методов маскирования чаще всего основано на полумпирических исследованиях, так как теоретические расчеты весьма сложны; кроме того, неизвестны многие константы равновесий. В равновесиях принимают участие по крайней мере четыре комплексообразующие системы: а) система определяемого иона X и металлохромного реактива R ; б) мешающего иона Me с тем же реактивом R ; в) мешающего иона Me с маскирующим реактивом A ; г) определяемого иона X с маскирующим реактивом A . Каждая

из перечисленных систем представляет собой систему равновесий, так как все комплексы, как правило, образуются и диссоциируют ступенчато. Далее, и металлохромный реактив R, и маскирующий реактив А представляют собой, как правило, анионы многоосновных кислот. Следовательно, для расчета влияния рН на маскирование необходимо знать и учитывать все ступенчатые кислотные константы диссоциации реактивов, а также возможность для отдельных ступеней диссоциации входить в координационную сферу в качестве лигандов. Возможно также вхождение OH^- -ионов в координационную сферу с образованием гидроксокомплексов. Наконец, для высоковалентных элементов весьма распространено явление образования смешанных комплексов.

Сложность систем приводит к тому, что расчеты, как правило, неосуществимы прежде всего потому, что неизвестны все необходимые константы. Тем не менее при правильном экспериментальном исследовании можно установить оптимальные условия применения определенной реакции маскирования.

Как правило, нецелесообразно искать маскирующий реактив, который во всех условиях устраняет влияние компонентов Me на определение компонентов X. В качестве типичного примера можно привести данные о маскирующем действии щавелевой кислоты на пару ниобий — вольфрам.

Для фотометрического определения вольфрама известен роданидный метод; этому определению мешает ниобий, образующий при тех же условиях желтый роданидный комплекс. Для маскирования ниобия при определении вольфрама предложена [30] щавелевая кислота. С другой стороны, для отделения ниобия от ряда элементов известно его осаждение или экстракция купфероном (Kf). Этому отделению мешает вольфрам, образуя в тех же условиях аналогичный купферонат. Для маскирования вольфрама предложена [31] также щавелевая кислота. Таким образом, в системе роданидных комплексов щавелевая кислота маскирует ниобий, не мешая определению вольфрама. Наоборот, в купферонатной системе та же щавелевая кислота маскирует вольфрам, не препятствуя определению ниобия. Очевидно, это объясняется следующим соотношением констант диссоциации (или констант равновесия) в определенных условиях кислотности*

$$\begin{aligned} K_{\text{Nb-SCN}} &\gg K_{\text{Nb-C}_2\text{O}_4}, & \text{но} & K_{\text{W-SCN}} < K_{\text{W-C}_2\text{O}_4} \\ K_{\text{Nb-Kf}} &< K_{\text{Nb-C}_2\text{O}_4}, & \text{но} & K_{\text{W-Kf}} > K_{\text{W-C}_2\text{O}_4} \end{aligned}$$

Влияние рН раствора. Кроме соотношения прочности комплексов, большое значение для маскирования имеет также влияние рН раствора. При той же общей концентрации маскирующего агента (кислоты) доля его свободных анионов вначале растет при увеличении рН. Однако это продолжается только до значения рН, равного показателю последней ступени кислотной диссоциации $\text{p}K_s$ маскирующего агента. Выражение последней константы ступенчатой диссоциации (K_s) имеет следующий вид (опуская везде заряды, кроме H^+):

$$K_s = \frac{[\text{A}][\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

* В некоторых из перечисленных систем образуются тройные комплексы.

Следовательно, при $[H^+] \leq K_s$ будет $[A] \geq [HA]$, т. е. при $pH > pK_s$ большая часть кислоты уже перешла в состояние A^- -иона, поэтому дальнейшее повышение pH не может заметно увеличить концентрацию свободных ионов, которые собственно и являются маскирующими реактивами. Это условие объясняет много особенностей реакции маскирования.

Например, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) является сильным комплексообразователем для железа в кислой среде и связывает железо при $pH \sim 2$ уже при эквивалентных соотношениях обоих компонентов. Последняя константа диссоциации ЭДТА равна $K_4 = 10^{-10.3}$. Следовательно, при $pH > 10.3$ концентрация свободных ионов ЭДТА более не увеличивается. Поэтому комплекс $Fe-ЭДТА$ разлагается под действием избытка железа с выделением гидроокиси. Между тем, например, винная кислота довольно слабо связывает железо (III) в кислой среде. Однако тартратный комплекс образуется за счет замещения ионом металла ионов водорода оксигруппы винной кислоты. Константа кислотной диссоциации оксигруппы винной кислоты очень мала ($K_{\text{кисл}} \ll 10^{-14}$); в связи с этим она не может быть определена экспериментально обычными методами. При всех возможных значениях pH концентрация соответствующего аниона [например, $COO^-CH(OH)-CH(OH)-COO^-$] растет с увеличением pH . Поэтому комплекс железа устойчив по отношению к щелочи.

В кислой среде обычно более прочны комплексы щавелевой кислоты ($pK' = 1.3$ и $pK'' = 4.3$), но они разлагаются при повышении pH . Ионы фтора ($K_{HF} = 10^{-3}$) ослабляют окраску комплекса титана с хромотроповой кислотой при $pH \sim 1-2$; однако ионы фтора практически не влияют на указанный комплекс при $pH 4-5$.

Примеры применения маскирующих реактивов. Механизм действия и отдельные случаи расчета влияния маскирующих веществ лучше изучены для многих реакций осаждения или экстракции. В частности, разработаны приемы расчета для маскирования с применением ЭДТА [32]. Из подобных же систем представляет интерес также применение «буферных маскирующих систем» (ligand buffer system). Принцип их действия основан на следующем. ЭДТА является слишком сильным комплексообразующим лигандом, поэтому в обычных условиях трудно добиться дифференцирующего эффекта. Последнее может быть достигнуто, если ввести в систему не свободную ЭДТА, а ее комплекс с некоторым металлом Me^2 . Пусть прочность комплекса ЭДТА (в формулах Y) изменяется в таком порядке: $K_{Me^1Y} > K_{Me^2Y} > K_{Me^3Y}$. Тогда при введении в систему Me^1-Me^3 в качестве маскирующего реактива соли Me^2Y будет связываться в комплекс только Me^3 , так как он образует более прочный ЭДТА-комплекс по сравнению с Me^2 . Первый же металл Me^1 не будет маскироваться, так как прочность связи Me^2Y больше, чем прочность связи Me^1Y [33].

Подобные буферные маскирующие системы применяются и в других случаях. Так, фторид-ион является иногда слишком силь-

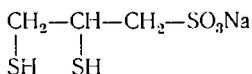
Примеры применения маскирующих реактивов для маскирования посторонних ионов при фотометрических определениях металлов

| Определяемый элемент | Реактив | Мешающий элемент | Маскирующий реактив | Литературная ссылка |
|-------------------------|------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------|
| Галлий | Ксиленоловый оранжевый | Алюминий | Триэтаноламин | [42] |
| Редкоземельные элементы | Салицилфлуорон (и др.) | Алюминий | Сульфосалициловая кислота | [43] [44] |
| Торий | Морин | Железо | Триэтаноламин | [45] |
| | | Бериллий | Ацетилацетон | [45] |
| | | Цирконий | Цитрат | [45] |
| | Эриохром Т | РЗЭ | ЭДТА | [46] |
| | Арсенazo III | Цирконий | Оксалат | [47] |
| Никель | Диметилглиоксим + окислитель | Медь | ЭДТА | [48] |
| Рений | Роданид | Вольфрам | Лимонная кислота | [49] |
| Молибден | Разные реактивы | Цирконий | ЭДТА | [50] |
| Висмут | Ксиленоловый оранжевый | Олово, железо | Лимонная и аскорбиновая кислоты | [51] |
| Германий | Фенилфлуорон | Многие элементы | ЭДТА | [52] |

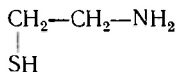
ным комплексообразователем, маскирующим не только мешающий ион, но и определяемый ион. В этих случаях фторид-ион «буферируют», прибавляя борную кислоту. При этом образуется фтористый бор или комплекс HBF_4 , который создает в растворе умеренную концентрацию фторид-ионов. Иногда непосредственно применяют фтороборат KBf_4 ; например, при определении вольфрама в виде оксихинолината рекомендуют [34] маскировать мешающий определянию молибден добавкой KBf_4 .

Сравнительно недавно определение бериллия было очень трудной задачей, так как мешали многие элементы. В последние годы с применением ЭДТА определения бериллия различными металлохромными реактивами выполняются очень легко, так как бериллий не образует прочного комплекса с ЭДТА; в то же время последний маскирует все мешающие катионы. Аналогично этому сильно облегчилось фотометрическое определение уранила и теллура, которые почти не связываются с ЭДТА, тогда как ртуть, свинец, цирконий, алюминий и многие другие элементы полностью маскируются.

Триэтаноламин $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ маскирует металлы третьей аналитической группы, не мешая определению щелочноземельных элементов с металлохромными индикаторами. В ряде случаев ценным маскирующим веществом является унитиол [35—38]



а также β -аминоэтилмеркаптан [39]



Применение различных маскирующих реактивов при экстракции оксихинолинов и дитизонатов дает возможность провести много определений отдельных металлов в смесях [40].

Некоторые примеры использования маскирующих реактивов приведены в табл. 7. Кроме того, отдельные случаи рассматриваются в практических разделах книги

Восстановление или окисление мешающих ионов нередко используется для их маскирования. Метод применяется главным образом для устранения влияния железа в достаточно сильно кислой среде; при повышении $\text{pH} > 3-4$ железо быстро окисляется кислородом воздуха. Применяется также восстановление меди (II) тиомочевинной, причем одновременно медь (I) связывается с этим реактивом в комплекс.

Для определения металлов в виде дитизонатов в присутствии олова (II) последнее окисляют до четырехвалентного состояния и таким образом устраняют его влияние [41].

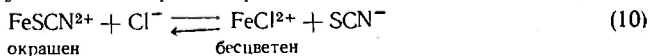
§ 9. Влияние анионов

Известно, что в присутствии некоторых анионов-комплексобразователей (цианиды, оксалаты, тартраты и др.) отдельные методы фотометрического определения металлов становятся непригодными. Для отделения этих анионов используют осаждение гидроокисей металлов, обмен на анионитах и т. п.

Наиболее часто приходится иметь дело с мешающим влиянием Cl^- , SO_4^{2-} , иногда PO_4^{3-} -анионов и др. Характер влияния этих и других анионов однозначен и заключается в том, что они связывают определяемый катион X в соответствующие комплексы, и таким образом реакция образования окрашенного комплекса XR становится неполной.

Например, присутствие хлорид-ионов заметно ослабляет окраску растворов роданида железа. Это связано с тем, что хлорид-ионы образуют с железом (III) бесцветный* комплекс, который только в 40 раз менее прочен, чем роданидный комплекс.

Поэтому в присутствии хлоридов равновесие сдвигается вправо:



Константа этого равновесия равна

$$K = \frac{[\text{FeCl}^{2+}][\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}^{2+}][\text{Cl}^-]} = \frac{K_{\text{FeSCN}^{2+}}}{K_{\text{FeCl}^{2+}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-1}} = \frac{1}{40}$$

* При очень больших концентрациях HCl образуется желтый комплекс HFeCl_4 .

Если, например, в растворе концентрация хлоридов в 40 раз превышает концентрацию роданидов, т. е. $[\text{Cl}^-]:[\text{SCN}^-] = 40:1$, то

$$\frac{[\text{FeCl}^{2+}]}{[\text{FeSCN}^{2+}]} = K \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1}{40} \approx 1$$

Отсюда $[\text{FeCl}^{2+}]:[\text{FeSCN}^{2+}] = [\text{Fe}]_{\text{бесцв.}} : [\text{Fe}]_{\text{окраш.}} = 1:1$, т. е. половина железа будет находиться в виде бесцветного комплекса FeCl^{2+} и только половина будет связана в окрашенный роданидный комплекс. Более подробный расчет, в соответствии с опытом, показывает [53], что при значительных концентрациях избытка роданида мешающее влияние иона хлора значительно ослабляется. Это связано с тем обстоятельством, что даже при довольно больших концентрациях ионов хлора (до 0,2 г-ион/л) железо может давать с ними лишь простейший комплекс FeCl^{2+} , причем ион хлора смещает равновесие (10) вправо пропорционально только первой степени величины $[\text{Cl}^-]$. В то же время при $[\text{SCN}^-]$ выше 0,02—0,1 г-ион/л образуются комплексы железа с большим числом координированных роданид-ионов: $\text{Fe}(\text{SCN})_2$; $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ и т. д. В этом случае избыток роданида смещает равновесие (10) в левую сторону и действие роданида пропорционально не первой степени величины $[\text{SCN}^-]$, а квадрату и кубу ее.

Реакция на ртуть с дифенилкарбазидом не идет в присутствии хлоридов, так как ртуть оказывается более прочно связанной в малодиссоциированное соединение HgCl_2 . Присутствие фосфатов, сульфатов, оксалатов и других ионов в сильной мере разрушает окрашенные соединения циркония, тория и т. п.

Общих мер устранения мешающего влияния анионов не существует. Связывание их в другие более прочные комплексы применяется только в тех случаях, когда концентрация посторонних ионов невелика. Например, при фотометрическом роданидном методе определения ниобия окраска комплекса сильно ослабляется в присутствии фторид-ионов, однако влияние фтора может быть устранено [54] связыванием последнего посредством SnCl_4 . В других методах фторид-ион связывают прибавлением борной кислоты.

Многие анионы образуют комплексы с редкоземельными элементами. Полосы поглощения РЗЭ обусловлены их 4f-электронами, состояние которых мало изменяется при комплексообразовании. Тем не менее присутствие винной и других кислот, применяемых в ходе подготовки вещества к анализу, изменяет интенсивность некоторых полос РЗЭ. Чтобы устранить это влияние, предложено [55] вводить ЭДТА, которая образует с РЗЭ более прочные комплексы, чем другие комплексанты. Условия стандартизируются, так как независимо от присутствия других анионов РЗЭ всегда находятся в виде ЭДТА-комплексов.

Более общим способом устранения мешающего влияния анионов является соответствующий выбор основного реактива R, т. е. выбор метода определения. Очевидно, что влияние данного анио-

на А зависит не от абсолютной прочности его комплекса с определяемым ионом X, а от относительной прочности комплексов XR и XA. Анионы Cl^- и SO_4^{2-} дают обычно комплексы невысокой прочности. Поэтому их влияние заметно сказывается лишь в том случае, если основной реактив R дает заметно диссоциирующий окрашенный комплекс. Прочные же комплексы, особенно внутрикомплексные соединения, значительно более устойчивы к влиянию мешающих анионов. Например, присутствие хлорид-иона ослабляет окраску непрочного железороданидного комплекса ($K_{\text{FeSCN}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-3}$). Однако в случае определения железа посредством салициловой кислоты образующийся прочный комплекс ($K_{\text{FeSal}^+} = 4 \cdot 10^{-17}$) от присутствия хлоридов не изменяет окраски. При определении железа посредством сульфосалициловой кислоты не мешает присутствие даже таких сильных комплексообразователей, как фосфаты [56]. Таким образом, прочные соединения типа внутренних комплексов имеют значительные преимущества и в отношении подчинения закону Бэра, и в отношении устойчивости к влиянию посторонних анионов.

§ 10. Групповое определение нескольких элементов

При контроле производства ряда материалов решение о пригодности их выносится на основании технических условий. Эти технические условия включают обычно перечень многих элементов, содержание которых не должно превышать определенной величины. В период разработки технологии, а также в особых, например аварийных, случаях необходимо применять избирательные методы анализа. Это дает возможность установить источник загрязнения той или другой примесью, а также методы технологического устранения данной примеси.

Однако при налаженной технологии производства нет необходимости тратить дорогое чистое вещество, особо чистые реактивы, а также время для подробного дифференцированного определения каждого элемента примеси. Значительно рациональнее групповые методы анализа. При этом одним приемом определяется общее содержание некоторой группы элементов. Таким образом выясняется, не превосходит ли сумма содержания этих элементов того лимита, который установлен техническими условиями.

Этот принцип применяется также при контроле различных материалов на примеси. При этом «неспецифичность» является преимуществом вопреки обычным требованиям к реактиву. Изучение отдельных реактивов показало, что неспецифичный реактив, в некоторых условиях количественно реагирующий с определенной группой элементов, не всегда может быть применен как групповой. Отдельные элементы дают с одним и тем же реактивом соединения несколько отличающиеся по спектру поглощения. При этом визуальное определение сильно затруднено, и даже при определении с ФЭК или со спектрофотометром трудно найти общую изобести-

ческую точку. В подобных случаях применяют анализ по следующей схеме:

а) определенным реактивом связывают ряд элементов в комплексы; б) затем тем или другим способом удаляют избыток реактива; в) после этого смесь комплексов ряда металлов обрабатывают избытком соли одного из металлов, который с данным лигандом образует прочный окрашенный комплекс; г) определяют фотометрически содержание комплекса этого одного элемента.

Результат выражают в виде определенного количества этого элемента, поэтому технические условия лимитируются по содержанию данного элемента.

Вместо этапа (в) возможны и другие методы определения данного общего лиганда, например каталитически с измерением величины оптической плотности или синтезом органических красителей.

В качестве примеров групповых методов можно рассмотреть определение суммы содержания металлов, образующих комплексы с диэтилдитиокарбаматом [57]. Этот реактив (ДЭДТК) образует комплексы с большой группой тяжелых и цветных металлов, способных к реакциям осаждения сульфид-ионами. В первой стадии комплексы металлов с ДЭДТК экстрагируются органическим растворителем — смесью хлороформа с амиловым спиртом. Далее избыток ДЭДТК извлекают, промывая 0,01%-ным раствором едкого натра (при очень малых количествах металлов лучше промывать буферным раствором с $\text{pH} \sim 9$). Получается экстракт смеси комплексов с ДЭДТК с несколькими металлами, причем многие из комплексов не окрашены. При встряхивании экстракта карбаматов свинца, кадмия, цинка, марганца и железа с водным раствором соли меди происходит замещение указанных металлов медью и получается эквивалентное количество комплекса меди с ДЭДТК. Этот комплекс интенсивно окрашен и определяется фотометрически. Метод применяется для определения до $3 \cdot 10^{-7}\%$ суммы названных тяжелых металлов в пересчете на медь в чистых препаратах галоидных солей щелочных металлов.

Аналогичный метод разработан для определения суммы металлов, экстрагируемых дитионом [58]. После удаления избытка дитиона встряхивают экстракт с водным раствором соли серебра и определяют сумму металлов в виде дитионата серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В. И., Петрова Т. В., Ж. анал. хим., 14, 404 (1959).
2. Ringbon A., Ahlers P., Siitonen S., Anal. chim. acta, 20, 78 (1959).
3. Crouch W., Anal. Chem., 34, 1698 (1962).
4. Lambert J. L., Anal. Chem., 35, 405 (1963).
5. Липис Л. В., Пожарский Б. Г., Фомин В. Ф., Ж. структурн. хим., 1, 417 (1960).
6. Brode W., Proc. Roy. Soc., A 118, 286 (1928).
7. Brode W., J. Am. Chem. Soc., 51, 1204 (1929).
8. Cotton F., Goodgame D., J. Am. Chem. Soc., 83, 4690 (1961).

9. Яцимирский К. Б., Малькова Т. В., в сб. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», Изд. «Химия», 1964, стр. 102.
10. Вайнштейн Э. Е., Антипова-Каратаева И. И., Ж. неорг. хим., 4, 783 (1959).
11. Specker H., Jackworth E., Hartkamp H., Z. anal. Chem., 159, 165 (1958).
12. Sommer L., Z. anal. Chem., 164, 299 (1958).
13. Миронов В. Е., Кульба Ф. Я., Трифонов О. И., Ж. неорг. хим., 8, 2113 (1963).
14. Миронов В. Е., Рутковский Ю. И., Ж. неорг. хим., 10, 1069 (1965).
15. Бабко А. К., Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН УССР, 1955.
16. Тананайко М. М., Укр. хим. ж., 24, 446 (1962).
17. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 169, 339 (1967).
18. Malat M., Suk V., Ryba O., Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 258 (1954).
19. Vodak Z., Leminger O., Coll. Czech. Comm., 19, 925 (1954).
20. Сердюк Л. С., Силич У. Ф., Ж. анал. хим., 17, 802 (1962).
21. Сердюк Л. С., Федорова Г. Н., Ж. неорг. хим., 4, 88 (1959).
22. Pillion E., Rogers M., Karlun A., Anal. Chem., 33, 1715 (1961).
23. Гибсон В., в сб. «Абсорбционная спектроскопия», Издательство, 1953, стр. 139.
24. Wood A., Analyst, 78, 54 (1953).
25. Mehlig Y., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 819 (1941).
26. Pinski U., Z. angew. Chem., 50, 115 (1937).
27. Мальцев В. Ф., Давыдов А. А., Зав. лаб., 13, 926 (1947).
28. Бабко А. К., Корсун М. М., Зав. лаб., 14, 160 (1948).
29. Адамович Л. П., Ж. анал. хим., 17, 825 (1962).
30. McDuffi B., Bondi W., Melnik L., Anal. Chem., 31, 1311 (1959).
31. Пономарев А. И., Шескольская А. Я., Ж. анал. хим., 14, 67 (1959).
32. Cheng K., Anal. Chem., 33, 783 (1960).
33. Tanaka N., Anal. chim. acta, 29, 193 (1963).
34. Ederson A., Anal. Chem., 35, 669 (1963).
35. Пришибил Р., Комплексонометрия, Госхимиздат, 1958.
36. Зульф Л. А., Зав. лаб., 25, 1438 (1959).
37. Zuman P., Zumanova R., Tetrahedron, 1, 289 (1957).
38. Leussing D. L., Am. Chem. Soc., 81, 4208 (1959).
39. Yagamura K., Veno K., Talanta, 10, 1041 (1963).
40. Oosting M., Rec. trav. chim., 79, 627 (1960).
41. Колодуб П. А., Зав. лаб., 9, 514 (1940).
42. Pribil R., Koronica M., Mikrochim. acta, 1962, 22.
43. Fritz I., Richard M., Anal. Chem., 30, 1380 (1958).
44. Зайковский Ф. В., Сидова Г. Ф., Ж. анал. хим., 16, 29 (1961).
45. Sill C., Wills C., Anal. Chem., 34, 954 (1962).
46. Lott P., Cheng K., Kwan B., Anal. Chem., 32, 1702 (1960).
47. Саввин С. В., Бацнев В. В., Зав. лаб., 26, 412 (1960).
48. Калинин И. И., Князева А. А., Изв. вузов, Химия и хим. техн., 3, 410 (1960).
49. Freedman M., Anal. Chem., 34, 865 (1963).
50. Korkisch Y., Osman M., Z. Anal. Chem., 171, 349 (1959).
51. Cheng K., Talanta, 5, 254 (1960).
52. Burton Y., Riley I., Mikrochim. acta, 1959, 526.
53. Бабко А. К., Ж. общ. хим., 16, 1549 (1946).
54. Алимарин И. П., Подвальная Р. Л., Ж. анал. хим., 1, 38 (1946).
55. Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С., Ж. анал. хим., 17, 825 (1962).
56. Пешкова В. М., Егоров А. Д., Зав. лаб., 4, 885 (1935).
57. Бланк А. Б., Сизоненко И. Т., Булгакова А. М., Ж. анал. хим., 18, 1046 (1963).
58. Marczenko Z., Krosienko M., Chobug L., Chem. analit. (Polska), 8, 375 (1963).

ГЛАВА 8

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ В ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

§ 1. Получение аналитических концентратов

В ряде случаев избирательность и чувствительность реакции являются недостаточными для анализа того или другого материала. Тогда необходимо отделять определяемый компонент от основного материала или от солей, которые накопились в ходе подготовки вещества к анализу. Отделение основного материала путем осаждения, как правило, нерационально, так как при этом неизбежен захват определяемой примеси в осадок. Иногда применяют экстракцию основного компонента, например при определении примесей в черных металлах экстрагируют железо в виде хлоридного комплекса. В некоторых случаях можно удалить основной материал путем дистилляции; так, для определения многих примесей в германии его удаляют в виде летучего хлорида.

Однако, как правило, определяемую примесь выделяют из раствора в виде твердой фазы (или экстракцией). При этом часто также трудно достичь полного отделения; если даже это возможно, то количество осадка настолько мало, что его не удастся отфильтровать. В таких случаях вводят дополнительный компонент, который не мешает дальнейшему анализу, но облегчает технически отделение микропримеси. Такой осадок, содержащий определяемый компонент и часть основного вещества или специально введенную добавку, называют *аналитическим концентратом*. Специально введенную добавку называют *коллектором*. Например, для определения примеси железа во многих реактивах предварительно получают аналитический концентрат железа, осаждая его с коллектором — гидроокисью алюминия. В некоторых случаях коллектором может служить осаждаемая часть основного материала [1, 2].

Наиболее важным (хотя и недостаточным) критерием при выборе коллектора является степень захвата в осадок определяемой примеси. Если коллектором служит некоторая часть основного компонента, то для оценки условий часто пользуются величиной коэффициента обогащения, т. е. выражают увеличение относительной доли определяемой примеси в концентрате по сравнению с исходным раствором. Степень захвата примеси коллектором, или ко-

эффицент обогащения, наиболее надежно устанавливают методом радиоактивных изотопов.

Несмотря на важность названного критерия для выбора коллектора и условий его применения, эта характеристика является недостаточной. Необходимо также учитывать последующие этапы работы, в частности операции окончательного переведения микропримеси в раствор, а также влияние коллектора на фотометрическое определение. В ряде работ указывается преимущество органических коллекторов; таким коллектором при осаждении оксихинолинатов металлов может быть избыток самого осадителя—оксихинолина. То же относится иногда к аналитическим концентратам, полученным путем экстракции. Однако несмотря на полное осаждение определяемой примеси с органическим коллектором, нередко наблюдаются значительные потери ее при последующей обработке. При выпаривании растворителя или при сжигании органического остатка минеральные компоненты остаются ничем не связанными механически; в результате определяемая микропримесь теряется в виде аэрозоля [3]. Следует иметь в виду также летучесть некоторых хелатов. Учитывая возможность потерь, иногда применяют «мокрое сжигание» выпариванием со смесью азотной и серной кислот, с хлорной кислотой, со смесью серной кислоты и перекиси водорода и др. При удалении органического растворителя часто рекомендуют выпаривать его под слоем серной кислоты или раствора ЭДТА, или щавелевой кислоты. С другой стороны, при мокром сжигании возможно загрязнение примесями реактивов или из стенок сосуда.

В общем для получения аналитических концентратов описаны следующие методы: а) соосаждение с коллектором, в том числе с органическим коллектором; б) экстракция, в том числе экстракция с твердыми при обычной температуре органическими растворителями; в) дистилляция, сублимация в вакууме и т. п.; г) ионообменная или молекулярная хроматография, в том числе способ тонущих частиц и др.; д) электролиз, а также анодное растворение анализируемого металла с одновременным электроосаждением основного металла на катоде; е) цементация, т. е. осаждение более благородных металлов на металлическом цинке или кадмии; ж) зонная плавка; з) магнитная сепарация.

§ 2. Осаждение с коллектором

Различают по крайней мере два вида процессов, на которых основано осаждение с коллектором: истинное соосаждение и совместное осаждение. Истинным соосаждением называется переход в твердую фазу компонента, который сам по себе в данных условиях не осаждается. Например, из сильноокислых растворов сурьма не осаждается сама по себе при малых ее концентрациях (при больших — осаждается неполностью сурьмяная кислота). Не осаждается также сурьма, если в такой раствор ввести, например, во-

локна фильтровальной бумаги или другой инертный носитель. Однако если в растворе образуется двуокись марганца (например, при добавлении перманганата и сульфата марганца), то даже очень малые количества сурьмы переходят в осадок, остатков сурьмы в растворе не удастся обнаружить даже методом радиоактивных изотопов.

Методы получения аналитических концентратов, основанные на истинном соосаждении, как правило, более чувствительны, дают более высокий коэффициент обогащения и обладают некоторыми другими преимуществами. Такие методы широко применяются в радиохимии и описаны в различных монографиях по этому вопросу, применение их в анализе и в фотометрии рассмотрено в ряде статей [4—10].

Наряду с истинным соосаждением для получения аналитических концентратов применяют также совместное осаждение, где коагектор играет роль инертного, механически связующего компонента, облегчающего технику работы, фильтрование и другие операции. Так, растворимость гидроокиси железа ничтожна. Исходя из величины произведения растворимости $ПР_{Fe(OH)_3} = 10^{-36}$, можно рассчитать, что, например, при pH 8 концентрация свободных ионов железа будет:

$$[Fe^{3+}] = \frac{ПР}{[OH^-]^3} = \frac{10^{-36}}{(10^{-6})^3} = 10^{-18} \text{ г-ион/л}$$

Правда, вследствие гидролиза, наряду с этим в растворе будет некоторое количество других форм, как $Fe(OH)^{2+}$ и др. По приближенным расчетам, их концентрация будет выражаться величиной порядка 10^{-12} г-ион/л. Очевидно, что даже этой величиной растворимости можно было бы пренебречь. Однако естественно, что миллиграммовые количества гидроокиси железа могут быть потеряны механически вследствие образования коллоидной взвеси или прилипания к стенкам сосуда и др. Чтобы избежать этих потерь, к раствору анализируемой соли прибавляют 0,01—0,03 г соли алюминия, свободной от примеси железа, и осаждают аммиаком гидроокись алюминия; осадок захватывает также все железо.

Вместо гидроокиси алюминия можно ввести в раствор измельченную фильтровальную бумагу. Осаждение железа аммиаком в этих условиях проходит удовлетворительно, при фильтровании все железо остается на фильтре. Однако при последующем растворении в соляной кислоте возникают затруднения, не имеющие существенного значения для других методов или для очистки препарата соли от железа, но важные для фотометрического анализа. При растворении в кислоте часть клетчатки разлагается с образованием соединений, связывающих в комплекс железо, в результате фотометрическое определение его с некоторыми реактивами будет неточным.

Несмотря на большое значение получения аналитических концентратов для фотометрического, а также для спектрального, полярографического и активационного анализа и др. природа процессов осаждения с коллектором недостаточно изучена. Наряду с механическим захватом определяемой примеси в ряде случаев происходит и химическое взаимодействие [5, 6], а также другие процессы истинного соосаждения.

В качестве коллекторов применяют неорганические вещества, смешанные системы (например, оксихинолилат алюминия [7]), а также органические коллекторы, в особенности основные красители, применяющиеся для получения аналитических концентратов металлов. Для этой цели металл переводится в ацидокомплекс типа $H_m[MeX_n]$, который образует со многими основными красителями малорастворимые соединения. Если необходимо, коллектором может быть соль того же красителя с анионом (X), применяемым для образования ацидокомплекса металла. Такие методы описаны для выделения микроколичеств олова, цинка, индия, молибдена и вольфрама [9], урана [3] и многих других. Вместо основного красителя рекомендуют также высокомолекулярные органические основания, например диантипирилметан [3, 10, 11] и др. Описаны также методы с применением «инертного коллектора», например фенолфталеина [12] или сочетания метилового фиолетового с таннином [13].

Для концентрирования ультрамикроколичеств тяжелых металлов предложено применять, например, соосаждение с помощью тионалида [14], а щелочноземельных элементов — родизонатом натрия [15].

§ 3. Экстракционно-фотометрические методы

Экстракционные методы широко применяются в аналитической химии [16—22], в частности при фотометрическом анализе для отделения мешающих компонентов. Основным преимуществом экстракции является малое взаимное влияние сходных элементов, в частности малое значение явлений соэкстракции. Кроме того, в благоприятных случаях экстракционное отделение выполняется значительно быстрее, чем отделение осаждением. Правда, в последнее время появился ряд работ, в которых отмечается замедленное течение некоторых экстракционных процессов [23—25].

Тем не менее экстракция является нередко одним из наиболее надежных методов отделения. Например, для определения примесей в чугунах и сталях экстрагируют основной компонент — железо в виде его хлоридного комплекса с помощью диэтилового эфира или других органических жидкостей. Экстракция различных элементов по разному зависит от концентрации соляной кислоты (рис. 44) и других факторов. Поэтому можно создать такие условия, при которых в основном будет извлекаться только тот или другой элемент. Большинство остальных элементов остается в водной фазе.

Таким образом, например железо, которое мешает определению почти всех металлов, может быть устранено и анализ на содержание различных микропримесей в чугунах и сталях существенно облегчается [26, 27].

Экстракция является одним из важных методов получения аналитических концентратов. Например, из 1 л раствора различных солей можно извлечь до 10^{-7} г кобальта или уранила экстракцией хлороформом их тройных комплексов: диантипирилметан — металл — роданид-ионы. Затем экстракт выпаривают, разлагают избыток органического реактива сухим или мокрым сожжением, после

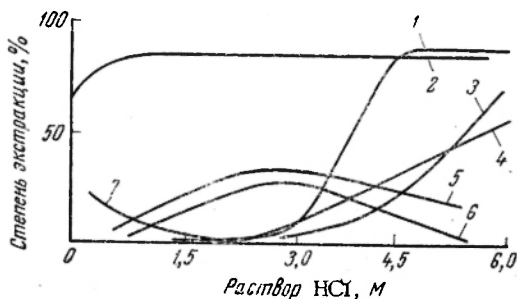


Рис. 44. Зависимость степени экстракции хлоридов диэтиловым эфиром от концентрации соляной кислоты:

1—Fe^{III}; 2—Au^{III}; 3—Sb^V; 4—As^{III}; 5—Sn^{IV}; 6—Sb^{III}; 7—Hg^I.

чего в остатке определяют колориметрическим или люминесцентным методом микроколичества металла [28].

Два названных выше направления применения экстракции часто, но не обязательно связаны с фотометрическим окончанием определения. После экстракционного отделения конечная стадия определения может быть выполнена, например, полярографическим, спектральным или другими методами. Вместе с тем имеется несколько групп методов, в которых связь экстракции с фотометрией значительно более тесная, поэтому их часто называют экстракционно-фотометрическими. Ниже рассматриваются наиболее важные группы экстракционно-фотометрических методов.

1. Переведение микрокомпонента в растворимое в воде окрашенное соединение, экстракция окрашенного комплекса и определение светопоглощения экстракта. Эта группа экстракционно-фотометрических методов характеризуется простотой, надежностью и быстрым выполнением анализа. В большинстве случаев, пользуясь известными в настоящее время данными о химии экстракционных процессов и фотометрических методов, можно применить названный прием для определения микропримесей в самых разнообразных материалах. Главные преимущества метода по сравнению с пря-

мым фотометрическим определением окрашенного комплекса в водной фазе проявляются в следующих случаях.

а) Экстракция дает возможность наиболее простым и надежным способом устранить влияние посторонних окрашенных компонентов. Наиболее простым методом определения железа в растворах никелевых электролитов или в солях кобальта и т. п. является экстракция роданидного комплекса железа диэтиловым эфиром или амиловым спиртом.

б) Экстракция часто устраняет влияние солевого эффекта, или диссоциирующее влияние воды, а также ряда других факторов, неблагоприятных для образования окрашенного комплекса. Если в некоторых условиях в водном растворе комплекс образуется только частично, то при экстракции равновесие в водной фазе нарушается и в экстракт можно перевести практически полностью весь определяемый элемент в виде окрашенного комплекса. Присутствие в водном растворе инертных электролитов, например хлорида натрия, увеличивает ионную силу раствора, уменьшает коэффициенты активности ионов, образующих комплексы, и таким образом увеличивает концентрационную константу диссоциации комплекса в водном растворе. Если же применять экстракционный метод, то присутствие инертных электролитов обычно уменьшает растворимость органической жидкости в воде (высаливание), что, в конечном счете, увеличивает коэффициент распределения. Таким образом, названный выше отрицательный эффект инертных электролитов компенсируется увеличением степени экстракции.

Типичным примером сдвига равновесия комплексообразования при экстракции может быть образование роданидного комплекса кобальта. Известно, что это соединение в водных растворах сильно диссоциировано; удовлетворительно (хотя и неполное) связывание кобальта в синий роданидный комплекс в водном растворе достигается только при очень высокой (около 4 н.) концентрации роданид-ионов. В связи с этим при определении кобальта без экстракции обычно в раствор вводят ацетон. Ацетон связывает воду, в том числе и находящуюся в координационной сфере кобальта, и таким образом облегчает введение роданид-ионов в координационную сферу, т. е. способствует образованию роданидного комплекса. Однако расход ацетона довольно велик — не менее равного объема по отношению к первоначальному объему водной фазы. Кроме того, при анализе горных пород в анализируемом растворе перед определением нередко накапливается столько посторонних солей, что при введении ацетона эти соли выпадают в осадок. Все эти трудности устраняются при экстракции роданидного комплекса, например амиловым спиртом или тяжелыми растворителями (хлороформ и др.); в последнем случае необходимо введение сложных аминов. Даже при небольшой концентрации роданид-ионов (около 1 н.) равновесие образования синего роданидного комплекса кобальта нарушается в благоприятную сторону вследствие экстракции. Уменьшается расход органической жидкости; посторонние соли остаются в водной фазе. Железо (III) связывают фторидом; при этом иногда образуется осадок «железного криолита» Na_3FeF_6 или $5\text{NaF} \cdot 2\text{FeF}_3$, однако осадок остается в водной фазе и не препятствует определению оптической плотности экстракта.

В качестве другого примера на рис. 45 приведен спектр [29] поглощения водного раствора роданида ниобия (кривая 1), спектр такого же раствора, содержащего 40% ацетона (кривая 2), и спектр хлороформного экстракта раствора тройного комплекса диантипирилметан (антипирин) — ниобий — роданид. Все исходные растворы содержат достаточную концентрацию кислоты (3 н.) и

избыток роданида (1 н.). Тем не менее в водном растворе степень связывания ниобия составляет приблизительно 33%. Если вместо части воды (при той же концентрации всех других компонентов) ввести 40% ацетона, тогда степень связывания ниобия достигает 100%. Такой же эффект получается, если в тот же раствор добавить органическое основание — диантипирилметан и экстрагировать хлороформом. Положение максимума спектра поглощения во всех случаях практически одно и то же; это указывает на одинаковое или близкое соотноше-

ние металл—роданид во всех случаях. Различие заключается главным образом в степени связывания ниобия в комплекс.

в) Экстракция дает возможность простым способом увеличить чувствительность определения, так как окрашенное соединение извлекается из большого объема водной фазы в малый объем органической жидкости. Таким образом, концентрация окрашенного комплекса, а следовательно и оптическая плотность раствора, увеличиваются, по сравнению с водной фазой, даже при большой степени связывания элемента в окрашенный комплекс в воде.

г) Экстракция окрашенных комплексов, растворимых в воде, создает иногда новую возможность анализа сложных смесей путем соответствующего подбора растворителей. Если некоторый реактив образует окрашенные соединения с несколькими элемен-

тами в приблизительно одинаковых условиях, тогда можно подобрать органический растворитель, извлекающий только одно соединение*.

Хорошо известным и проверенным примером такого экстракционно-фотометрического метода является анализ смеси фосфата, силиката и арсената. Все три компонента переводятся в соответствующие гетерополикомплексы с помощью молибдата. Затем смесь трех окрашенных гетерополикислот обрабатывается смесью бутанола с хлороформом; при этом извлекается только фосфорномолибденовая кислота. Далее водный раствор обрабатывается смесью бутанола и этилацетата; эта смесь извлекает кремнемолибденовую и мышьяковомолибденовую кислоты. Если к полученному экстракту прибавить хлороформ, то кремнемолибденовая кислота

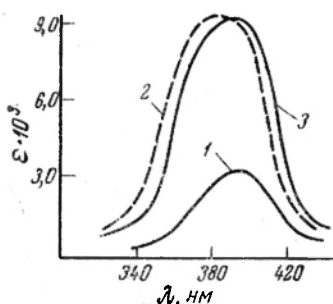


Рис. 45. Спектры поглощения роданида ниобия в водном растворе при избытке роданида (1), того же раствора при содержании 40% ацетона (2) и хлороформного экстракта тройного комплекса диантипирилметан — ниобий — роданид-ионы (3).

* Подобные методы предлагались и для разделения малорастворимых окрашенных соединений, например для отделения хлороформом экстрагирующихся оксихинолинов от оксихинолина магния, который нерастворим ни в воде, ни в хлороформе. Однако подобные методы вряд ли перспективны, так как остающийся в водной фазе осадок обычно флотируется, т.е. прилипает к поверхности раздела водной и неводной фазы, задерживает разделение фаз и т.п.

переходит в водную фазу. Таким образом смесь трех компонентов можно разделить и далее определить фотометрически [30].

II. Другая важная группа экстракционно-фотометрических методов связана с применением нерастворимых в воде окрашенных соединений. Применение их в виде водной коллоидной взвеси часто связано со значительной потерей интенсивности окраски. Кроме того, окраска зависит от величины коллоидных частиц. Применение различных стабилизаторов несколько исправляет положение, но далеко не полно. Наиболее целесообразно при работе с нерастворимыми в воде окрашенными соединениями применять экстракцию.

Известным примером этой группы методов является определение многих тяжелых металлов дифенилтиокарбазоном (дитизон). Как реактив, так и его комплексы с металлами практически нерастворимы в воде, но растворимы во многих органических растворителях.

К этой же группе принадлежат многие другие реакции металлов с органическими реактивами, если при этом образуются незаряженные внутрикомплексные соединения. Поскольку эти комплексы металлов, как и большая часть свободных реактивов, нерастворимы в воде, они находятся в экстракте, но на ход реакции влияют условия в водной фазе: pH, а также присутствие различных комплексообразующих (маскирующих) реактивов и т. п.

Несколько особое место в этой же группе реакций занимают методы, основанные на образовании так называемых окрашенных ионных ассоциатов. Ионными ассоциатами называют соединения, состоящие из катиона основного красителя и аниона, представляющего собой ацидокомплекс металла, а иногда — анион кислородного соединения высоковалентного металла (например, перренат). Схема определения заключается в следующем. Сначала определяемый элемент переводят в анионный комплекс или в комплексную кислоту, например HBF_4 , HSbCl_6 , HTaF_6 . Затем прибавляют основной краситель, например роданин, метиловый синий и т. п. В ряде случаев при этом образуются малорастворимые ионные ассоциаты. Растворимость существенно зависит от выбора красителя; многие свойства соединения зависят не только от заряда и радиуса катиона красителя, но и от его строения. Это указывает на недостаточность представления об ионных ассоциатах. Однако так или иначе краситель здесь не реагирует непосредственно с металлом, поэтому хромофорная система красителя не изменяется. Таким образом, окраска образующихся соединений остается той же, что и окраска реактива. Небольшие изменения обусловлены лишь образованием осадка, так как в виде твердой фазы многие соединения имеют другую окраску, чем в растворе (например, иодид свинца и другие соединения). На фоне избытка красителя изменение цвета трудно измерить, поэтому некоторые из названных реакций долго применялись только в качественном анализе. Положение изменяется, если применить экстракцию. Необходимо лишь иметь в

виду особые требования к растворителю в этом случае. Обычно органическая жидкость, хорошо растворяющая продукт реакции, как правило, также хорошо растворяет и реактив, т. е. галондную соль красителя. Если необходимо просто извлечь из водной фазы, например, тантал в виде соединения его фторидного комплекса с основным красителем, то амиловый спирт является хорошим растворителем. Однако он экстрагирует также избыток красителя, поэтому фотометрическое определение оказывается невозможным. Для фотометрического определения необходимо брать «плохой» экстрагент, который практически вовсе не извлекает свободного красителя, но достаточно экстрагирует комплексное соединение (краситель — металл — лиганд). Для названных выше групп соединений успешно применяется бензол или толуол.

III. В описанных выше методах применялся один реактив, на который возлагалась как задача связать металл в комплекс с известной полнотой и избирательностью, так и задача образовать с металлом по возможности интенсивно окрашенное соединение. Вполне естественна схема определения, при которой эти две функции разделены между двумя реактивами. С помощью одного реактива по возможности полностью и специфически экстрагируют данный элемент, а с помощью другого непосредственно в экстракте переводят металл в интенсивно окрашенное соединение. Например, ниобий отделяется от тантала экстракцией метилизобутилкетонем из виннокисло-сернокислого раствора, причем образуется бесцветный экстракт. Для фотометрического определения к экстракту прибавляют спиртовой раствор фенилфлуорона, который образует в этих условиях окрашенный комплекс с ниобием [31]. Аналогично предложено [32] экстрагировать ацидокомплексы титана добавкой аминов; к бесцветному экстракту прибавляют тот или другой металлохромный индикатор и далее определяют фотометрически комплекс титана.

§ 4. Хроматография на бумаге

Для разделения элементов в аналитической химии, в частности при фотометрическом анализе, применяются различные хроматографические методы. Из них более прямое отношение к фотометрическому анализу имеет хроматографическое разделение на бумаге. Этот метод широко применяется, например, для анализа смеси редкоземельных элементов, причем после разделения выполняется проявление и фотометрическое определение. Для последней цели обычно применяют групповой реактив (см. гл. 6, § 10). Еще большее значение для анализа сложных смесей органических веществ имеет хроматография на бумаге. Этим методом обычно выполняется анализ смеси аминокислот.

Принцип разделения в бумажной хроматографии ясен из следующего примера.

На полоску плотной, высокого качества фильтровальной бумаги наносят микрокаплю испытуемого раствора. После высыхания капли полоску бумаги подвешивают в высоком цилиндре таким образом, чтобы анализируемая микрокапля находилась внизу, на дно цилиндра наливают специально подобранный растворитель. Особенно важно применение растворителей, не смешивающихся с водой. Кроме того, растворитель иногда содержит также комплексант, например соляную или роданистоводородную кислоту. Цилиндр сверху плотно закрывают пробкой для того, чтобы пространство в цилиндре было насыщено парами растворителя; при этом устраняется испарение растворителя во время его подъема по бумаге; таким образом, состав смешанного растворителя не изменяется. Конец полоски фильтровальной бумаги должен быть погружен в растворитель, однако при этом место, где нанесена проба, должно оставаться выше, чем верхний уровень растворителя.

Вследствие капиллярных сил растворитель начинает подниматься вверх по полоске бумаги. Когда фронт растворителя проходит через место, где находится анализируемая смесь, начинается разделение компонентов. Одни компоненты, которые лучше растворимы во взятом растворителе и в то же время слабо адсорбируются бумагой, поднимаются почти вслед за фронтом растворителя. Другие компоненты отстают от фронта растворителя, так как они менее растворимы во взятом растворителе и в то же время сильнее адсорбируются бумагой или лучше растворимы в воде, адсорбированной на поверхности бумаги.

Для таких компонентов в каждый данный момент имеет место определенное *распределение* (отсюда и название метода) между движущимся вверх слоем растворителя и подслоем бумаги.

Через несколько часов, когда растворитель поднимается на достаточную высоту, первоначально взятая микрокапля пробы смеси компонентов оказывается разделенной на отдельные пятна компонентов. Одни компоненты находятся близко к верхнему фронту растворителя, другие находятся ниже; некоторые компоненты могут вообще остаться на месте нанесения капли анализируемой пробы.

При постоянных условиях хроматографирования наблюдается очень важная зависимость между высотой подъема данного компонента и высотой подъема фронта растворителя: отношение этих величин остается постоянным для определенных условий. Это отношение имеет в хроматографии специальное обозначение: R_f , от названия «rate fraction» — скорость фракции.

Таким образом, если даже отдельные компоненты смеси не окрашены или вообще неразличимы между собой, можно по величине R_f определить места тех или других компонентов на хроматограмме.

Обычно значения R_f устанавливают для данных условий предварительными опытами с чистыми компонентами. После окончания опыта, когда растворитель поднимается на достаточную высоту и таким образом будет достигнута наибольшая эффективность разделения, хроматограмму обычно проявляют. Для этого, с помощью пульверизатора, на бумажную полоску наносится реактив, образующий окрашенные соединения с компонентами разделяемой смеси. Часто разделяют смеси близких по свойствам компонентов, поэтому качественный эффект проявления одинаков для различных компонентов, т. е. образуются пятна одинакового или очень близкого цвета. Поэтому важным качественным признаком является местоположение того или другого пятна по отношению к фронту растворителя.

Для количественного анализа, после окончания разделения, применяют различные приемы. Иногда после проявления разрезают полоску на отдельные кусочки, соответственно пятнам компонентов, далее переводят компоненты в раствор и определяют фотометрическим или другим методом. Во многих случаях разработаны условия получения пятен строго правильной формы; в этом случае количественное определение возможно непосредственно на хроматограмме. Для этой цели хроматограмму проявляют достаточным избытком реактива так, чтобы определяе-

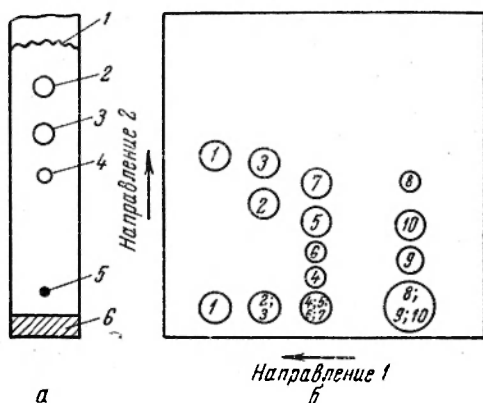


Рис. 46. Хроматограммы на бумаге:

а — одномерная, разделение металлов: 1 — фронт растворителя; 2 — неодим; 3 — празеодим; 4 — лантан; 5 — место нанесения анализируемого раствора; 6 — место погружения бумаги в органический растворитель; б — двухмерная хроматограмма разделения смеси аминокислот: 1 — фенилаланин; 2 — диоксифенилаланин; 3 — метионин; 4 — аспарагиновая кислота; 5 — глицин; 6 — метил; 7 — треонин; 8 — гистидин; 9 — лизин; 10 — аргинин.

мый компонент полностью перевести в окрашенное соединение. Далее измеряют диаметр пятна, а также коэффициент отражения света определенной длины волны. Последнее достигается с помощью различных приборов, например обычного фотометра Пульфриха.

Для разделения сложных смесей иногда трудно подобрать общий дифференциальный растворитель или условия разделения. В этом случае применяют «двухмерную» хроматографию. Анализируемую смесь наносят в углу квадратного листа бумаги. Применяя описанную выше технику, получают на одной из

боковых сторон несколько пятен, каждое из которых, однако, может содержать несколько компонентов. Затем бумагу просушивают и опускают в другой растворитель, так, чтобы боковая сторона с пятнами оказалась теперь внизу. Тогда на площади бумаги каждое из сложных пятен снова может быть разделено.

Примеры обычной и двухмерной хроматограммы показаны на рис. 46. Кроме описанного метода хроматографии на бумаге, применяется также ряд других методик, близких к описанному по приемам работы и по возможности разделения. Так, известно много методов *осадочной хроматографии* [33]. Здесь «носителем» является бумага, силикагель и другие сорбенты, пролитанные дифференцирующим осадителем, например оксихинолином.

В последнее время выполняется много работ по *тонкослойной хроматографии* [34]. Носителем здесь является тонкий слой сор-

бента, например окиси алюминия или силикагеля, распределенного и слегка закрепленного (гипсом) на стеклянной пластинке. Принцип работы и возможность метода ближе к молекулярной хроматографии, но анализ выполняется быстрее, возможно применение способа двухмерных хроматограмм.

§ 5. Адсорбционная (молекулярная) хроматография

Для разделения смесей молекулярных соединений большое значение имеет адсорбционная хроматография на колонках с окисью алюминия. Этот метод вообще является родоначальником всех методов хроматографического анализа. Он был предложен русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. для разделения различных окрашенных растительных пигментов — отсюда и название метода. Метод нередко является основным для аналитического и препаративного разделения сложных смесей. Особенно велико его значение для анализа растительных пигментов, витаминов, антибиотиков, аминокислот, жиров и многих других сложных систем. Метод применяется также для определения чистоты и для очистки металлохромных индикаторов, применяемых в фотометрическом анализе.

Наиболее часто метод адсорбционной хроматографии применяется в следующем виде. В стеклянную трубку с узким концом помещается немного ваты, затем слой окиси алюминия общей высотой 5—25 см. В верхнюю часть колонки вносят небольшое количество анализируемой смеси. Вследствие высокой адсорбционной способности окиси алюминия сначала в верхнем слое колонки поглощаются все компоненты. Затем колонку наполняют водой или другим растворителем, который начинает медленно проходить через слой окиси алюминия. В этих условиях отдельные компоненты смеси продвигаются вниз неравномерно. Сначала из верхнего слоя вымывается тот из компонентов, который адсорбируется слабее других. Позже таким образом начинает отделяться второй компонент и т. д. По мере промывания растворителем эти полосы постепенно продвигаются вниз, причем увеличивается расстояние между ними. В дальнейшем наименее адсорбирующийся компонент подходит к концу колонки и начинает переходить в фильтрат. Эту часть можно собрать отдельно и далее анализировать как раствор индивидуального соединения. При дальнейшем пропускании рас-

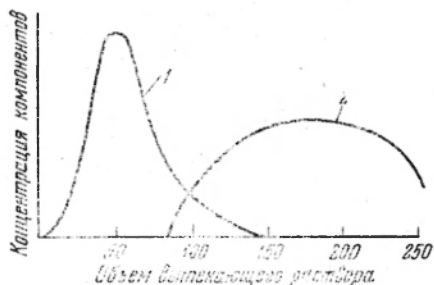


Рис. 47. Выходная кривая хроматографии:

1 — иттрия; 2 — церия.

творителя подобным же образом вымывается второй компонент и т. д. Для определения отдельных компонентов часто пользуются фотометрическими методами. На основании полученных тех или иных данных составляют «выходную кривую». Последняя показывает (рис. 47) изменение концентрации компонентов или какого-либо линейного свойства системы в зависимости от общего объема фильтрата. При хорошо подобранной высоте колонки и промывной жидкости (элюенте) выходная кривая имеет вид хорошо разделенных зубцов.

Иногда такая схема разделения оказывается неудобной, так как получаются весьма разбавленные растворы отдельных компонентов. В этом случае, после достижения необходимой степени разделения внутри колонки, всю колонку выталкивают из трубки, разрезают на части (иногда — после проявления) и далее извлекают отдельные компоненты более активными растворителями. В других случаях начинают разделение одним растворителем, но затем для вымывания сильно адсорбируемых компонентов применяют другие растворители или химически активные элюенты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа веществ высокой чистоты, под редакцией И. П. Алимари-на, Изд. «Наука», 1965 г.
2. Методы концентрирования веществ в аналитической химии, Труды Комиссии по аналитической химии, т. 15, Изд. «Наука», 1965.
3. Бабко А. К., Данилова В. И., Ж. анал. хим., 18, 1036 (1963).
4. Брудзь В. Г., в сб. «Вещества высокой чистоты и реактивы», вып. 23. Госхимиздат, 1959, стр. 177.
5. Руднев Н. А., Джумаев Р. М., Ж. анал. хим., 19, 433 (1964).
6. Hogen S., Mikrochem., 20, 180 (1936).
7. Pickett E., Hankins B., Anal. Chem., 30, 47 (1958).
8. Бабко А. К., Штокало М. И., Зав. лаб., 21, 767 (1955).
9. Кузнецов В. И., В сб. «Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии», Изд. АН СССР, 1955, стр. 301.
10. Кузнецов В. И., Акимова Т. Г., Ж. анал. хим., 13, 79 (1958).
11. Креймер С. Е., Тужилина Н. В., Головинна Р. В., Тяблина Р. А., Зав. лаб., 24, 262 (1958).
12. Кузнецов В. И., Горшков В. В., Радиохимия, 1, 93 (1963).
13. Кузнецов В. И., Логнинова Л. Г., Мясоедова Г. В., Ж. анал. хим., 13, 453 (1958).
14. Loi M., Weiss H., Anal. Chem., 34, 1012 (1962).
15. Weiss H., Loi M., Gillespie A., Anal. chim. acta, 25, 550 (1961).
16. Моррисон Дж., Фрейзер Г., Экстракция в аналитической химии, Госхимиздат, 1960.
17. Фомин В. В., Химия экстракционных процессов, Атомиздат, 1960.
18. Даймонд Р., Так Д., Экстракция неорганических соединений, Госатомиздат, 1962.
19. Сборник «Экстракция в аналитической химии и радиохимии», Издательство, 1961.
20. Золотов Ю. А., Экстракция внутрикомплексных соединений, Изд. «Наука», 1968.
21. Стары И., Экстракция хелатов, Изд. «Мир», 1966.
22. Алимарин И. П., Золотов Ю. А., Ж. анал. хим., 17, 263 (1962).
23. Золотов Ю. А., Алимарин И. П., Годня В. А., Ж. анал. хим., 19, 28 (1964).

24. McClellin B., Freiser H., Anal. Chem., **36**, 2262 (1964).
25. Sedivec V., Fleck Y., Coll. Czech. Chem. Comm., **29**, 1310 (1964).
26. Rothe I., Stahl u. Eisen, **12**, 1052 (1962).
27. Ledebur A., Stahl u. Eisen, **13**, 333 (1963).
28. Бабко А. К., Данилова В. Н., Зав. лаб., **30**, 1198 (1964).
29. Бабко А. К., Тананайко М. М., Ж. неорг. хим., **11**, 548 (1966).
30. Алексеев Р. И., Зав. лаб., **11**, 122 (1945).
31. Senise P., Sont Agostino L., Anal. chim. acta, **22**, 3, 296 (1959).
32. Cerrai E., Testo C., Anal. chim. acta, **26**, 204 (1963).
33. Ольшанова К. М., Копылова В. Д., Морозова Н. М., Осадочная хроматография, АН СССР, 1963.
34. Ахрем А. А., Кузнецова А. И., Тонкослойная хроматография, Изд. АН СССР, 1964.

Методы измерения оптической плотности растворов

ГЛАВА 9

ВИЗУАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ОКРАСКИ

§ 1. Общая характеристика методов измерения интенсивности поглощения света

Основной закон, связывающий оптическую плотность раствора с его концентрацией, закон Бугера — Ламберта — Бэра (см. гл. 2, §1 и 2) выражается уравнением:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon C b \quad (1)$$

Переменными величинами в этом уравнении являются оптическая плотность (D), концентрация поглощающего свет компонента (C) и толщина слоя (b).

В основе любого метода измерения оптической плотности раствора лежит определение ослабления интенсивности светового потока (лучше — при определенной длине волны) после прохождения через испытуемый раствор. Для этого обычно сравнивают два световых потока: один, проходящий через испытуемый раствор, а другой, проходящий через определенный стандартный раствор или, по крайней мере, через растворитель. Сравнение можно проводить визуальными методами или посредством фотоэлектрических приборов. В случае первого метода можно лишь твердо констатировать наличие сходства или разницы в окраске, но оценить количественно степень различия ее невозможно. Поэтому при всех визуальных методах интенсивность и цвет обоих световых потоков в момент измерения должны быть одинаковыми. В соответствии с уравнением (1) этого можно достичь тремя путями.

Изменение концентрации растворов. Для этой цели применяются следующие способы: метод стандартной серии (метод шкалы), метод разбавления и колориметрического титрования. В первом случае готовят серию стандартных растворов с известным содержанием определяемого компонента и сравнивают испытуемый раствор с этой цветной шкалой. При методе разбавления готовят

только два раствора — испытуемый и стандартный. Затем более интенсивно окрашенный раствор разбавляют до тех пор, пока не сравняется окраска обоих растворов. По методу колориметрического титрования испытуемый раствор сравнивают с другим раствором, в который постепенно прибавляют определяемый компонент до получения одинаковой окраски. Если в изучаемых растворах имеется два окрашенных компонента, применяют особые приемы, связанные с использованием компаратора, а также светофильтров.

Изменение толщины слоя. Согласно уравнению (1) с изменением толщины слоя будет изменяться и оптическая плотность. Для изменения толщины слоя в колориметрах применяют различные системы. В наиболее распространенных колориметрах толщину слоя изменяют путем погружения в окрашенный раствор бесцветного стеклянного цилиндра (колориметр Дюбоска). После прохождения через испытуемый и стандартный растворы световые потоки попадают в поле зрения окуляра, где и наблюдается уравнивание интенсивности окраски.

Изменение интенсивности светового потока. Два световых потока можно уравнивать в том случае, если более интенсивный ослабить при помощи измерительной диафрагмы. Зная отношение отверстий соответствующих диафрагм, можно рассчитать отношение интенсивностей окраски двух растворов и таким образом определить концентрацию. Пользуясь хорошими светофильтрами, можно установить количественно оптическую плотность и обойтись без применения стандартного раствора при каждом отдельном определении. Этот метод лежит в основе применения фотометра Пульфриха (ФМ).

Значительно шире применяются фотометрические методы. Из уравнения (1) очевидно, что концентрацию (C) поглощающего свет компонента можно рассчитать, если непосредственно измерить оптическую плотность раствора (D), т. е. относительное уменьшение интенсивности светового потока.

Для этого можно применять приборы (фотоэлементы), в которых энергия световых колебаний превращается в электрический ток. Метод прямого измерения силы тока, возбужденного светом, в настоящее время почти не применяется. При изучении свойств фотоэлементов выяснилось, что они имеют ряд недостатков, вследствие которых отклонение гальванометра не прямо пропорционально интенсивности светового потока, падающего на фотоэлемент. Поэтому в фотоэлектрической фотометрии часто пользуются различными методами уравнивания интенсивности двух световых потоков, применяя иногда некоторые из описанных выше методов — метод диафрагм, колориметрического титрования и др.

Противопоставление визуальных и фотоэлектрических методов колориметрии или выделение последних в совершенно особую группу не имеет оснований, так как измерение интенсивности поглощения света является только частью колориметрического определения. Все химические методы, разработанные для визуальной колоримет-

рии, можно обычно применить и при использовании фотоэлементов (и обратно).

Фотоэлектрические методы в общем удобнее при большом количестве однотипных анализов, так как менее связаны с условиями освещения лаборатории.

В некоторых случаях, например когда реактив имеет собственную окраску, визуальные методы дают большую точность. В случае применения таких реактивов изменение концентрации определяемого иона создает другие оттенки цвета раствора, тогда как общее изменение поглощения света невелико. Поэтому фотоэлемент может показывать слабое изменение интенсивности светового потока, между тем как глазом можно зафиксировать небольшую разницу в цвете (сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$).

Фотоэлементы применяются в приборах двух типов — в фотоэлектроколориметрах (ФЭК) и в спектрофотометрах (СФ). В ФЭК обычно применяют светофильтры, позволяющие измерять оптическую плотность главным образом в некотором участке спектра. В СФ применяют разложение света призмой или дифракционной решеткой. Это дает возможность измерять поглощение света в более узком участке спектра, полностью устраняя поглощение других частей спектра.

§ 2. Метод стандартных серий (метод шкалы)

Предварительно готовят набор из 10—15 пробирок равного диаметра и одинакового цвета стекла. Затем в эту серию пробирок наливают различные, постепенно возрастающие количества стандартного раствора определяемого компонента и разбавляют до одинакового объема. Далее во все пробирки прибавляют одинаковые количества реактивов и проводят все операции, необходимые для перевода определяемого компонента в окрашенное соединение.

Иногда приготовление окрашенных стандартных растворов требует ряда длительных операций (например, выпаривание, кипячение и др.), которые неудобно проводить в пробирках. В этом случае в соответствии с методикой готовят окрашенные растворы отдельно, переносят их в мерные колбы, разбавляют до определенного объема и затем аликвотные части растворов переносят в пробирки стандартной серии. Пробирки со стандартными окрашенными растворами хорошо закрывают (или даже запаивают). Анализируемый раствор обрабатывают по той же методике и переносят в подобную же пробирку. Последнюю сравнивают с отдельными пробирками стандартной серии, выбирая такую, окраска которой наиболее близка к испытуемому раствору. В случае сомнений в правильности сравнения окраски часто применяют следующий прием. Из штатива вынимают две пробирки, имеющие окраски, близкие к испытуемому раствору. Далее берут пробирки с испытуемым раствором. Закрывая рукой номера пробирок, несколько раз переме-

щают их и затем располагают в соответствии с постепенно изменяющейся окраской. Посмотрев теперь на номера пробирок, проверяют правильность прежнего определения.

Лучше всего сравнивать окраски в светлой комнате с рассеянным светом, поставив пробирки на лист белой бумаги.

Восприятие различных впечатлений нашими органами чувств зависит от величины относительного изменения факторов, вызывающих восприятие. Поэтому правильнее применять растворы, концентрация которых изменяется в геометрической прогрессии, т. е. так, чтобы соседние растворы отличались в 1,2—1,5 раза.

Если окрашен также сам реактив, то образование комплекса с определяемым ионом приводит только к изменению окраски. В таких случаях концентрации в стандартной серии можно изменять в арифметической прогрессии.

Главной областью применения метода стандартных серий является выполнение массовых однотипных анализов. Нецелесообразно, очевидно, готовить серию стандартных растворов для единичных анализов.

В некоторых других методах (колориметрическое титрование, метод разбавления) стандартный окрашенный раствор необходимо готовить при каждом определении; это вызывает излишнюю затрату времени, если в лаборатории выполняется много определений одного и того же компонента. Метод стандартных серий имеет еще одно преимущество по сравнению с методом колориметрического титрования. В первом случае можно применять окрашенные соединения, которые образуются довольно медленно, например фосфоромолибденовая синь.

Метод стандартных серий чрезвычайно прост в отношении аппаратуры и методики, в частности не требует применения бюреток и специальных измерительных приборов. Поэтому данный метод применяют для контроля производства в цехах, в полевых условиях и т. п.

Главным недостатком описанного метода является непостоянство окраски многих соединений во времени. Иногда это связано с разложением реактива; например, при колориметрическом определении титана при помощи перекиси водорода последняя постепенно разлагается и окраска растворов слабеет. В таких случаях ко всем стандартным растворам время от времени прибавляют новые порции реактива. Однако часто при стоянии растворов происходят более глубокие изменения, например обесцвечивание органических красителей под влиянием света, реакции окисления — восстановления между реактивом и определяемым веществом и другие побочные процессы.

Поэтому иногда вместо стандартных растворов данного соединения применяют светофильтры или растворы других соединений, идентичных по окраске, но устойчивых во времени. Например, вместо растворов цветных индикаторов — органических красителей, «выцветающих» на свету, применяют смеси растворов хлорида же-

леза (III) и нитрата кобальта; при помощи таких растворов можно получить ряд смесей с различным соотношением желтого и красного оттенков. Вместо раствора кремнемолибденовой кислоты, недостаточно устойчивого во времени, применяется раствор хромата калия. Для колориметрического определения фосфора путем восстановления фосфорномолибденовой кислоты используют эталоны из смеси растворов нитратов меди, кобальта и железа [1].

§ 3. Методы разбавления

Пробирки с испытуемым и стандартным раствором помещают в специальный штатив с вырезанными в нижней части сквозными отверстиями (рис. 48). Верхний уровень жидкости в обеих пробирках должен быть выше отверстий. В пробирку с более интенсивно окрашенным раствором прибавляют воду, перемешивают и снова сравнивают окраски.

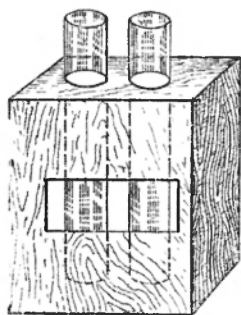


Рис. 48. Пробирки и штатив для сравнения интенсивности окраски растворов.

Когда окраска обеих пробирок (при наблюдении сбоку через отверстия штатива) будет одинаковой, измеряют объем или высоту слоя в пробирках и проводят вычисление.

При большой разнице в концентрациях метод разбавления недостаточно точен и применяться уверенно не может. Это объясняется, с одной стороны, тем, что глаз легче воспринимает усиление окраски, а с другой — получающимися при сильном разбавлении заметными ошибками вследствие диссоциации окрашенного соединения.

§ 4. Колориметрическое титрование (дублирование)

В штатив (рис. 49) помещают две одинаковые пронумерованные пробирки диаметром 2—2,5 см и высотой 25—30 см. Чтобы проверить равенство диаметров пробирок, наливают в них одинаковое количество воды (например, по 50 мл) и сравнивают высоту слоев жидкости. В пробирки вставляют мешалки с отогнутыми в сторону верхними концами. Штатив с пробирками ставят на лист бумаги. В одну пробирку наливают испытуемый раствор и обрабатывают реактивом, необходимым для перевода определяемого компонента в окрашенное соединение. В случае необходимости обработку реактивом ведут отдельно и в пробирку помещают уже окрашенный раствор.

Во вторую пробирку помещают такое же количество реактива и (по возможности) те же посторонние вещества (соли, кислоты и т. д.), которые находятся в испытуемом растворе. Разбавляют

жидкости в обеих пробирках до одинакового объема. Затем во вторую пробирку при перемешивании прибавляют из микробюретки стандартный раствор определяемого компонента до одинаковой окраски обеих пробирок. Если приходится прибавлять значительное количество стандартного раствора и объем раствора во второй пробирке заметно увеличивается, тогда соответственно разбавляют испытуемый раствор.

Если при достижении приблизительно одинаковых окрасок трудно оценить их интенсивности, то убирают мешалки, вынимают из штатива обе пробирки, закрывают рукой номера пробирок и несколько раз меняют их положение. После сравнения окрасок определяют, нужно ли еще прибавлять стандартный раствор. При слабых интенсивностях окрасок сравнение ведут, наблюдая сверху.

В некоторых случаях применение колориметрического титрования требует особых приемов. Например, при образовании нерастворимых окрашенных соединений, когда приходится сравнивать окраски коллоидных растворов. Интенсивность окраски и цвет раствора зависят тогда в известной степени от величины зерен. Последняя может изменяться при прочих равных условиях в связи с различным порядком сливания компонентов реакции. В частности, при определении алюминия посредством ализарина, при определении никеля в виде взвешенного осадка диметилглиоксимата никеля и т. п. иногда наблюдаются вследствие указанной причины различные оттенки стандартного и испытуемого растворов. В этих случаях первое определение считают приближенным, после чего проводят второе определение следующим образом. В одну пробирку наливают испытуемый раствор и реактив, а во вторую прежде всего вливают такое количество стандартного раствора, которое было затрачено при первом (приближенном) определении. Далее прибавляют во вторую пробирку такое же количество посторонних электролитов, которое имеется в испытуемом растворе, разбавляют стандартный раствор до такого же объема, как испытуемый раствор, и только после этого прибавляют реактив. Сравнивают окраски и, если они оказываются различными, прибавляют из бюретки стандартный раствор к той из пробирок, которая окрашена слабее. Если слабее была окрашена пробирка с испытуемым раствором, тогда из количества стандартного раствора, взятого вначале во вторую пробирку, вычитают количество стандартного раствора, затраченного на дополнительное уравнивание окрасок.

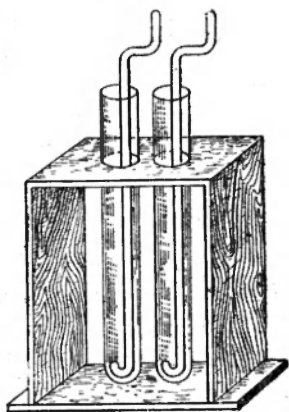


Рис. 49. Пробирки с мешалками и штатив для колориметрического титрования.

Применение колориметрического титрования встречает серьезные затруднения, если реакция переведения определяемого иона в окрашенное соединение идет медленно или требует ряда предварительных операций (кипячение, специальный порядок сливания реактивов и т. д.).

В этих случаях колориметрическое титрование можно применять только при условии, если в качестве стандарта использовать не раствор определяемого иона, а готовый окрашенный продукт реакции или подходящий имитирующий раствор. Так, при определении марганца в виде перманганата нельзя применять для приготовления стандарта раствор соли марганца (II), так как для его окисления требуется некоторое время и нагревание в присутствии катализатора. Поэтому в качестве стандарта применяется раствор перманганата калия.

Метод колориметрического титрования дает в общем достаточно точные результаты; при оптимальной интенсивности окраски среднее отклонение составляет обычно не более 5%. По точности этот метод не уступает методу стандартных серий, а иногда и определению при помощи колориметра, так как оптическая система последнего более сложна и некоторые недостатки ее или повреждения сильно затрудняют определение.

В отличие от методов, связанных с применением колориметра, колориметрическое титрование можно применять для растворов тех веществ, которые не подчиняются закону Бэра, а также в случае окрашенных реактивов. Если имеется возможность приготовить устойчивый стандартный раствор, содержащий окрашенный продукт реакции (а не самый определяемый ион), то колориметрическое титрование можно применять даже при наличии в испытуемом растворе других окрашенных компонентов. Для этого в обе пробирки наливают испытуемый раствор, затем в одну пробирку вводят реактив, а в другую (не вводя в нее реактива) прибавляют из микробюретки стандартный окрашенный раствор до одинаковой окраски.

§ 5. Применение колориметра

Для измерения интенсивности окраски в колориметре (рис. 50) испытуемый и стандартный растворы помещают обычно в цилиндры с плоским и ровным дном, причем окраску раствора наблюдают сверху*. Под цилиндром 2 находится осветитель 3, представляющий собой чаще всего зеркало или белое матовое стекло, установленное под углом около 45° . Горизонтальный поток света попадает на зеркало, отражается от него, проходит через слой окрашенного

* Исключением в этом отношении являются клиновые колориметры, где растворы помещают в кюветы, имеющие форму призм, из которых одна призма клиновидная. Окраски сравнивают сбоку через плоские боковые стенки.

раствора и попадает в оптическую систему. Наличие в приборах кювет, а также того или другого механизма для изменений толщины слоя, требует помещения кювет на некотором расстоянии друг от друга. Между тем сравнение окраски более надежно, если сравнивать два световых потока, находящихся рядом друг с другом и имеющих общую границу.

Оптическая система колориметра сводит два световых потока, прошедших через растворы на некотором расстоянии, в две рядом идущие полосы с общей границей. При этом в поле зрения окуляра наблюдается обычно круг, разделенный по диаметру на две половины, одна из которых соответствует потоку света, прошедшему

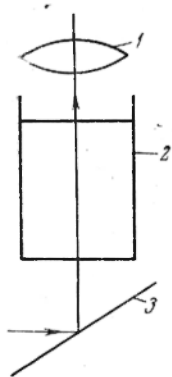


Рис. 50. Схема колориметра:

1 — окуляр; 2 — цилиндр;
3 — осветитель (зеркало).

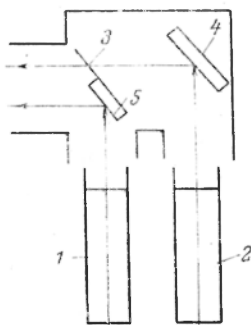


Рис. 51. Схема расположения зеркал в простейшем колориметре:

1, 2 — цилиндры; 3, 4 — зеркала; 5 — зеркальный слой.

через испытуемый раствор, другая — потоку света, прошедшему через стандартный раствор.

Точность работы с колориметром может быть увеличена применением следующих приемов.

а) Первый отсчет делают так, что толщина слоя одного из растворов постепенно увеличивается; таким образом, глаз наблюдает усиление окраски одной половины поля зрения. Для второго отсчета уравнивают окраски в обратном порядке, т. е. при постепенном уменьшении толщины слоя. Такое чередование наблюдений меньше утомляет глаз и дает более надежные результаты.

б) После нескольких измерений меняют местами цилиндры с растворами (испытуемым и стандартным) и снова повторяют наблюдения. Этот прием дает возможность обнаружить и устранить наблюдаемое иногда неодинаковое освещение обоих цилиндров с растворами, потемнение отдельных оптических частей колориметра и др.

Если после этой операции наблюдается существенное различие результатов, то необходимо проверить оптическую систему прибора или составить калибровочный график. Можно также проводить измерение аналогично тому, как проводится взвешивание на весах с неравноплечным коромыслом. Для этого устанавливают испытуемый раствор в цилиндре 1 (рис. 51) на определенной высоте и изменяют высоту столба стандартного раствора в цилиндре 2 до уравнивания окрасок обеих половин поля зрения. Оставляют стандартный раствор в цилиндре 2 на этой высоте, выливают испытуемый раствор из цилиндра 1, наливают в него стандартный раствор и изменением высоты столба в цилиндре 1 уравнивают окраски при правильной установке высот растворов в первом случае; высоты столбов стандартного раствора должны быть одинаковыми. Эту величину, очевидно, и следует принять во внимание для расчета по формуле закона Бэра.

§ 6. Типы оптических систем колориметров

Зеркала. Цилиндры 1 и 2 (см. рис. 51) с испытуемым и стандартным раствором закрывают сверху специальной насадкой, внутри которой находятся два зеркала 3, 4. Зеркало 3 покрыто зеркальным слоем только в нижней части 5, верхняя часть остается прозрачной. Поток света, прошедший через цилиндр 1, отражается от зеркала 3 в части 5 и создает в окуляре определенную окраску

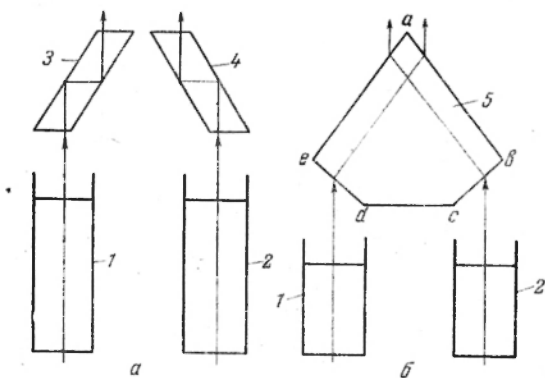


Рис. 52. Схема оптической системы колориметров:
а — с двумя призмами; б — с одной призмой; 1, 2 — цилиндры; 3—5 — призмы.

нижней половины поля зрения. Поток света, прошедший через цилиндр 2, отражается от зеркала 4. Нижняя часть этого потока света задерживается непрозрачным участком 5 зеркала 3, а верхняя часть этого светового потока создает определенную окраску в верхней половине поля зрения окуляра.

Иногда вместо того, чтобы снимать верхнюю часть зеркального слоя, в зеркальном слое зеркала β делают круглое отверстие посередине. Тогда в поле зрения окуляра наблюдается кольцо и круг. Внешнее кольцо соответствует потоку света, прошедшему через цилиндр 1 и отраженному от зеркала β ; внутренний круг соответствует потоку света, который прошел через отверстие слоя зеркала β .

Колориметр с двумя призмами. Потоки света, проходящие через цилиндры 1 и 2 , попадают в призмы 3 и 4 с параллельными сторонами (рис. 52, *а*). Каждый из световых потоков дважды отражается (полное внутреннее отражение) от боковых частей призмы и выходит из верхних граней в том же направлении, как и входящий поток. Однако выходящие потоки оказываются сближенными.

Колориметр с одной призмой. Оптическая схема такого колориметра показана на рис. 52, *б*.

При прохождении через плоскопараллельную пластинку (рис. 53), поставленную наклонно по отношению потока света, положение потока при выходе из пластинки смещается, однако остается параллельным прежнему направлению. В призме $abcde$ (см. рис. 52, *б*) стекло между гранями ae и bc играет роль такой пластинки по отношению к потоку света, проходящему через цилиндр 2 . Грани ab и ed играют такую же роль по отношению к потоку света, прошедшему через цилиндр 1 . Таким образом, главное требование к призме 5 — строгая параллельность граней ab и dc , а также ae и bc .

В результате прохождения через призму $abcde$ потоков света из цилиндров 1 и 2 потоки сближаются и, попадая в объектив, дают две половины поля зрения с общей границей. При этом, как видно из рис. 52, *б*, левая половина поля зрения соответствует правому цилиндру, и наоборот. Это кажущееся неудобство не имеет никакого значения.

Для удобства работы с прибором призму $abcde$ и окуляр обычно устанавливают таким образом, чтобы поле зрения можно было наблюдать сбоку.

§ 7. Изменение толщины слоя в колориметре

Для определений с изменением толщины слоя раствора чаще всего применяют колориметры погружения. Однако для этой цели используют и другие типы колориметров.

Цилиндры с кранами (колориметры сливания). Толщину слоя растворов можно изменить наливая (или выливая) жидкость в цилиндр с плоским, ровным дном и наблюдая окраску сверху. Ци-

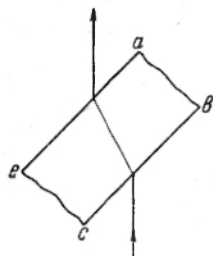


Рис. 53. Ход луча через плоскопараллельную пластинку.

линдры сливания имеют вблизи дна впаянные боковые стеклянные трубки с кранами (рис. 54).

Колориметры погружения (рис. 55). Колориметры этого типа («Дюбоск») обычно снабжены оптической системой из одной призмы (см. рис. 52, б).

Приспособление для изменения толщины слоя состоит из двух пар цилиндров (рис. 56). Внешние цилиндры 1 и 2 имеют ровное и плоское дно из хорошо отшлифованного стекла.

Эти цилиндры устанавливаются на металлических держалках, которые с помощью зубчатых передач и салазок могут передвигаться вверх и вниз. В некоторых системах цилиндры 1 и 2 укреплены на неподвижном основании, а передвигаются цилиндры 3 и 4. Таким образом, можно изменять толщину слоя раствора, находящегося между дном внешнего цилиндра и нижним основанием внутреннего цилиндра. При одинаковой окраске толщина слоев растворов, очевидно, обратно пропорциональна концентрациям окрашенного вещества в этих растворах.

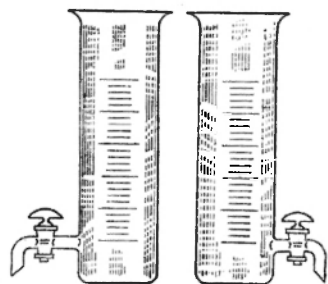


Рис. 54. Цилиндры с кранами (колориметр сливания).

Внутренние цилиндры 3 и 4 делаются из сплошного хорошего оптического стекла, к которому предъявляют очень высокие требования в отношении полной прозрачности и бесцветности при довольно большой толщине слоя. Верхние и нижние основания цилиндров хорошо отшлифованы. Повреждение этих цилиндров обычно выводит из строя весь прибор. В связи с этим при работе с колориметром необходимо соблюдать особую осторожность по отношению к внутренним цилиндрам. Необходимо твердо придерживаться правила — вынимать внешние цилиндры только после того, как они будут предварительно опущены при помощи зубчатой передачи до крайнего нижнего положения.

Для наполнения цилиндров окрашенными растворами или для очистки приходится вынимать их из гнезд колориметров. При этом на внутреннем цилиндре обычно остается капля раствора, которая может упасть на штатив прибора или на зеркало и повредить их. Поэтому при извлечении наружного цилиндра из гнезда необходимо одновременно подставить стакан, смыть водой из промывалки верхний цилиндр и вытереть его фильтровальной бумагой.

Чтобы избежать переливания через край жидкости, вытесняемой внутренним цилиндром при опускании внутренних или поднимании внешних цилиндров, последние снабжены в верхней части расширениями.

Цилиндры 1 и 2 состоят, как правило, из двух частей: трубки из обычного стекла и дна из бесцветного стекла. Иногда в этих ци-

линдрах 1 и 2 состоят, как правило, из двух частей: трубки из обычного стекла и дна из бесцветного стекла. Иногда в этих ци-

линдрах наблюдается течь, которую необходимо устранить. Трубки закреплены в латунных кольцах, имеющих винтовую нарезку, и ввинчены в латунную муфту, в нижней части которой лежит стеклянное дно цилиндра. При очень хорошей шлифовке и полировке нижнего края трубки (а также дна цилиндра) уже при легком нажиме достигается полная герметичность. В случае обнаружения течи можно вывинтить верхнюю трубку с латунным кольцом и между дном и трубкой положить тонкое резиновое кольцо. Можно также воспользоваться клеем БФ-2.

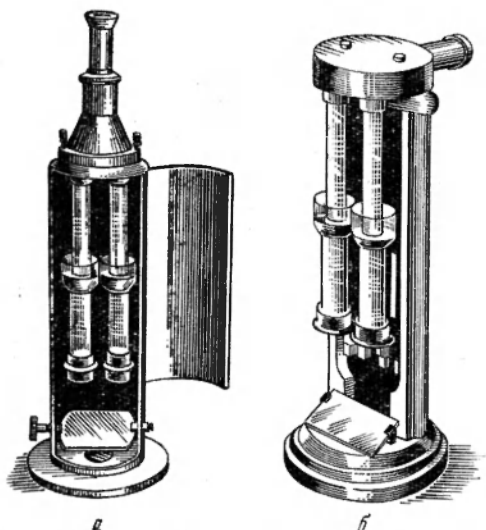


Рис. 55. Общий вид колориметров погружения:

а — с вертикальным окуляром; б — с горизонтальным окуляром.

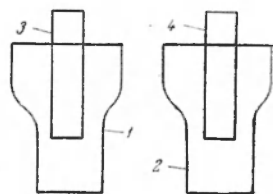


Рис. 56. Цилиндры колориметра погружения:

1, 2 — внешние цилиндры; 3, 4 — внутренние цилиндры.

В нижней части колориметра находится зеркало. Последнее можно вращать вокруг горизонтальной оси, изменяя угол наклона в зависимости от положения источника света так, чтобы поле зрения колориметра было максимально освещено.

Зубчатая передача, позволяющая передвигать цилиндр вверх и вниз, снабжена указателем с нониусом, который движется вдоль измерительной линейки, закрепленной на штативе колориметра. Для проверки правильности установки нулевого деления шкалы осторожно поднимают цилиндры 1 и 2 в крайнее положение и проверяют по линейке и нониусу положение указателя.

Для проверки правильности оптической системы колориметра поступают следующим образом. Наливают в оба цилиндра колориметра один и тот же окрашенный раствор (например, раствор хромата калия или аммиачный раствор соли меди). Устанавливают высоту слоя в одном из цилиндров на определенном уровне и за-

тем, наблюдая в окуляр прибора, меняют толщину слоя в другом цилиндре до одинаковой окраски обеих половин поля зрения. Делают несколько отсчетов и находят среднее значение, которое должно хорошо сходиться с установленной в первом цилиндре высотой слоя. Повторяют эти наблюдения для других высот слоев. Отклонение от правильных результатов наблюдается чаще всего при неверной установке прибора по отношению к источнику света.

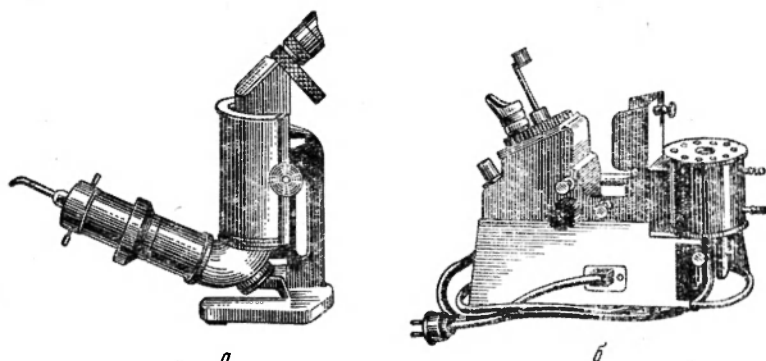


Рис. 57. Общий вид колориметров:

а — колориметр погружения КОЛ-1; *б* — микроколориметр КОЛ-52.

При выполнении колориметрических определений готовят испытуемый и стандартный растворы, переносят их в мерные колбы емкостью 25 и 50 мл и разбавляют точно до метки. Затем произвольную часть растворов переливают в цилиндры колориметра. Устанавливают определенную высоту слоя одного раствора и меняют толщину слоя другого раствора до получения одинаковой окраски обеих половин поля зрения окуляра. Расчет проводится по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{b_{\text{ст}}}{b_x}$$

где C_x и $C_{\text{ст}}$ — концентрации испытуемого и стандартного растворов (или весовое содержание определяемого компонента);

b_x и $b_{\text{ст}}$ — высота столбов этих растворов.

При массовых анализах удобнее изменять высоту слоя стандартного раствора, а слой испытуемого раствора устанавливать на определенной высоте, выражающейся однозначным целым числом. Стандартный раствор готовят обычно так, чтобы его концентрация выражалась однозначным числом; тогда отношение $C_{\text{ст}}/b_x$ также будет однозначным числом, которое для получения результата, как видно из приведенной выше формулы, достаточно умножить на величину $b_{\text{ст}}$.

При анализе сталей, цветных металлов и других объектов стандартный окрашенный раствор часто изготавливают из нормали (СО), причем содержание определяемого компонента выражается числом

с несколькими значащими цифрами. В этих случаях расчеты весьма облегчаются, если окрашенный стандартный, а также испытуемый растворы готовятся из одинаковых навесок и растворяются в одинаковых объемах. Высота слоя испытуемого раствора устанавливается на значении, соответствующем численному значению процентного содержания вещества взятой нормали. Например, если определяют молибден в стали, причем в качестве стандарта берут нормаль, содержащую 0,36% Мо, тогда испытуемый раствор устанавливают на высоте 3,6 см. В этом случае соотношение $c_{ст}/b_x$ будет равным 1 (или 0,1; 0,01). После установления одинаковой окраски отмечают высоту слоя стандартного раствора, которая, очевидно, будет численно равна процентному содержанию вещества в исследуемом объекте (иногда необходимо умножение на 0,1; 0,01 и т. д.) [2].

В колориметрах КОЛ-1, КОЛ-52 и других перед окуляром установлена обойма с набором светофильтров (рис. 57). Кроме того, эти приборы снабжены специальными осветителями и на них можно работать независимо от освещенности лаборатории.

§ 8. Компаратор

Применение колориметрического метода для анализа многих технических материалов нередко встречает затруднения в связи с наличием в растворе посторонних окрашенных соединений. Например, при определении ряда компонентов в стали испытуемый раствор сам бывает несколько окрашен вследствие присутствия железа, никеля, хрома и др. При определении аммиака в природной воде измерение окраски желтого продукта реакции иногда дает неточный результат вследствие наличия в воде гуминовых соединений, окрашивающих воду в желтый цвет. Если собственная окраска испытуемого раствора не слишком интенсивна, то ее влияние можно с достаточной точностью устранить применением простого прибора — компаратора.

На компараторе возможно также определение с применением окрашенного реактива, когда окраска последнего накладывается на окраску определяемого соединения.

Наиболее простой компаратор представляет собой деревянную призму (рис. 58), в которой сверху почти до нижнего основания высверлено шесть гнезд (1—6) для пробирок. Для наблюдения за окраской высверлено три сквозных горизонтальных отверстия 7, 8, 9. Наблюдая через них окраску, мы смотрим каждый раз через две пробирки, констатируя общий эффект окраски растворов, помещенных в отверстиях 1 и 4 (также 2 и 5 и аналогично — 3 и 6).

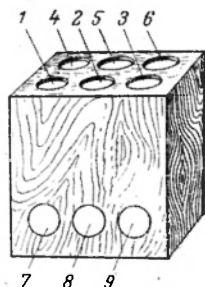


Рис. 58. Компаратор.

В пробирку 2 помещают испытуемый раствор, к которому прибавлен реактив, необходимый для перевода определяемого иона в окрашенное соединение. В пробирку 5 наливают воду. В пробирки 4 и 6 наливают только испытуемый раствор без добавления реактива. В гнезда 1 и 3 помещают пробирки с окрашенными стандартными растворами (например, из набора стандартных серий). При наблюдении через боковые отверстия в отверстиях 8 видим

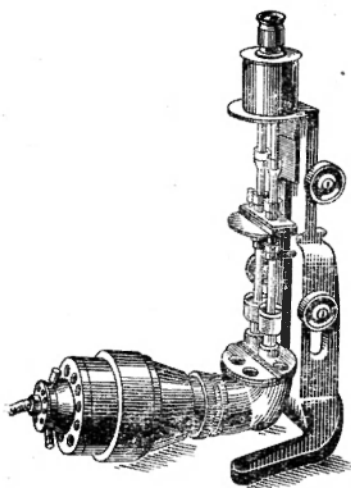


Рис. 59. Общий вид двухступенчатого колориметра-нефелометра.

окраску, обусловленную окрашенным соединением XR и окрашенной примесью испытуемого раствора, причем оба окрашенных компонента находятся в пробирке 2. В отверстии 7 наблюдаем также суммарный эффект окраски некоторого количества XR, находящегося в пробирке 1, на которую накладывается окраска испытуемого раствора с окрашенной примесью в пробирке 4 (аналогичный эффект для отверстия 9). Оптический эффект, обусловленный собственной окраской испытуемого раствора, очевидно, одинаков в отверстиях 7 и 8. Вставляя в гнезда 1 и 3 последовательно различные пробирки стандартной серии, можно получить одинаковый оптический эффект в отверстиях 8 и 7 (или 8 и 9).

Компаратор применяют также для колориметрического титрования. При этом одна пара гнезд, например 3 и 6, не используется, а в гнезде 1 находится пробирка, содержащая только реактив. К ней из микробюретки прибавляют титрованный стандартный раствор до получения одинаковой окраски при наблюдении через отверстия 7 и 8.

Например, при определении титана в сталях или железа в никелевых электролитных ваннах возникают затруднения вследствие собственной окраски испытуемого раствора. В этом случае в пробирки 4 и 6 наливают тот же испытуемый раствор, что и в пробирку 2, и поэтому влияние различных случайных факторов полностью устраняется.

Вместо описанного выше компаратора применяют иногда более сложную аппаратуру, например двухступенчатый колориметр (рис. 59).

Метод компаратора, очевидно, не может быть непосредственно применен в том случае, когда реактив взаимодействует не только с определяемым компонентом, но также и с окрашенной примесью испытуемого раствора.

Несколько иная методика работы с компаратором применяется в тех случаях, когда определению мешает собственная окраска ре-

актива. Например, при определении алюминия посредством ализарина в растворе получается смешанная окраска: красная окраска от ализарината алюминия и желтая от избытка ализарина.

В общем случае можно считать, что в растворе имеется смесь окрашенного реактива HR (например, молекулярная форма ализарина) и некоторое количество продуктов реакции (например, ионная форма индикатора R и ализаринат алюминия XR).

В пробирку 2 с испытуемым раствором (см. рис. 58) прибавляют некоторое точно измеренное количество реактива (например, 1 мл), причем часть его переходит в продукт реакции XR, а часть остается в свободном виде (HR). В пробирку 1 вводят раствор, содержащий избыток определяемого иона, или вообще такой раствор, в котором весь реактив связан в соединение XR. В пробирку 4 наливают воду или раствор, в которых прибавляемый реактив остается в свободном виде. Задача эксперимента заключается в разделении реактива (того же количества, которое помещено в пробирку 2) между пробирками 1 и 4 так, чтобы окраска растворов при наблюдении через отверстия 7 и 8 была одинакова.

§ 9. Светофильтры

Светофильтры значительно расширяют возможности колориметрии при визуальных и фотоэлектрических методах измерения интенсивности окраски.

Наиболее простое применение светофильтров при визуальных методах связано с тем обстоятельством, что глаз более чувствителен к изменению оттенков цвета, чем к изменению интенсивности светового потока. Пусть, например, необходимо сравнить окраску двух растворов хромата калия. При непосредственном сравнении оба раствора имеют желтый цвет и отличаются друг от друга только по интенсивности окраски. Если же рассматривать эти растворы через синее стекло, то получается смешение цветов, в результате чего оба раствора будут казаться зелеными с различными оттенками. При меньшей концентрации раствор будет казаться сине-зеленым, а при большей — желто-зеленым. Таким образом, применяя светофильтры, можно различие в интенсивностях окраски превратить в различие цветов.

Очень широкое значение имеют светофильтры, выделяющие из белого света определенную спектральную область. Применение их более распространено в фотоэлектрических методах, хотя весьма важно и для визуальных методов. В частности, такие светофильтры применяются в фотометре ФМ (Пульфриха) и в колориметрах КОЛ-1 и КОЛ-52.

При использовании этого типа светофильтров следует знать более подробную спектральную характеристику как определяемого окрашенного вещества, так и самого светофильтра. Например, необходимо определить концентрацию вещества, которое характеризуется спектральной кривой поглощения, изображенной на

рис. 60. Общую интенсивность светового потока (белого света) можно представить площадью прямоугольника $ABCD$. При этом часть светового потока $AKFD$ и $LBCH$, соответствующая свету с длиной волны (приблизительно) от 400 до 570 нм и от 630 до 700 нм, очень мало поглощается данным окрашенным веществом. Таким образом, если для освещения применяется белый свет, то в глаз наблюдателя или на фотозлемент попадает много лишнего света, почти не поглощающегося раствором данного окрашенного вещества. Общее количество света, поглощенного раствором, соответствует заштрихованному участку ниже кривой поглощения $abcde$. По отношению к общей площади прямоугольника $ABCD$ этот заштрихованный участок составляет лишь сравнительно небольшую часть.

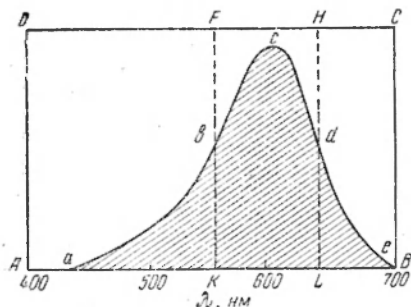


Рис. 60. Изменение чувствительности измерения интенсивности окраски в зависимости от применяемого светофильтра.

Если же через раствор пропускать только свет с длиной волны от 570 до 630 нм (оранжевый участок спектра), который сильно поглощается, т. е. «оптически реагирует» с данным окрашенным веществом, то чувствительность определения значительно повышается. Из полосы $KFHL$ кривая поглощения вырезает теперь весьма значительную часть $KbcdL$. Очевидно, для колориметрического определения лучше всего измерять поглощение света

с такой длиной волны, которая соответствует максимуму ($\lambda_{\text{макс}}$) кривой поглощения данного окрашенного вещества. Однако применение такого монохроматического света возможно только в специальных приборах — монохроматорах или спектрофотометрах. В более простых приборах обычно применяют окрашенные стекла или пленки, которые пропускают более или менее узкий участок спектра и по возможности полно задерживают остальные участки его.

При колориметрическом анализе используют три типа светофильтров: 1) цветные стекла; 2) пленки из желатины или другого материала, окрашенного органическими красителями; 3) жидкостные светофильтры — растворы различных веществ, налитые в соответствующие кюветы.

В литературе описан [3] ступенчатый набор светофильтров из окрашенных стекол и растворов некоторых красителей.

Наиболее распространены светофильтры из пленки желатины или целлофана, пропитанные различными органическими красителями.

Прямые (субстантивные) красители, а также кубовые, сернистые и некоторые основные красители хорошо окрашивают пленку из целлофана или ацетилцеллюлозы. Такие носители предваритель-

но обрабатывают в течение 1 ч 1%-ным раствором едкого натра при 50°C. Ванну для крашения готовят из 0,5—5 г красителя, 0,2 г карбоната натрия и 5—10 г хлорида натрия в 1 л. Кубовые красители растворяются в щелочи с добавлением гидросульфита, а сернистые красители — в растворе сульфида натрия. Время крашения 15—60 мин. После крашения пленку промывают водой и высушивают при температуре не выше 60°C. Данные о спектрах поглощения многих органических красителей (в частности, на пленках) имеются в литературе [4—6].

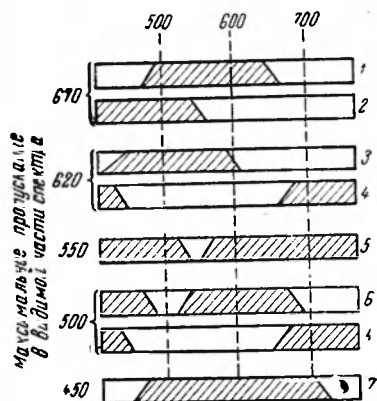


Рис. 61. Спектральная характеристика некоторых светофильтров, приготовляемых из пленок, пропитанных растворами красителей:

1 — кристаллический фиолетовый; 2 — конго красный; 3 — сафранин; 4 — нафтоловый зеленый (разбавленный раствор); 5 — нафтоловый зеленый, концентрированный раствор (взят двойной слой); 6 — малахитовый зеленый; 7 — метиленовый синий, концентрированный раствор.

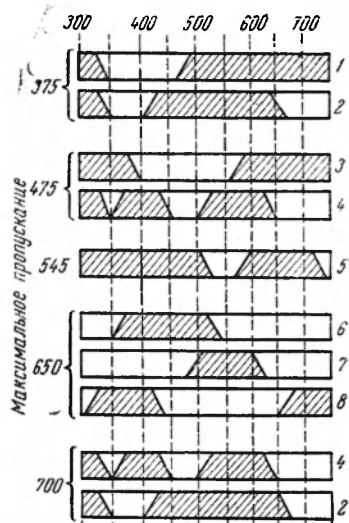


Рис. 62. Спектральная характеристика некоторых жидкостных светофильтров:

1— $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; 2— $\text{Co}(\text{SCN})_2$; 3— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 4— $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$; 5— CuCl_2 (спиртовый раствор); 6—метиловый оранжевый; 7—метиловый фиолетовый; 8— NiCl_2 .

Большинство органических красителей имеют одну полосу поглощения и пропускают свет справа и слева от нее. Поэтому для изготовления светофильтров с узкой полосой пропускания приходится обычно использовать комбинацию двух или более красителей, из которых один поглощает некоторую правую (длинноволновую) область спектра, а другой — некоторую левую (коротковолновую) часть спектра. Окрашивать одну пленку двумя различными красителями обычно неудобно, так как при этом возможно химическое или коллоидно-химическое взаимодействие между красителями. Поэтому обычно получают отдельные пленки, окрашенные различными чистыми красителями, а затем, после высушивания, складывают вместе пленки в соответственно подобранных комби-

нациях. Спектральные характеристики некоторых комбинаций окрашенных пленок приведены на рис. 61, причем области поглощения для соответствующих красителей заштрихованы.

Светофильтры с узкой спектральной областью пропускания должны иметь достаточно большую плотность окраски. При визуальном наблюдении окрашенного испытуемого раствора через такой светофильтр не должно наблюдаться эффекта смещения окрасок, как это имеет место при описанных ранее простых светофильтрах.

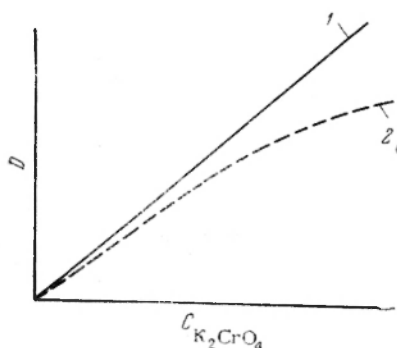


Рис. 63. Вид калибровочных графиков для растворов хромата калия при использовании спектрофотометра (кривая 1) и ФЭК с фиолетовым светофильтром (кривая 2).

Например, при рассматривании желтого раствора через хороший синий светофильтр не должно получаться зеленой окраски, а только большее или меньшее потемнение синего фона.

Спектральные характеристики некоторых растворов, применяемых для изготовления набора жидкостных светофильтров [7], приведены на рис. 62. Растворы наливают в кюветы с толщиной слоя около 1 см. Такие светофильтры удобно ставить перед зеркалом осветителя колориметра или между лампой и кюветой фотоэлектрического колориметра.

Использование светофильтров в фотоэлектрических методах имеет некоторые особенности. Основной принцип выбора свето-

фильтров остается прежним — светофильтр должен пропускать по возможности только ту область спектра, которая сильно поглощается определяемым веществом. Однако требования изменяются по отношению к тем участкам спектра, которые должны быть устранены посредством светофильтра. При визуальных методах достаточно, если светофильтр поглощает все ненужные участки спектра в интервале от 400 до 700 нм. Однако некоторые фотоэлементы дают фотоэлектрический ток также и при действии невидимых участков спектра. Так, сернисто-серебряные фотоэлементы чрезвычайно чувствительны к инфракрасным лучам. Поэтому если светофильтр не будет поглощать также и в инфракрасной области, его применение не принесет пользы. В этом случае необходимо пользоваться дополнительными светофильтрами, например, раствором сульфата меди или другими. Некоторые особенности применения светофильтров при фотоэлектрических методах колориметрии рассмотрены подробнее в литературе [8, 9].

Общим недостатком светофильтров является искривление калибровочного графика при увеличении концентрации исследуемого раствора. Это искривление наблюдается даже для тех веществ,

состояние которых в растворе не зависит от концентрации. Отклонение от прямолинейности обусловлено тем, что светофильтр частично пропускает излучение других участков спектра, которое «оптически не реагирует» с определяемым веществом — создается фон. Доля этого фона растет по мере того, как увеличивается концентрация определяемого вещества, т. е. уменьшается его участие в светопоглощении. В качестве примера приведены калибровочные графики (рис. 63) для растворов хромата калия (забуферированных карбонатом натрия). Одна и та же серия растворов даст на спектрофотометре (при $\lambda \approx 400 \pm 5$ нм) прямую линию (1), но показывает постепенное уменьшение чувствительности на ФЭК с фиолетовым светофильтром (2).

§ 10. Фотометры ФМ (Пульфриха)

Интенсивность двух световых потоков можно уравнивать путем изменения концентрации раствора, толщины слоя раствора, а также непосредственным гашением светового потока. Для последней цели наиболее простым и удобным является фотометр ФМ (Пульфриха) (рис. 64).

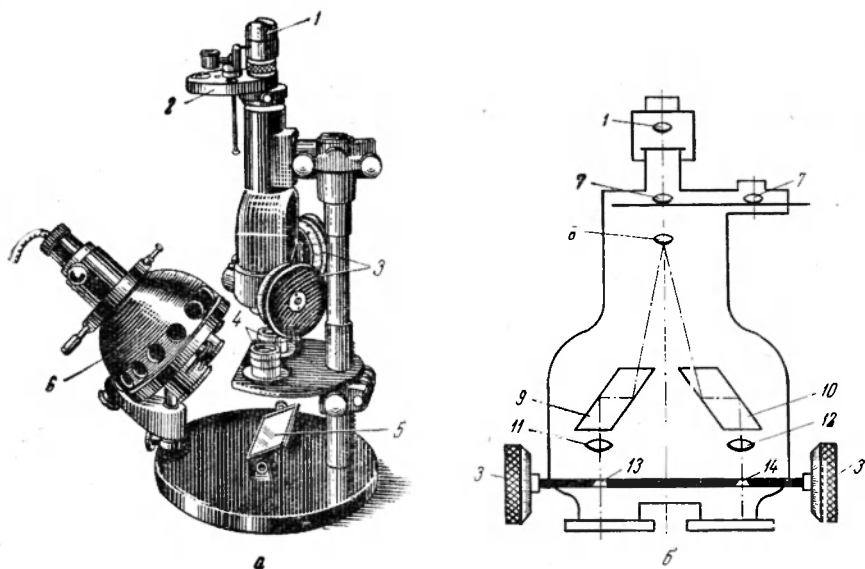


Рис. 64. Фотометр ФМ:

а — общий вид, б — оптическая схема; 1 — окуляр; 2 — диск со светофильтрами; 3 — измерительные барабаны, связанные с диафрагмами 13, 14; 4 — кюветы; 5 — зеркало; 6 — осветитель; 7 — светофильтр; 8 — призма с острым ребром, соединяющая оба пучка света; 9, 10 — ромбические призмы; 11, 12 — объективы; 13, 14 — диафрагмы.

Два световых потока, прошедшие через испытуемый и стандартный растворы, проходят через диафрагмы. Каждая диафрагма состоит из двух надвигающихся друг на друга прямоугольных пластинок; на прилегающих сторонах этих пластинок сделаны треугольные вырезы (рис. 65). Пластинки диафрагмы соединены с барабаном; при вращении барабана пластинки надвигаются друг на друга или раздвигаются, в результате чего изменяется величина отверстия диафрагмы.

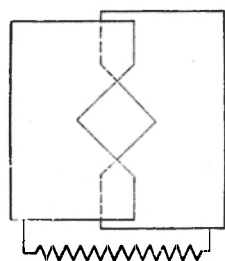


Рис. 65. Схема диафрагмы фотометра ФМ со растягивающей пружиной.

Если в обе кюветы прибора налить растворитель и установить оба барабана на делении «100», что отвечает раскрытой диафрагме, то обе половины поля зрения освещены одинаково (при надлежащей установке осветителя). Если теперь в левую кювету* налить раствор, поглощающий часть света, то для выравнивания обеих половин поля зрения необходимо частично закрыть правую диафрагму. Для этого правый барабан вращают до тех пор, пока обе половины поля зрения окуляра не будут освещены одинаково. Отсчет на правом барабане показывает степень пропускания света раствором в левой кювете.

Например, отсчет «30» показывает, что раствор в левой кювете пропускает только 30% света по сравнению с растворителем, находящимся в правой кювете. Таким образом, поглощение составляет 70% и оптическая плотность раствора, равна:

$$D = \lg 100 - \lg 70 = 2,0 - 1,5 = 0,5$$

Для удобства работы на обоих барабанах рядом с цифрами, характеризующими пропускание света, нанесены значения оптической плотности растворов.

При работе с фотометром Пульфриха нет необходимости изменять стандартный раствор при каждом измерении; достаточно один раз составить калибровочный график по стандартным растворам.

Фотометр Пульфриха снабжен набором светофильтров, помещенных во вращающемся диске, расположенном ниже окуляра. Светофильтры выделяют из белого света восемь приблизительно одинаковых участков в различных областях спектра**. Это повы-

* Обе половины прибора построены симметрично. Однако удобнее наливать окрашенный раствор в левую кювету с тем, чтобы для измерения пользоваться правым барабаном.

** Первые восемь светофильтров разделяют видимую область на восемь приблизительно равных частей. Таким образом, область пропускания каждого из 1—8 светофильтров составляет около 40 нм. Кроме того, в фотометре имеется еще три дополнительных светофильтра (9, 10 и 11); область пропускания каждого из них около 100 нм.

шает чувствительность и точность определения. Кроме того, имеется возможность колориметрического определения в присутствии нескольких окрашенных компонентов.

Детали прибора и осветителя указаны в инструкции, которая прилагается к фотометру. Прибор снабжен также хорошим набором кювет. В наборе имеется несколько цилиндров и погружающихся крышек. Комбинируя кюветы различной высоты и крышки с различной толщиной погружающейся части, можно получать разную толщину слоев окрашенного раствора. Это имеет большое значение при необходимости работать с растворами разных концентраций, так как для сильно окрашенных растворов можно подобрать малую толщину слоя и наоборот.

Определения посредством фотометра выполняются обычно следующим образом. Вначале составляют калибровочный график. Готовят несколько окрашенных растворов определяемого компонента, исходя из титрованных стандартных растворов или растворов стандартных образцов. Растворы разбавляют в измерительных колбах до определенного объема. В кюветы фотометра наливают воду (или другой растворитель) и устанавливают кюветы в гнезде прибора. Вращают диск со светофильтрами так, чтобы под окуляр был введен необходимый светофильтр. Включают осветитель прибора, устанавливают оба барабана на делении «100» (или по шкале D на делении «0») и проверяют равенство окраски обеих половин поля зрения окуляра. Если наблюдается большая разница в окраске обеих половин, то сразу же необходимо повторить установку осветителя согласно инструкции, приложенной к прибору. Если наблюдается только небольшая разница, то ее можно устранить вращением левого барабана, который находится над кюветой, предназначенной в дальнейшем для испытуемого раствора.

Выливают из левой кюветы растворитель, наливают в нее испытуемый раствор, закрывают крышкой и снова ставят кювету в гнездо прибора. Вращают правый барабан до получения одинаковой окраски обеих половин поля зрения окуляра; измерение повторяют несколько раз и берут среднюю величину. На основании данных для нескольких стандартных растворов составляют калибровочный график, нанося на ось абсцисс содержание вещества, а на ось ординат — оптическую плотность.

При работе с анализируемым объектом его обрабатывают так же, как и стандартный образец; переводят определяемый компонент в окрашенное соединение и разбавляют до определенного объема. Произвольную часть раствора переносят в кювету фотометра, измеряют оптическую плотность раствора и находят концентрацию по калибровочному графику.

Необходимо помнить, что наклон калибровочного графика, а иногда и его форма зависят от выбора светофильтра и различны для разных светофильтров, даже близких по окраске. Поэтому на калибровочном графике должен быть обязательно записан номер светофильтра, при котором был составлен этот график, и все изме-

рения в дальнейшем необходимо проводить только с этим светофильтром.

Подходящий светофильтр выбирают на основании спектров поглощения раствора данного окрашенного соединения в соответствующем растворителе и на основании положений, изложенных выше (см. гл. 9, § 9). При отсутствии литературных данных о спектре поглощения поступают следующим образом. Предварительную установку прибора выполняют, как указано выше, без использования светофильтра (в диске для светофильтров имеется пустое окно). Затем наливают в левую кювету слабый раствор испытуемого окрашенного соединения и измеряют оптическую плотность при различных светофильтрах. Наилучшим светофильтром является тот, при котором наблюдается наибольшее поглощение света. Некоторые особые случаи выбора светофильтров рассмотрены в гл. 7, § 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова Н. Д., Малов С. И., Зав. лаб., 12, 246 (1946).
2. Тананаев Н. А., Лахвицкая А. П., Зав. лаб., 11, 6 (1945).
3. Ронис Л. И., Ж. техн. физ., 10, 1382 (1940).
4. Гинзбург В. Л., Светофильтры, ОНТИ, 1936.
5. Фаас В. А., Светофильтры, Кинофотониздат, 1926.
6. Баранов С. С., Хлудов С. В., Шпольский Э. В., Атлас спектров пропускания прозрачных окрашенных пленок, Изд. АН СССР, 1948.
7. Бабко А. К., Наук. зап. Київськ. ун-т, 3, 49 (1937).
8. Михальчук Г. В., Зав. лаб., 11, 430 (1945).
9. Щербов Д. П., Зав. лаб., 21, 119 (1955).

ГЛАВА 10

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

§ 1. Общая характеристика

Высокая чувствительность глаза к восприятию оттенков иногда вызывает неожиданные затруднения. Например, при определении марганца его переводят в перманганат; в зависимости от условий окисления некоторая часть марганца окисляется только до двуокиси марганца, остающейся в растворе в коллоидной форме. Небольшое количество окрашенной примеси (в данном случае MnO_2) придает раствору основного окрашенного компонента ($KMnO_4$) коричневый оттенок. Два раствора, содержащие одинаковые количества перманганата, но разные количества примеси коллоидной двуокиси марганца, показывают почти одинаковое поглощение света, если измерение ведется посредством фотоэлемента. Однако их оттенки могут настолько отличаться, что нередко химику приходится вовсе отказываться от измерения.

Для массовых анализов близких по составу материалов в условиях стационарной лаборатории более удобны фотоэлектрические методы. Кроме того, как отмечалось ранее, фотоэлектрические, а особенно спектрофотометрические методы успешно применяются для анализа сложных смесей, а также дают возможность расширить фотометрию на ультрафиолетовую и инфракрасную области.

Общий принцип всех систем фотоэлектрических приборов заключается в том, что световой поток, прошедший через кювету с раствором или растворителем, попадает на фотоэлемент, который переводит световую энергию в электрическую, а последняя измеряется гальванометром.

Подробное изучение фотоэлементов показало, что они также имеют много «субъективных» качеств, из которых прежде всего можно указать на явление утомляемости, особую зависимость чувствительности фотоэлемента от спектральной характеристики света, а также явление нестабильности, инерционности и т. д. Оказывает влияние и неравномерная чувствительность отдельных участков поверхности фотоэлемента, а также отсутствие прямой зависимости между отклонением стрелки гальванометра и интенсивностью света.

Кроме того, в некоторых случаях известная «объективность» фотоэлемента становится его недостатком.

Например, при определении ванадия в виде комплекса с перекисью водорода наблюдается иногда следующее явление. Два раствора, содержащие одно количество ванадия, имеют совершенно одинаковую окраску при наблюдении ее глазом, но при измерении посредством фотоэлемента дают различное отклонение гальванометра. Это обстоятельство связано с наличием в одном из растворов мелких пузырьков кислорода вследствие разложения перекиси водорода. Аналогичные явления наблюдаются и в тех случаях, когда в одном из растворов присутствуют волокна фильтра.

Как ранее было отмечено, глаз чувствителен преимущественно к цвету (оттенку) раствора, поэтому наличие небольшого количества бесцветных механических примесей в одном из растворов не оказывает существенного влияния на восприятие глазом цвета раствора; между тем, рассеивая часть света, эти примеси влияют на показания фотоэлектрического колориметра.

В связи с рядом указанных обстоятельств деление колориметрии на «объективную» и «субъективную» не применяют и вместо этого различают визуальные методы и фотоэлектрические методы измерения оптической плотности растворов.

Главным преимуществом фотометрического метода является облегчение условий работы аналитика в связи с устранением утомляемости глаза. Кроме того, применение фотоэлементов в некоторых случаях дает возможность автоматизировать контроль производства. Наконец, фотоэлементы широко применяются для фотометрических измерений в невидимых участках спектра (в ультрафиолетовой и инфракрасной областях). Это в значительной мере расширило возможности фотометрического метода анализа. В качестве примера можно указать на определение воды в некоторых органических жидкостях (ацетон, спирт) [1].

§ 2. Основные типы фотоэлементов, применяемых при фотометрическом анализе

В фотометрическом анализе часто применяются фотоэлементы, основанные на фотоэффекте в запирающем слое (так называемые вентильные фотоэлементы). В 1888 г. А. Г. Столетов установил прямую пропорциональность между силой фототока и количеством фотонов, поглощенных катодом, т. е. фотоэлектрический ток прямо пропорционален падающему лучистому потоку. В том же году Гальвакс обнаружил способность металлических тел терять отрицательный электрический заряд под влиянием света, т. е. обнаружил внешний фотоэлектрический эффект.

Максимальная энергия фотоэлектронов линейно возрастает с возрастанием частоты падающего света и не зависит от его интенсивности (закон Эйнштейна). Испускание каждого отдельного фотоэлектрона происходит в результате поглощения одного кванта, при этом вся энергия кванта $h\nu$ превращается в энергию электрона

и исчезает как энергия излучения. Энергия светового кванта определяется частотой колебаний светового потока ν или длиной волны света λ :

$$W = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Различные типы фотоэлементов, принцип их действия и технология изготовления подробно описаны в специальной литературе [2—6]. В спектрофотометрах и фотоколориметрах чаще всего применяются следующие типы фотоэлементов.

1. Фотоэлементы, основанные на так называемом «фронтальном» фотоэффекте (вентильные или фотоэлементы с запирающим слоем).

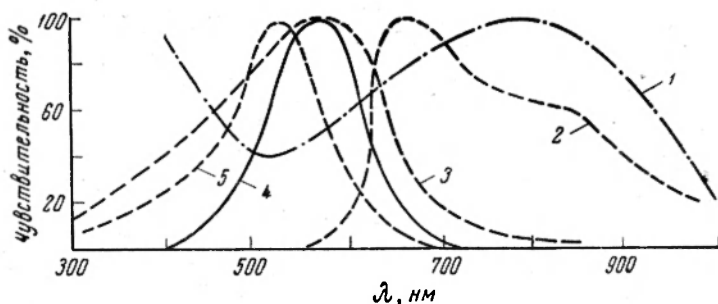


Рис. 66. Спектральная характеристика некоторых фотоэлементов и глаза:

1 — цезиевый; 2 — меднозакисный (купроксный) с фронтальным фотоэффектом; 3 — селеновый; 4 — глаз; 5 — меднозакисный (купроксный) с тыловым фотоэффектом.

2. Фотоэлементы с внутренним фотоэффектом (фотосопротивления).

3. Вакуумные или газонаполненные (фотоэлементы с внешним фотоэффектом).

Спектральная характеристика некоторых фотоэлементов представлена на рис. 66. Для сравнения дана также спектральная чувствительность глаза.

Общий вид фотоэлементов в оправках показан на рис. 67. Схематический разрез фотоэлемента с запирающим слоем изображен на рис. 68. При освещении поверхности такого фотоэлемента в цепи, составленной только из фотоэлемента и гальванометра, без всякого постороннего источника электродвижущей силы возникает электрический ток. Направление тока зависит от характера проводимости полупроводника. В селеновом фотоэлементе верхний проводящий слой металла заряжается отрицательно. В сернисто-талиевом и сернисто-серебряном фотоэлементах наблюдается обратное направление тока.

Вакуумные фотоэлементы обладают меньшей инерционностью по сравнению с газонаполненными и поэтому их применение значительно удобнее.

Фотоэлементы имеют ряд недостатков, которые характерны для них так же, как и для глаза. Например наблюдается «старение» фотоэлементов, т. е. происходит изменение их спектральной чувствительности. В этом случае приборы необходимо менять.

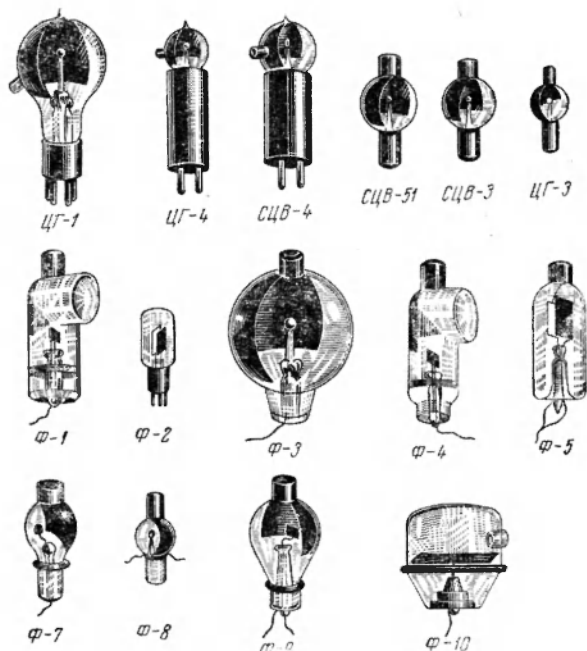


Рис. 67. Общий вид фотоэлементов в оправах.

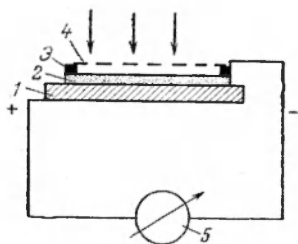


Рис. 68. Схема фотоэлемента с запирающим слоем:

1 — железный электрод; 2 — полупроводник из селена; 3 — металлическое кольцо; 4 — электрод из тонкого слоя золота; 5 — гальванометр.

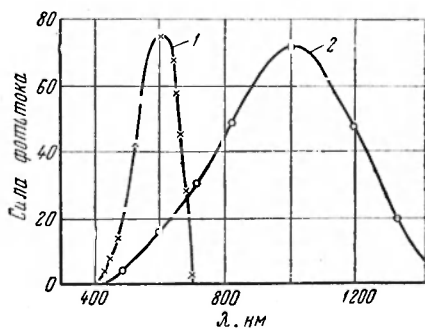


Рис. 69. Спектральная характеристика фотоэлементов:

1 — селенового; 2 — сернисто-серебряного.

Фотоэлементам присуща «устоляемость»; в связи с этим наблюдается уменьшение силы фототока со временем при длительном освещении фотоэлементов.

Большое значение имеет характеристика спектральной чувствительности отдельных типов фотоэлементов. Общая чувствительность этих приборов к свету может быть охарактеризована следующими цифрами. Чувствительность меднозакисного фотоэлемента имеет величину, близкую к 10 *мкА/лм* (микроампер на люмен), а для сернисто-серебряного 2000—4000 *мкА/лм*. На рис. 69 представлена зависимость силы фототока от длины волны для селенового и сернисто-серебряного фотоэлементов. Общая чувствительность может быть измерена площадью, находящейся между кривой спектральной чувствительности и осью абсцисс. Общая площадь для сернисто-серебряного фотоэлемента приблизительно в несколько раз больше, чем для селенового фотоэлемента. Однако соотношение площадей в области видимой части спектра (400—700 *нм*) совершенно иное. В пределах этой части селеновый фотоэлемент является значительно более чувствительным, чем сернисто-серебряный. При обычных фотоколориметрических измерениях полезно устранять инфракрасную часть света осветителя, используя в качестве светофильтра раствор CuSO_4 или специальные светофильтры.

В настоящее время в спектрофотометрах широко используют [7] другой тип фотоприемников, основанных на внешнем фотоэффекте.

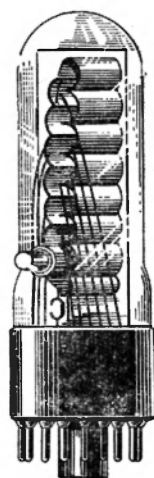


Рис. 70. Общий вид и оформление фотоэлектронных умножителей ФЭУ-17, ФЭУ-22.

Таблица 8

Характеристика применяемых в спектрофотометрах фотоумножителей

| Характеристика | Фотоумножитель | | | |
|--|----------------|-----------|----------|---------|
| | ФЭУ-17А | ФЭУ-18А | ФЭУ-22 | ФЭУ-27 |
| Область спектральной чувствительности, <i>нм</i> | 320—600 | 220—600 | 370—1000 | 300—800 |
| Область максимальной чувствительности, <i>нм</i> | 400±20 | 400±20 | 750±100 | 500±20 |
| Наименьшая интегральная чувствительность катода, <i>мкА/лм</i> | 20 | 20 | — | 30 |
| Наибольший фон, <i>мкА</i> | 0,003—0,3 | 0,003—0,3 | 0,02 | 0,005 |
| Допустимая температура окружающей среды, °С | —50—+50 | —50—+50 | —50—+50 | —60—+50 |
| Размер фотокатода, <i>мм</i> | 16×5 | 16×5 | 16×5 | — |

те, так называемые фотоэлектронные умножители (рис. 70). Впервые многокаскадный электронный умножитель был предложен Л. А. Кубецим [8].

В табл. 8 приведена характеристика [9] некоторых фотоумножителей, которые применяются в спектрофотометрах.

§ 3. Главные типы фотоколориметров

В настоящее время существует очень много различных конструкций и различных схем измерения поглощения света с помощью фотоэлементов. Все фотоколориметры имеют обязательно следующие элементы схемы: 1) осветитель, 2) светофильтры, 3) кюветы, 4) фотоэлементы, 5) система регулируемых сопротивлений, 6) гальванометры. Часто применяется стабилизатор тока к осветителю.

В зависимости от способа использования гальванометра различают два главных метода измерения.

Прямое измерение тока фотоэлемента или разницы между током одного фотоэлемента, расположенного за кюветой с исследуемым раствором, и тока другого фотоэлемента, связанного с кюветой, наполненной растворителем или стандартным раствором. Частным случаем этого метода является так называемый *метод равных отклонений*, когда, измерив сначала отклонение гальванометра, соответствующее исследуемому раствору, затем добиваются такого же отклонения с помощью колориметрического титрования стандартного раствора или посредством оптического клина, изменения диафрагм и т. д. Метод равных отклонений дает более точные результаты, но менее удобен. Во всех этих случаях требуется гальванометр с измерительной шкалой.

Точность метода зависит от ряда условий. Наибольшее значение имеет стабилизация напряжения осветителя. Известно, что сила света большей части электроламп изменяется пропорционально третьей или четвертой степени изменения напряжения питающего тока. Таким образом, небольшое изменение в напряжении очень сильно изменяет силу света. Поэтому метод прямого измерения тока фотоэлемента применяется очень редко.

Нулевой метод. В этом методе ток фотоэлемента, на который попадает поток света, прошедший через кювету с исследуемым раствором, компенсируется тем или другим способом. Для компенсации пользуются обычно вторым фотоэлементом, освещаемым тем же осветителем. Компенсация может быть достигнута посредством диафрагмы, с помощью потенциометрической схемы или по принципу колориметрического титрования.

При всех вариантах нулевого метода гальванометр используется не для измерения тока, а только как нуль-прибор, поэтому точная градуировка шкалы не имеет значения; главную роль играет чувствительность гальванометра. Большое количество литературных данных указывает на то, что все варианты нулевого метода дают более точные результаты, чем метод прямых измерений. Единственной причиной ошибок является неравенство параметров фото-

элементов — главным образом неравенство их спектральной и поверхностной чувствительности.

Различают два типа фотоколориметров: одноплечие фотоколориметры, или приборы с одним фотоэлементом, и двухплечие фотоколориметры, или приборы с двумя фотоэлементами. Одноплечие фотоколориметры практически не применяются. Двухплечие фотоколориметры иногда называют также дифференциальными, однако это название менее удобно, так как в других случаях термин «дифференциальный метод» применяется для обозначения нулевого метода измерения.

Оба фотоэлемента в двухплечих фотоколориметрах соединены по принципу противотока, так что гальванометр показывает разницу фототоков. Поэтому небольшие колебания света осветителя мало влияют на результаты. Компенсация фототоков в двухплечих фотоколориметрах бывает оптическая и электрическая. Согласно большей части литературных данных двухплечие фотоколориметры с оптической компенсацией дают наиболее точные результаты.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М является двухплечим прибором, т. е. прибором с двумя фотоэлементами, включенными по принципу противотока. Один из фотоэлементов находится в «контрольном» световом потоке. Такая схема дает возможность автоматически компенсировать колебания тока в цепи осветителя. С помощью этого прибора измеряют оптическую плотность или пропускание окрашенных растворов (в процентах), а также мутность при нефелометрических измерениях. Для уравнивания двух световых потоков в ФЭК-М применена щелевая диафрагма. Приемниками фототока служат селеновые фотоэлементы вентильного типа.

В качестве нуля-инструмента служит гальванометр, который смонтирован под панель прибора, и, кроме того, может быть подключен снаружи к специально выведенным клеммам.

Общий вид прибора и оптическая схема представлены на рис. 71. Свет от лампы 1 (рис. 71, в) с помощью конденсорных линз 2, 2' направляется на зеркало 4, 4'; перед попаданием светового потока на зеркало он проходит через тепловые фильтры 3, 3', которые поглощают инфракрасные лучи и предохраняют от нагревания раствор и фотоэлементы. Световые потоки, отраженные от зеркал 4, 4', проходят через светофильтры 5, 5', линзы 6, 6' и попадают на кюветы 7, 7'. Затем с помощью линз 8, 8' и поворотных призм 9, 9' световые потоки направляются на фотоэлементы 10, 10'. Перед линзой 8' установлена щелевая (ножевая) диафрагма 11, которая связана с измерительными барабанами (на рисунке не показаны). Перед левым фотоэлементом установлены два нейтральных клина: большой плотности 12 — для грубой наводки и малой плотности 13 — для тонкой наводки. Поэтому световой поток справа перед фотоэлементом проходит через ножевую диафрагму, а слева — через нейтральные клинья. Фотоэлементы 10, 10' подключены по дифференциальной схеме к гальванометру 14.

Прибор питается от сети в 220 в через феррорезонансный стабилизатор напряжения СТН-35М (220) 8 в, который обеспечивает достаточно постоянный накал лампы на 8 в. Если колебание

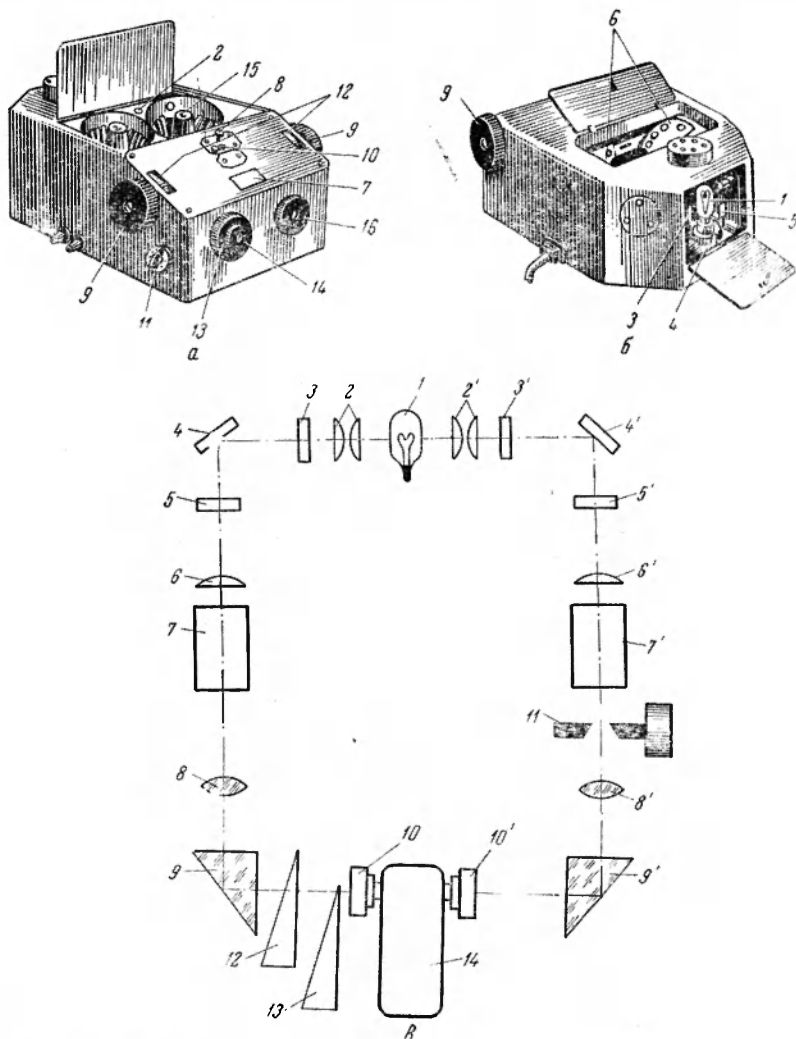


Рис. 71. Фотоэлектроколориметр ФЭК-М:

а — вид спереди; *б* — вид сзади; 1 — осветитель (лампа); 2 — винт для открытия шторок фотоэлементов; 3, 4, 5 — винты для установки осветителя (лампы); 6 — светофильтры; 7 — гальванометр; 8 — механический корректор; 9 — измерительные барабаны; 10 — арретир гальванометра; 11 — переключатель чувствительности гальванометра; 12 — шкала отсчетных барабанов; 13 — фотометрический клин грубой наводки; 14 — фотометрический клин тонкой наводки; 15 — кюветодержатель; 16 — переключатель светофильтров; *в* — оптическая схема: 1 — осветитель (лампа); 2, 2' — конденсорные линзы; 3, 3' — тепловые фильтры; 4, 4' — зеркала; 5, 5' — светофильтры; 6, 6' и 8, 8' — линзы; 7, 7' — кюветы; 9, 9' — новоротные призмы; 10, 10' — фотоэлементы; 11 — щелевая (ножевая) диафрагма; 12 — нейтральный клин большой плотности; 13 — нейтральный клин малой плотности; 14 — гальванометр.

напряжения в сети не превышает $-15 - +10\%$, то точность стабилизации $\pm 0,5\%$.

В приборе вмонтировано два набора из четырех светофильтров, которые передвигаются по кругу с помощью рукоятки *I* (рис. 71, *a*) на передней стенке корпуса. Номер на рукоятке соответствует номеру светофильтра: *I* — нейтральный; *II* — зеленый; *III* — синий; *IV* — красный. Спектральная характеристика светофильтров приведена на рис. 72.

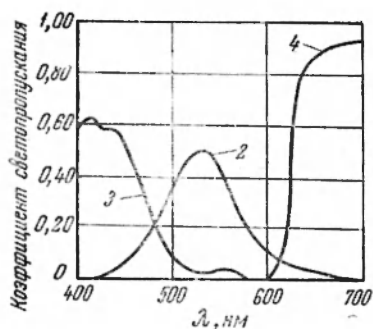


Рис. 72. Спектральная характеристика светофильтров (2—4), установленных в ФЭК-М.

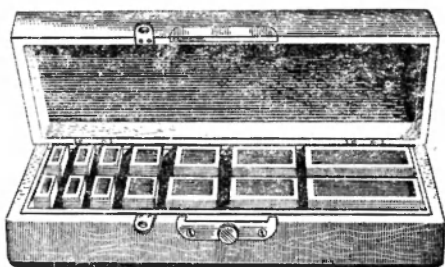


Рис. 73. Набор кювет для фотоколориметра ФЭК.

Два измерительных барабана (левый и правый) закреплены на одной оси, которая связана со щелевой диафрагмой. Щелевая диафрагма представляет собой прямоугольник, состоящий из двух отдельных пластинок с прямоугольными вырезами, которые могут передвигаться навстречу друг другу. При этом площадь прямоугольного выреза может изменяться от максимального значения до нуля. На обоих барабанах нанесено две шкалы: шкала оптической плотности *D* (красная) и коэффициента светопропускания τ (черная). Зависимость между величинами *D* и τ выражается следующим уравнением:

$$D = \lg \frac{1}{\tau}$$

Шкала правого барабана проградуирована так, что максимальное светопропускание—100% соответствует минимальному раскрытию щели, а 30% — максимальному ее раскрытию. Эта шкала коэффициентов пропускания неравномерная и в области измерений 70%—30% дает большую точность по сравнению со шкалой левого барабана.

Шкала левого барабана равномерная и проградуирована так, что 100% светопропускания соответствует максимальному раскрытию щели, а при полном закрытии щели светопропускание равно нулю. Абсолютная погрешность по шкале светопропускания соответствует 1%.

В комплект прибора входит два набора прямоугольных кювет (рис. 73). В каждом наборе имеется по две кюветы со следующей рабочей длиной: 5,0 см, 3,0 см, 1,0 см, 0,5 см, 0,3 см и 0,1 см. После работы кюветы всегда нужно хранить чистыми и сухими.

Выполнение измерений. Включают стабилизатор и дают прибору принять постоянную температуру в течение 10—15 мин, после чего наблюдается вполне удовлетворительная стабилизация напряжения. Перед измерением проверяют правильность установки осветителя. Для этого поворотом винта 2 открывают шторы фотоэлементов (см. рис. 71, а) и накладывают на окошки линз папиросную бумагу.

При правильной установке осветителя проекция нити лампы имеет вид, изображенный на рис. 74. Если осветитель установлен неправильно, то поворотом винтов 3, 4, 5 (см. рис. 71) добиваются правильной установки лампы. После этого папиросную бумагу снимают.

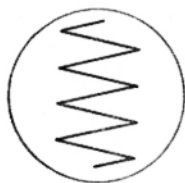


Рис. 74. Изображение нити лампы при правильной ее установке.

Измерение оптической плотности растворов проводят с помощью левого или правого барабана. Рекомендуется всегда придерживать одного приема измерения, как при построении калибровочного графика, так и при измерении оптической плотности раствора анализируемого образца.

Измерение с помощью правого барабана проводят в тех случаях, когда оптическая плотность растворов не превышает 0,5 и требуется большая точность измерений. В этом случае поступают следующим образом. На пути световых потоков устанавливают кюветы, наполненные растворителем, а шкалу правого барабана устанавливают на нулевое положение. Затем включают гальванометр на первую чувствительность и с помощью клина 12 (см. рис. 71, в) выводят стрелку гальванометра на нулевое положение. После этого гальванометр переключают на вторую чувствительность и с помощью клина 13 для тонкой наводки устанавливают стрелку гальванометра на нуль. Отключают гальванометр и на пути правого светового потока вместо кюветы с растворителем устанавливают кювету с исследуемым раствором. Включают гальванометр на первую чувствительность и с помощью измерительного барабана возвращают стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем гальванометр переключают на вторую чувствительность и уточняют измерение. Отсчеты проводят по шкале правого барабана.

С помощью левого барабана можно измерять и высокие и низкие оптические плотности. Как выше было отмечено, точность измерений на левом барабане при оптической плотности менее 0,5 ниже, по сравнению с точностью измерений правого барабана, но она вполне достаточна для проведения рядовых анализов.

При измерении с помощью левого барабана поступают следующим образом. На пути правого светового потока ставят кювету с исследуемым раствором. Шкалу левого барабана устанавливают на нулевое положение. Затем включают гальванометр на первую чувствительность и с помощью клина грубой наводки устанавливают гальванометр на нулевое положение. После этого переключают гальванометр на вторую чувствительность и с помощью клина тонкой наводки снова устанавливают гальванометр на нулевое положение. Гальванометр отключают, и на пути правого светового потока, вместо кюветы с раствором, ставят кювету с растворителем. Включают гальванометр на первую чувствительность и с помощью измерительного барабана возвращают стрелку гальванометра в нулевое положение. Затем переключают гальванометр на вторую чувствительность и измерение уточняют. Оптическую плотность или коэффициент пропускания в этом случае отсчитывают по шкале левого барабана.

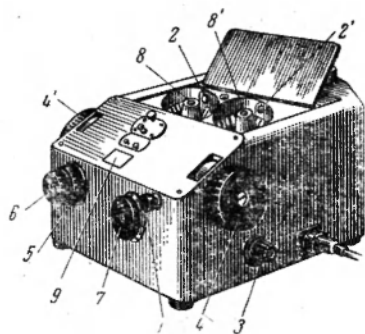


Рис. 75. Общий вид фотоэлектротроколориметра ФЭК-Н-57:

1 — рукоятка для переключения на нефелометрические и колориметрические измерения; 2, 2' — линзы; 3 — рукоятка потенциометра; 4, 4' — измерительные барабаны; 5, 6 — фотометрические клинья грубой и тонкой наводки; 7 — переключатель светофильтров; 8, 8' — кюветодержатели; 9 — шкала гальванометра.

Фотоэлектрический колориметр-нефелометр ФЭК-Н-57. Назначение этого прибора, оптическая схема и принцип измерений на нем такие же, как и в случае фотоэлектрического колориметра ФЭК-М. Однако этот прибор имеет ряд усовершенствований (рис. 75). Основное преимущество заключается в том, что в нем имеется большее количество светофильтров. Кроме того, фотоэлементы включены через усилитель, что значительно повышает чувствительность прибора.

Техника измерений отличается тем, что перед выполнением измерений необходимо проводить проверку «электрического нуля».

Для этого включают прибор и пускают световые потоки на фотоэлементы в течение 20 мин. Затем световые потоки перекрывают шторкой и проверяют нулевое положение стрелки гальванометра в течение 1—2 мин. В том случае, если стрелка гальванометра не стоит на нуле, установка на нуль осуществляется вращением рукоятки потенциометра 3 (см. рис. 75).

В качестве приемников лучистой энергии в ФЭК-Н-57 служат два сурьмяно-цезиевых фотоэлемента Ф-4, включенные по дифференциальной схеме через усилитель, который вмонтирован в нижней части корпуса.

Узел светофильтров в ФЭК-Н-57 состоит из двух наборов светофильтров, вмонтированных на дисках так же, как и в

ФЭК-М. В каждом диске по 12 отверстий, в которые вмонтированы один нейтральный фильтр и одиннадцать светофильтров с различными областями пропускания. Спектральная характери-

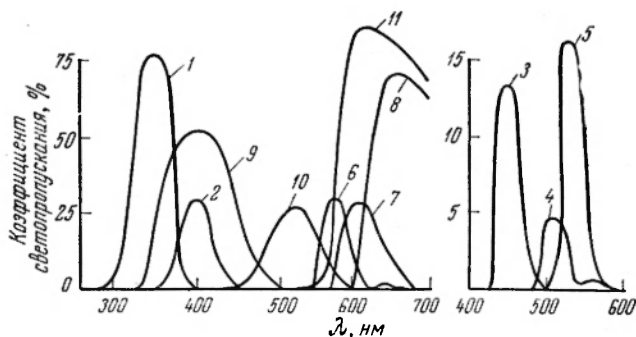


Рис. 76. Спектральная характеристика светофильтров, установленных в ФЭК-Н-57.

стика светофильтров ФЭК-Н-57 приведена ниже, а также на рис. 76.

| | | | | | | | | | |
|--|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Номер светофильтра . . . | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Эффективная длина волны, нм | Нейтральный фильтр | 360 | 413 | 453 | 508 | 536 | 584 | 610 | 656 |

Светофильтры 9 (синий), 10 (зеленый) и 11 (красный) имеют широкие полосы пропускания.

При колориметрических измерениях обычно пользуются светофильтрами 1—8, а при нефелометрических измерениях вместо нейтрального фильтра вставляют кружки простого стекла, входящие в комплект прибора, и пользуются зеленым светофильтром 10. При колориметрических измерениях рукоятка 1 (см. рис. 75) устанавливается на букву «К». При нефелометрических же измерениях установкой этой же рукоятки на букву «Н» включается диафрагма перед правым фотоэлементом, предохраняющая его от попадания рассеянного света. Кроме того, при нефелометрических измерениях надевают диафрагмы на линзы 2, 2'. Необходимо помнить, что диафрагмы имеют отверстия разных диаметров, и поэтому их нужно надевать в соответствии с надписями: «ПР» (правая) и «ЛВ» (левая).

Гальванометр в ФЭК-Н-57 имеет четыре переключения чувствительности. Поэтому при работе с ним нужно обращаться очень осторожно; большую чувствительность можно включать только после того, как при меньшей чувствительности стрелка гальванометра выведена на нуль.

Фотоэлектрический колориметр-нефелометр ФЭК-56-2. Прибор ФЭК-56-2 (рис. 77), как и ФЭК-Н-57, имеет ряд преимуществ перед ФЭК-М. Кроме того, оптика прибора дает возможность работать в ультрафиолетовой области спектра с применением ртутно-кварцевой лампы СВД-120 А.

Световой поток от источника света 1 (см. рис. 77, б) проходит через светофильтр 2, попадает на призму 3, которая делит его на два равных потока — левый и правый. Затем световые пучки проходят через конденсорные линзы 4, 4', попадают на поворотные зеркала 5, 5' и после отражения проходят через линзы 6, 6', далее попадают на кюветы 7, 7' с раствором или растворителем. Затем световые потоки попадают на линзы 8, 8', в фокусе которых помещены матовые стекла 9, 9', а за ними сурьмяно-цезиевые фотоэлементы Ф-4 10, 10'. На пути правого потока расположена щелевая диафрагма 11', которая связана со шкалой барабана 12' и является, таким образом, измерительной диафрагмой. Такая же диафрагма 11 установлена на пути левого светового потока; эта диафрагма служит для ослабления светового потока, падающего на левый фотоэлемент.

Набор светофильтров к этому прибору состоит из 9 штук. Спектральная характеристика светофильтров приведена на рис. 78. Ниже представлена эффективная длина волны светофильтров ФЭК-56-2:

| Номер светофильтра | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------------------------|
| Эффективная длина волны, нм . . . | 315 | 364 | 400 | 440 | 490 | 540 | 582 | 610 | рабочая область пропускания 630 |

Максимумы пропускания светофильтров приблизительно совпадают со спектральными линиями ртути, и поэтому их можно использовать при работе со ртутной лампой.

Установка светофильтра на пути потока света производится с помощью рукоятки 2 (см. рис. 77, а). Если наблюдается неустойчивость работы прибора (периодическое или беспорядочное размыкание и смыкание сектора индикаторной лампы), устанавливают в световые потоки еще добавочные нейтральные фильтры, которые уменьшают освещенность фотоэлементов. Аналогично ФЭК-М на барабанах ФЭК-56-2 нанесены две шкалы: черная — светопропускание в процентах и красная — оптическая плотность.

В прибор вмонтирована усилительная схема. Нуль-инструментом служит индикаторная лампа, сектор освещенности которой, наблюдаемый в окошке 5, смыкается и размыкается. При равенстве фототоков сектор индикаторной лампы смыкается. Порядок работы на ФЭК-56-2 такой же, как и на ФЭК-М, только для компенсации фототоков служат не клинья, а диафрагмы, связанные с градуированными барабанами, которые установлены на отдельных осях. Таким образом, при проведении измерений

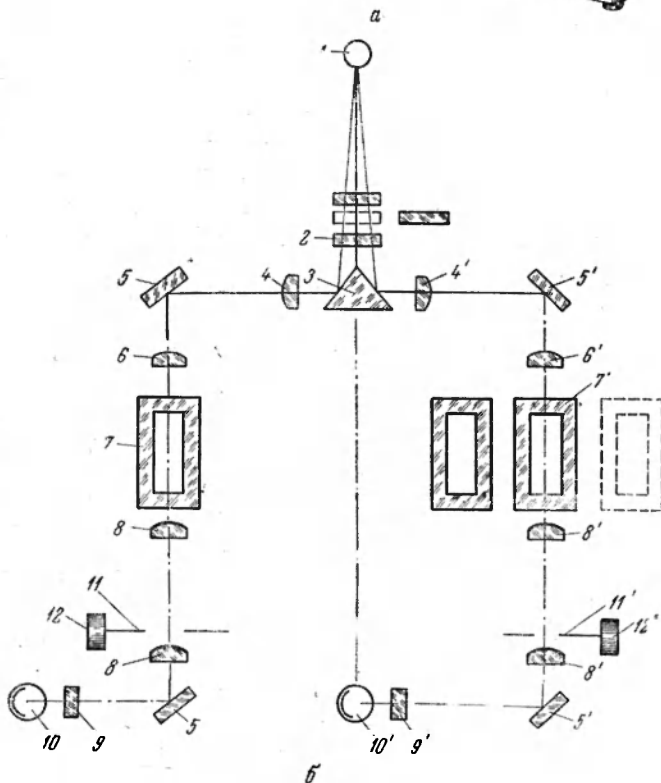
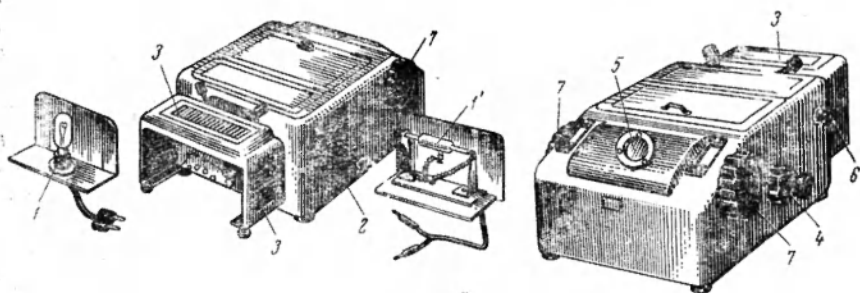


Рис. 77. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56-2:

а — общий вид; 1 — лампа накаливания; 1' — ртутно-кварцевая лампа; 2 — рукоятка переключения светофильтров; 3 — вентиляционные окна осветителя; 4 — рукоятка для перестановки кювет; 5 — окно для наблюдения индикаторной лампы; 6 — рукоятка для перекрытия световых потоков; 7 — измерительные барабины;
б — оптическая схема ФЭК-56-2: 1 — лампа накаливания; 2 — светофильтр; 3 — призма; 4, 4', 6, 6', 8, 8' — линзы; 5, 5' — зеркала; 7, 7' — кюветы; 9, 9' — матовые стекла; 10, 10' — сурьмяно-цезиевые фотоэлементы Ф-4; 11, 11' — щелевая диафрагма; 12, 12' — шторка барабана.

включают прибор, и в случае применения лампы СП-98 измерения начинают через 20 мин. При работе с ртутной лампой включают ее за 5—7 мин до начала измерения, но перед этим электро-схему прогревают в течение 20—30 мин.

Для проведения измерений при перекрытых световых потоках (шторка 2, см. рис. 77, а) помещают на пути левого пучка света кювету с растворителем, а на пути правого пучка света — кювету с испытуемым раствором и индекс правого барабана устанавливают на полное пропускание (100%). Вращая левый

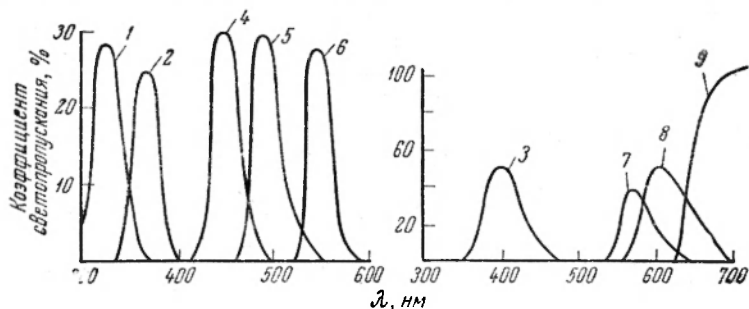


Рис. 78. Спектральная характеристика светофильтров, установленных в ФЭК-56-2.

измерительный барабан, добиваются смыкания сектора индикаторной лампы. Затем с помощью рукоятки 4 на пути правого светового потока ставят кювету с растворителем и вращением правого барабана снова добиваются смыкания сектора индикаторной лампы. Оптическую плотность отсчитывают по шкале правого барабана.

§ 4. Главные типы спектрофотометров

Спектрофотометры дают возможность применять монохроматический свет для проведения фотометрических измерений. Применение спектрофотометров повышает точность фотометрических измерений, так как измерение светопоглощения в узком участке спектра дает более строгую пропорциональность между общей концентрацией определяемого компонента и численным отклонением показателя прибора.

Преимущество применения монохроматического света заключается также в том, что можно выбрать участок спектра, где светопоглощение мало изменяется при небольших и допустимых колебаниях рН, солевого состава раствора и т. п. Кроме того, применение монохроматического света дает возможность проводить измерения в присутствии посторонних веществ, поглощающих свет в близких к максимуму поглощения определяемого вещества областях спектра. При этом влияние посторонних веществ уменьшается или вовсе устраняется. Таким образом, применение моно-

хроматического света увеличивает специфичность фотометрических методов анализа.

В настоящее время промышленность СССР выпускает ряд одноплечих спектрофотометров СФ-4А, СФД-1, СФД-2 и др., а также саморегистрирующие спектрофотометры СФ-10 и СФ-8. Спектрофотометр СФ-8 дает возможность автоматически регистрировать спектр пропускания и излучения в области 195—2500 нм.

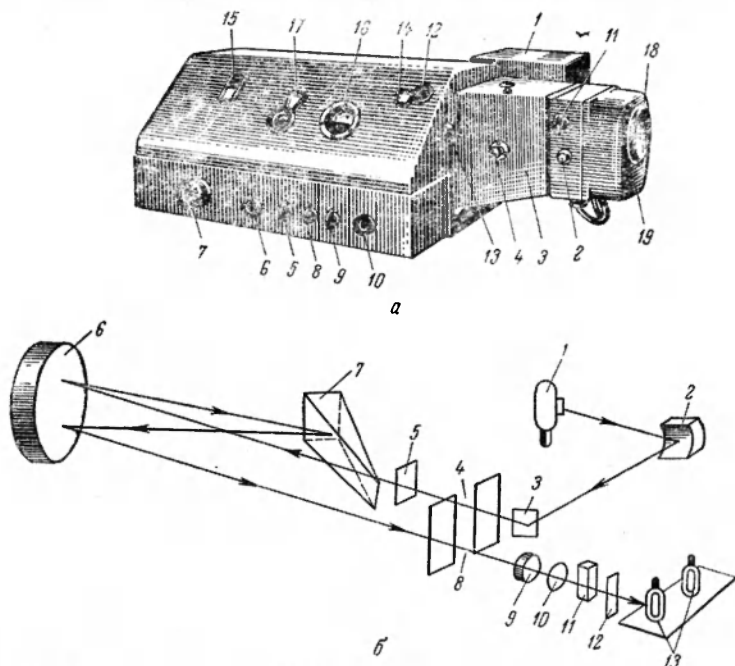


Рис. 79. Спектрофотометр СФ-4А:

а — общий вид: 1 — осветитель; 2 — рукоятка передвижения фотоэлементов; 3 — кюветное отделение; 4 — рукоятка каретки с кюветами; 5 — переключатель чувствительности; 6 — потенциометр чувствительности; 7 — рукоятка вращения призмы (длины волны); 8 — переключатель пределов измерения; 9, 10 — рукоятка для грубой и тонкой наводки, компенсации темнового тока; 11 — рукоятка шторки фотоэлемента; 12 — рукоятка для изменения ширины щели; 13 — рукоятка установки светофильтра; 14 — шкала ширины щели; 15 — шкала длины волны; 16 — шкала темнового тока; 17 — шкала отсчетного потенциометра; 18 — осушительный патрон; 19 — отделение для установки фотоэлементов;
б — оптическая схема: 1 — осветитель; 2 — вогнутое зеркало; 3 — плоское зеркало; 4 — входная щель; 5 — защитная кварцевая пластинка; 6 — сферическое зеркало; 7 — диспергирующая призма; 8 — выходная щель; 9 — линза; 10 — светофильтр; 11 — кювета; 12 — защитная пластинка; 13 — фотоэлемент.

Спектрофотометр СФ-4А. Кварцевый спектрофотометр СФ-4А дает возможность вести измерения в пределах 220—1100 нм.

Общий вид спектрофотометра СФ-4А и его оптическая схема представлены на рис. 79. Источником непрерывного (не линейчатого) светового потока служит водородная лампа (220—320 нм) и лампа накаливания (320—1100 нм). Кроме того, к прибору прилагается ртутная лампа, которая служит для проверки градуи-

ровки шкалы длин волн. При работе в определенной области спектра или при настройке прибора устанавливают необходимый осветитель. Световой поток от осветителя 1 попадает на вогнутое зеркало 2, где свет собирается и направляется на плоское зеркало 3, которое подает световой поток на входную щель 4. Перед входной щелью устанавливается защитная кварцевая пластинка 5. Световой поток, пройдя через входную щель, попадает на сферическое зеркало 6, которое посылает параллельный поток света на призму 7. Разложенный поток света попадает обратно на сферическое зеркало 6 и фокусируется на выходной щели 8, которая расположена под входной щелью. Поворотом призмы получают на выходе свет различных длин волн. Из выходной щели свет проходит через линзу 9, светофильтр 10, который поглощает рассеянный свет, кювету 11 с исследуемым раствором (или через исследуемую пластинку) и, пройдя защитную пластинку 12, попадает на фотоэлемент 13.

Для поглощения рассеянного света, выходящего из монохроматора, при работе в области спектра 320—380 нм устанавливают светофильтр из стекла УФС-2, а при работе в области 590—700 нм — из стекла ОС-14. При работе в других областях спектра светофильтры не применяют. Приемниками светового потока служат фотоэлементы: для измерения в области 220—650 нм — сурьмяно-цезиевый, а для измерений в области 600—1100 нм — кислородно-цезиевый.

Проведение измерений. Лампа накаливания, водородная и ртутная лампы прибора питаются от сети через стабилизатор. Поворотом зеркала 2 (рис. 79, б) направляют пучок света от выбранного осветителя 1 и включают стабилизатор. Затем устанавливают необходимый фотоэлемент. При работе в области длин волн 220—650 нм пользуются сурьмяно-цезиевым фотоэлементом (рукоятка 2 задвинута до отказа), а при измерении в области спектра 600—1100 нм пользуются кислородно-цезиевым фотоэлементом (рукоятка вытянута до упора). В кюветное отделение 3 устанавливают две или четыре кюветы (см. рис. 79, а). Одна из них наполнена растворителем (или раствором сравнения), а вторая — исследуемым раствором. При установке четырех кювет три кюветы заполняются исследуемыми растворами разной концентрации. Это удобно в тех случаях, когда нужно измерить оптическую плотность нескольких растворов одного и того же вещества, но разной концентрации, например при построении калибровочных графиков, при массовых анализах и в других случаях. Необходимо устанавливать кювету с растворителем всегда на определенном месте. Кюветы переставляют с помощью рукоятки 4, передвигая каретку на пути выходящего из монохроматора светового потока, включают прибор и ожидают 10 мин для установления постоянной температуры ламп. Затем устанавливают переключатель чувствительности 5 на одно

из положений 1—4, а потенциометр чувствительности 6 — в среднее положение. Положение ступени чувствительности соответствует работе со щелями различной ширины. Положение «1» соответствует наибольшей ширине щели, а положение «4» — наименьшей. С уменьшением ширины щели уменьшается и точность отсчета оптической плотности. Поэтому до окончания измерения нужно сохранять установленную ширину щели. Затем, вращая рукоятку 7 в сторону увеличения

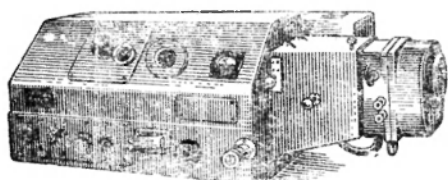


Рис. 80. Спектрофотометр СФД-2.

длины волны, устанавливают шкалу на большую длину волны, чем необходимо (около 5 $\mu\text{м}$), а потом медленно вращая рукоятку в сторону меньших длин волн до установления шкалы на необходимой области пропускания. Переключатель 8 устанавливают в положение «выкл.». При закрытом фотоэлементе компенсируют темновой ток с помощью грубой и тонкой наводки (рукоятки 9 и 10). Затем с помощью рукоятки 11 открывают фотоэлемент и, изменяя щель (рукоятка 12), устанавливают стрелку миллиамперметра 14 на нулевое положение. Ставят кювету с исследуемым образцом на пути светового потока и рукоятку 8 устанавливают на положение «1», затем с помощью отсчетного потенциометра 17 возвращают стрелку миллиамперметра на нулевое положение и записывают показания отсчетного потенциометра. Для проверки правильности измерения на пути выходящего пучка света устанавливают кювету с растворителем (или раствором сравнения) и рукоятку 8 в положение «выкл.»; если при этом стрелка миллиамперметра заметно отклонилась, измерение повторяют.

При включении стабилизатора напряжения необходимо строго придерживаться инструкции, которая прилагается к прибору. Установка и проверка длин волн, а также возможные помехи при работе на спектрофотометре также указаны в инструкции.

Спектрофотометр СФ-5. Оптическая схема, принцип действия и проведение измерений на этом спектрофотометре такие же, как и в случае спектрофотометра СФ-4 или СФ-4А. Однако на этом спектрофотометре установлена стеклянная оптика; поэтому на нем можно проводить измерения только в области 380—1100 $\mu\text{м}$.

Спектрофотометр СФД-2 (рис. 80). В этом спектрофотометре монохроматизация света достигается с помощью дифракционной решетки; при этом создается одинаковая линейная дисперсия по всему участку (3,2 $\mu\text{м}$ на 1 мм). С помощью этого спектрофотометра можно проводить измерения в области 220—1000 $\mu\text{м}$. Принцип работы и оптическая схема прибора такие же, как для СФ-4А.

Регистрирующий спектрофотометр СФ-10 (рис. 81). Прибор дает возможность измерять оптическую плотность (пропускание

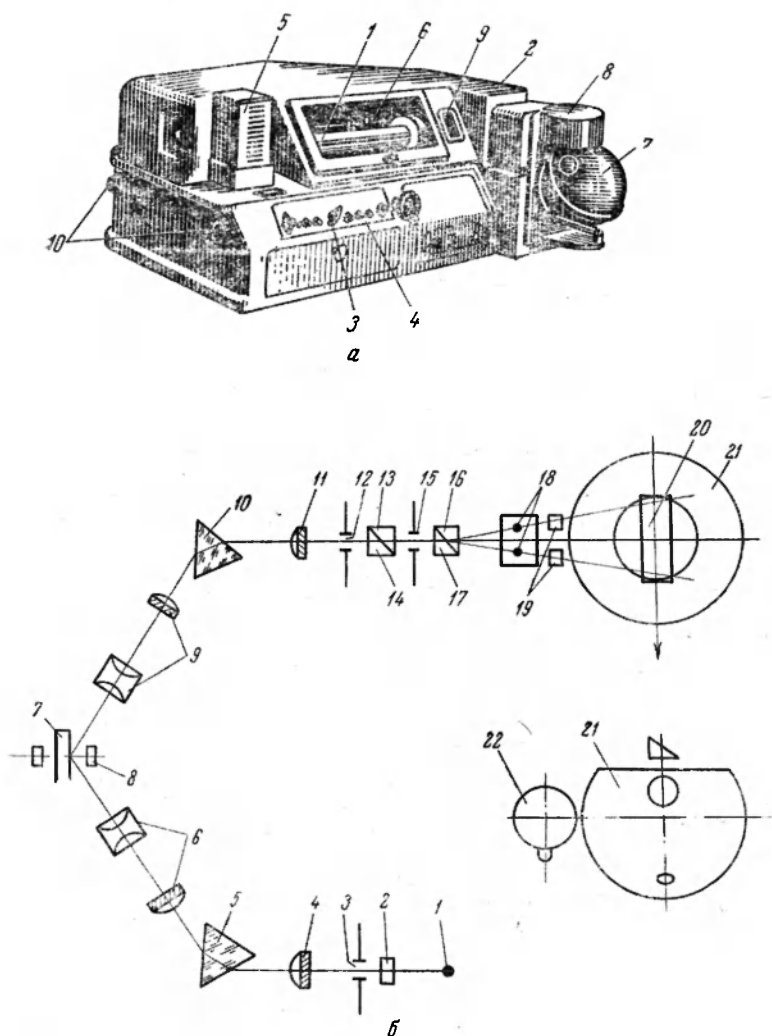


Рис. 81. Регистрирующий спектрофотометр СФ-10:

а — общий вид: 1 — барабан для установки бланка записи спектра поглощения; 2 — маховичок для переключения кулачка оптической плотности и пропускания (на рисунке не виден); 3 — переключатель скорости записи; 4 — пульт управления прибором; 5 — осветитель; 6 — перо для записи; 7 — интегрирующая сфера; 8 — кюветная камера; 9 — шкала длин волн; 10 — рукоятки для перестановки прибора (при необходимости выдвигаются);
б — оптическая схема: 1 — лампа накаливания (К-30); 2 — конденсор; 3 — входная щель; 4 — коллиматор; 5, 10 — диспергирующие призмы; 6, 9, 11, 13, 17 — линзы; 7 — зеркало; 8 — щелевая диафрагма; 12 — щель; 14 — призма Рошона; 15 — диафрагма; 16 — призма Волластона; 18 — полулинзы; 19 — кюветы; 20 — призма; 21 — интегрирующая сфера; 22 — фотозлемент.

или отражение в процентах) окрашенных и мутных растворов в видимой области спектра (400—750 нм). Этот прибор удобно применять для изучения спектров поглощения растворов и окрашенных стекол. Для аналитических работ применение его не имеет смысла, так как при анализе важно не положение максимума или форма спектра поглощения, а точная величина оптической плотности при определенной длине волны.

При работе прибора нить лампы накаливания 1 (см. рис. 81, б) изображается конденсором 2, через входную щель 3, в плоскости объектива коллиматора 4. Затем поток света проходит диспергирующую призму 5. Спектр фокусируется системой линз 6 на щель между зеркалом 7 и щелевой диафрагмой 8. Эта щель вырезает участок спектра, который проходит через систему линз 9, призму 10, линзу 11, выходную щель 12 и через линзу 13, двоякопреломляющую призму Рошона 14, диафрагму 15, призму Волластона 16 и линзу 17, которая дает изображение выходной щели в плоскости полулинз 18. Два изображения выходной щели после призмы Волластона проходят полулинзы 18 и кюветы 19 с раствором и растворителем (или твердые образцы) и оба пучка отклоняются на 90° призмой 20, попадают через входное окно на два белых отражателя, которые находятся внутри интегрирующей сферы 21. Многократно отраженный внутри сферы свет попадает на фотоэлемент 22.

С помощью кинематического устройства производится автоматическая запись спектра поглощения на специальном бланке, установленном на барабане, как это показано на рис. 81, а.

Проведение измерений. Устанавливают бланк на барабане 1, перо заполняют чернилами и помещают его в специальное устройство; маховичок 2 (на рис. 81, а) ставят в положение «Д». Включают усилитель в сеть и с помощью переключателя 3 ставят на определенную скорость записи. Положение «4» соответствует примерно 3 мин, а положение «1» — 10 мин записи. Включают мотор модулятора, затем включают лампу и мотор отработки. При этом необходимо наблюдать, чтобы перо двигалось вправо и останавливалось на нулевой отметке. Если перо движется влево, то меняют положение переключателя «изменения направления». Затем отключают мотор отработки. Отключают также лампу накаливания и в левую часть кюветного отделения устанавливают кювету с исследуемым раствором, а в правую — кювету с растворителем (раствором сравнения). Опускают перо на бланк, включают мотор отработки, лампу, после остановки пера включают мотор длин волн и производят запись.

Кюветы фотоколориметров и спектрофотометров. Лучшими кюветами для фотоколориметров и спектрофотометров являются стеклянные кюветы при измерении в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. При работе в ультрафиолетовой обла-

сти применяют кюветы с кварцевыми стенками. Наиболее удобные в работе прямоугольные кюветы. Очень удобно, если стенки, за которые необходимо брать руками, сделаны из матированного стекла. При работе с различными легко летучими растворителями кюветы закрывают крышками. На рис. 82 представлены разные кюветы фотоколориметров и спектрофотометров. Как уже было отмечено выше, чувствительность фотометрических методов

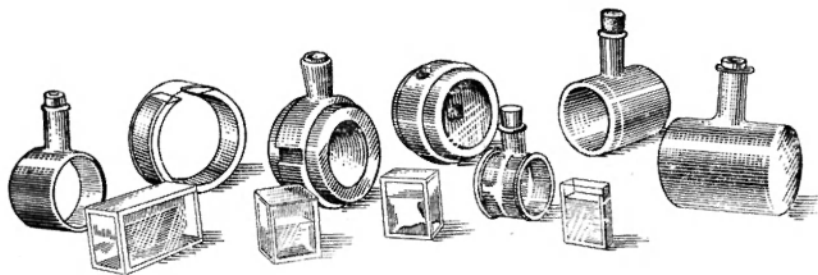


Рис. 82. Кюветы фотоколориметров и спектрофотометров.

можно повысить на 1—2 порядка, если применять большую толщину фотометрического слоя. Для этого нужны кюветы малого объема и с большой толщиной слоя. Такие кюветы лучше изготавливать из стеклянных трубок, отверстия которых закрывают строго параллельными стенками. К сожалению, промышленность пока таких кювет не выпускает.

В литературе описано устройство микроспектрофотометра [10], состоящего из микроскопа, фотоумножителя и кювет диаметром 1 мм. В этом приборе можно измерять оптическую плотность при объеме испытуемого раствора 10 мкл.

§ 5. Измерение концентрации при помощи фотоколориметров и спектрофотометров

Метод калибровочного графика. Пользуясь стандартными растворами, строят калибровочный график, вычерчиваемый на миллиметровой бумаге. Имея такой, предварительно построенный калибровочный график, измеряют оптическую плотность ($\lg I_0/I$) исследуемого раствора и по калибровочному графику находят содержание вещества в исследуемом растворе.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл наливают различные количества стандартного раствора определяемого элемента и соответствующие реактивы согласно методике, затем разбавляют водой, буферным раствором или соответствующим растворителем до метки и хорошо перемешивают. Для построения калибровочного графика необходимо приготовить 11—13 растворов с различным содержанием определяемого элемента,

с таким расчетом, чтобы это количество стандартов охватило все колебания, в пределах которых может изменяться содержание определяемого элемента*.

В кювету сравнения наливают воду или другой растворитель. В тех случаях, когда предполагают определять элемент в техническом материале (руда, сталь, чугун и т. д.), наливают не воду, а раствор, содержащий те же вещества и приблизительно в тех же количествах, что и анализируемая проба, без определяемого элемента (такой раствор называется «нулевым» раствором) и все применяемые в анализе реактивы. Например, при определении титана в чугуне в качестве нулевого раствора применяют раствор чугуна, не содержащего титана. Если раствор реагента бесцветен, последний можно не добавлять к раствору образца, так при определении фосфора в чугуне в качестве «нулевого» раствора применяют раствор того же чугуна без молибдата аммония.

Кюветы с «нулевым» и стандартными растворами вставляют в гнезда приборов и измеряют оптическую плотность при соответствующем светофильтре или при определенной длине волны. Затем стандартный раствор выливают, в кювету наливают другой стандартный раствор, с более высоким содержанием определяемого компонента, и измеряют оптическую плотность. Так измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов с различным содержанием определяемого вещества. По полученным данным на миллиметровой бумаге строят график. На оси абсцисс откладывают содержание вещества в миллиграммах, молях или процентах, а на оси ординат откладывают величину оптической плотности соответствующего раствора. На калибровочном графике должно быть обязательно написано, что применяли в качестве раствора сравнения.

Измерение концентрации определяемого элемента в испытуемом растворе. Кюветы прибора заполняют «нулевым» и испытуемым растворами и измеряют оптическую плотность испытуемого раствора. Допустим, при этом оказалось, что оптическая плотность исследуемого раствора равна 0,42. Через соответствующую точку на оси ординат проводят перпендикуляр, а от точки пересечения этого перпендикуляра с калибровочным графиком опускают перпендикуляр на ось абсцисс и таким образом находят концентрацию испытуемого раствора. Если на оси абсцисс нанесены значения содержания определяемого компонента в процентах, тогда сразу находят процентное содержание. Это возможно только при условии, что для анализа всегда берется одинаковая навеска и пользуются одной и той же кюветой, а также соблюдают одинаковые другие условия проведения опыта.

* При построении калибровочного графика необходимо подбирать концентрацию растворов и толщину кюветы таким образом, чтобы крайние значения оптической плотности составляли от 0,05 до 1,5—2,0. Измерение оптической плотности ниже 0,05 и выше 1,5 приводит к значительному увеличению ошибки определения.

Калибровочный график можно также построить, исходя из одного стандартного образца (образца с известным содержанием компонентов); для этого берут различные навески образца, которые затем растворяют в определенном объеме растворителя. Конечные объемы приготовленных растворов должны быть одинаковыми.

Калибровочные графики необходимо время от времени проверять, лучше всего эту проверку проводить по стандартным образцам.

Расчет содержания вещества по молярному коэффициенту поглощения. Этот метод используют при работе с фотоколориметрами, спектрофотометрами, а также для измерений с фотометром Пульфриха. Метод применим только в тех случаях, когда поглощающее свет вещество в растворе при данных условиях строго подчиняется закону Бэра. Концентрацию вещества вычисляют по формуле:

$$C = \frac{D}{\epsilon b}$$

Из этого уравнения видно, что, измерив оптическую плотность испытуемого раствора, можно найти содержание в нем определяемого компонента, если известна величина ϵ . Молярные коэффициенты поглощения зависят от длины волны. На практике часто пользуются приборами со светофильтрами с несколько различными областями пропускания, поэтому при определении следует, пользуясь стандартными растворами, найти величину ϵ для данного прибора с данным светофильтром, а затем по этой величине рассчитывать концентрации определяемого компонента.

В таком случае готовят стандартный раствор и определяют его оптическую плотность. Если в дальнейшем будут применять одну и ту же кювету, тогда толщину слоя b можно не учитывать, так как она будет постоянной. После этого наливают в кювету испытуемый раствор и измеряют его оптическую плотность.

В тех случаях, когда раствор исследуемого объекта содержит посторонние вещества, поглощающие свет, необходимо учесть результат холостого опыта.

§ 6. Стандарты для проверки спектрофотометров

При работе со спектрофотометрами необходимо иметь возможность проверять правильность их отсчетов в двух отношениях.

а) Правильность установки шкалы длин волн, этот контроль выполняется с помощью ртутной лампы, которая имеет линейчатый спектр. Длины волн наиболее интенсивных линий ртутной кварцевой лампы указаны в паспорте и в различных справочниках.

б) Правильность показаний шкалы оптической плотности. На правильность этой шкалы, к сожалению, часто не обращают достаточного внимания, что приводит к разногласиям в расчете различных факторов. Для проверки правильности показаний шкалы оптической плотности рекомендуют растворы определенных соединений,

Оптическая плотность стандартных растворов хромата калия, сульфата кобальта аммония и сульфата меди
(Толщина слоя во всех случаях 1,000 см)

| Длина волны нм | Оптическая плотность K_2CrO_4 | Оптическая плотность растворов | | | Длина волны нм | Оптическая плотность растворов | | | Длина волны нм | Оптическая плотность растворов | | |
|-------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|----------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|----------|
| | | растворов | | | | растворов | | | | растворов | | |
| | | K_2CrO_4 | $(NH_4)_2Co(SO_4)_2$ | $CuSO_4$ | | K_2CrO_4 | $(NH_4)_2Co(SO_4)_2$ | $CuSO_4$ | | K_2CrO_4 | $(NH_4)_2Co(SO_4)_2$ | $CuSO_4$ |
| 210 | — | 0,0458 | — | — | 410 | 0,1972 | 0,0168 | 0,0019 | 530 | — | 0,0158 | 0,0518 |
| 215 | 1,4318 | 0,0434 | — | — | 420 | 0,1261 | 0,0224 | 0,0016 | 600 | — | 0,0137 | 0,0350 |
| 220 | 0,4359 | 0,0621 | — | — | 430 | 0,0841 | 0,0340 | 0,0014 | 610 | — | 0,0124 | 0,0855 |
| 225 | 0,2218 | 0,0918 | — | — | 435,8 (Hg) | 0,0650 | 0,0437 | 0,0013 | 620 | — | 0,0115 | 0,1125 |
| 230 | 0,1675 | 0,1457 | — | — | 440 | 0,0535 | 0,0522 | 0,0012 | 630 | — | 0,0112 | 0,143 |
| 235 | 0,2076 | 0,2187 | — | — | 450 | 0,0325 | 0,0773 | 0,0011 | 640 | — | 0,0110 | 0,181 |
| 240 | 0,2933 | 0,3143 | — | — | 460 | 0,0173 | 0,1031 | 0,0011 | 650 | — | 0,0105 | 0,223 |
| 245 | 0,3693 | 0,4202 | — | — | 470 | 0,0083 | 0,1213 | 0,0012 | 660 | — | 0,0097 | 0,273 |
| 250 | 0,4962 | 0,5528 | 0,0038 | 0,0090 | 480 | 0,0035 | 0,1349 | 0,0014 | 637,8 (He) | — | 0,0089 | 0,319 |
| 255 | 0,5719 | 0,6543 | — | — | 490 | 0,0005 | 0,1472 | 0,0018 | 670 | — | 0,0087 | 0,333 |
| 260 | 0,6345 | 0,8297 | 0,0040 | 0,0063 | 491,5 (Hg) | — | 0,1497 | 0,0019 | 680 | — | 0,0076 | 0,357 |
| 265 | 0,6968 | 0,9353 | — | — | 500 | 0,0000 | 0,1635 | 0,0026 | 690 | — | 0,0056 | 0,451 |
| 270 | 0,7447 | 0,9914 | 0,0050 | 0,0016 | 501,6 (He) | — | 0,1661 | 0,0028 | 700 | — | 0,0054 | 0,527 |
| 275 | 0,7620 | 0,9872 | — | — | 510 | — | 0,1742 | 0,0033 | 710 | — | 0,0046 | 0,592 |
| 280 | 0,7235 | 0,9281 | 0,0065 | 0,0035 | 520 | — | 0,1689 | 0,0055 | 720 | — | 0,0033 | 0,655 |
| 285 | 0,5952 | 0,8182 | — | — | 530 | — | 0,1452 | 0,0079 | 730 | — | 0,0032 | 0,715 |
| 290 | 0,4295 | 0,6640 | — | — | 540 | — | 0,1113 | 0,0111 | 740 | — | 0,0030 | 0,768 |
| 295 | 0,2782 | 0,5229 | 0,0088 | 0,0028 | 545,1 (Hg) | — | 0,0901 | 0,0135 | 750 | — | 0,0028 | 0,817 |
| 300 | 0,1518 | 0,3372 | 0,0125 | 0,0023 | 550 | — | 0,0775 | 0,0155 | — | — | — | — |
| 305 | 0,0809 | 0,2840 | 0,0144 | 0,0021 | 560 | — | 0,0436 | 0,0219 | — | — | — | — |
| | | | | | 570 | — | 0,0308 | 0,0292 | — | — | — | — |
| | | | | | 578,0 (H β) | — | 0,0219 | 0,0360 | — | — | — | — |
| | | | | | 580 | — | 0,0217 | 0,0330 | — | — | — | — |
| | | | | | 587,6 (H γ) | — | 0,0167 | 0,0457 | — | — | — | — |

для которых спектр поглощения многократно проверен различными методами. Такие растворы называют стандартами спектрального пропускания (поглощения). При использовании этих стандартов необходимо точно соблюдать условия их приготовления, которые обеспечивают постоянство химического состава поглощающих свет частиц в растворе. Например, в случае применения в качестве стандарта раствора хромата калия необходимо создать определенное рН раствора, так как хромат-ионы легко переходят в бихромат-ионы, спектр поглощения которых резко отличается от спектра поглощения хромат-ионов (см. рис. 43, стр. 142).

Данные оптической плотности растворов хромата калия, сульфата кобальта-аммония и сульфата меди, которые рекомендованы в качестве стандартов для проверки спектрофотометров [11], приведены в табл. 9.

Проверка оптической плотности этих растворов многими методами показала, что они в широких пределах подчиняются закону Бэра. Готовят эти растворы следующим образом:

1. *Раствор хромата калия.* Растворяют 0,0400 г K_2CrO_4 в 0,05 н. растворе КОН, с помощью этого же раствора щелочи переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки тем же раствором щелочи. После перемешивания нефiltrованный раствор применяют для проверки спектрофотометров.

2. *Раствор сульфата кобальта-аммония.* Навеску сульфата кобальта-аммония $CoSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (14,481 г) помещают в стакан и заливают дистиллированной водой, к которой прибавлено 10,0 мл серной кислоты (пл. 1,835 г/мл). После растворения навески раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и применяют нефiltrованным.

3. *Раствор сульфата меди.* Навеску сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 20,00 г помещают в стакан и заливают дистиллированной водой, к которой прибавлено 10,0 мл серной кислоты (пл. 1,835 г/мл). После растворения навески переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и применяют нефiltrованным.

Для проверки правильности настройки спектрофотометров по шкале длин волн и по величине оптической плотности выпускают также специальные светофильтры, которые прилагаются к спектрофотометрам (например, такие светофильтры прилагаются к спектрофотометрам СФ-10 и др.). Эти стеклянные светофильтры трудно изготовить со строго одинаковой спектральной характеристикой, поэтому каждый светофильтр имеет свою характеристику, которая указывается в паспорте, прилагаемом к набору светофильтров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вендт В. П., Зав. лаб., 14, 993 (1948).
2. Лукьянов С. Ю., Фотоэлементы и их применение, Изд. АН СССР, 1948.
3. Иоффе А. Ф., Физика полупроводников, Изд. АН СССР, 1957.
4. Угай Я. А., Введение в химию полупроводников, Изд. «Высшая школа», 1965.
5. Полупроводниковые фотоприемники и преобразователи излучения. Сборник статей, Изд. «Мир», 1965.
6. Чечик Н. О., Файнштейн С. М., Лифшиц Т. М., Электронные умножители, под редакцией С. Ю. Лукьянова, Гостехтеоретиздат, 1954.
7. Кубецкий Л. А., Авт. свид. № 24040. Заявлен 4 августа 1930 г. (СССР).
8. Справочник по дозиметрическим, радиометрическим и электронно-физическим приборам, сцинтилляторам и фотоумножителям. Атомиздат, 1959.
9. Wallach D., Surgenor D., Anal. Chem., 30, 1879 (1958).
10. Гибсон К., в сб. «Абсорбционная спектроскопия», Издательство, 1953, стр. 22.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ТОЧНОСТЬ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 1. Чувствительность фотометрических методов

При выборе метода нередко решающим критерием является его чувствительность. Это относится в первую очередь к анализу веществ особой чистоты, к контролю производства полупроводниковых, жаростойких материалов или монокристаллов, при анализе промышленных вод, воздуха и т. п. Кроме того, чувствительность метода всегда влияет и на точность: более чувствительный метод дает, при прочих равных условиях, более крутой угол наклона калибровочного графика, поэтому при отсчете величин оптической плотности возникает меньшая относительная ошибка.

Различают абсолютную и относительную чувствительность. Абсолютная чувствительность отвечает понятию открываемого минимума и выражается обычно в весовых единицах, например в микрограммах. Относительная чувствительность отвечает понятию предельного разбавления и выражается величиной концентрации определяемого компонента или весовым количеством его в некотором реально применяемом объеме. Еще точнее определение чувствительности как отношения содержания определяемого вещества в микрограммах ($\mu\text{кг}$) к объему кюветы с указанием величины оптической плотности, наблюдаемой при этой концентрации, объеме и толщине слоя. Абсолютная чувствительность зависит не только от физических и химических факторов, но и от объема кюветы и ряда технических причин. Поэтому ниже рассматривается главным образом лишь относительная чувствительность. Если правильно установлена относительная чувствительность, то расчет абсолютной чувствительности не представляет трудности.

Часто чувствительность метода выражают предельным минимальным процентным содержанием данного компонента в анализируемом материале. Одним из недостатков такого выражения чувствительности метода является произвольность установления минимума. Кроме того, в этом случае часто становится субъективным и сопоставление чувствительности реакции, применяемой в фотометрии для определения того или другого иона в разных материалах. Это связано с тем, что многие методики предусматри-

вают предварительное выделение (обогащение) примеси, а затем ее определение. Таким образом, одна и та же реакция, применяемая для фотометрического определения одного и того же иона, может иметь разную чувствительность в зависимости от предварительной подготовки пробы к анализу.

Тем не менее такая характеристика метода анализа важна для практических целей, так как она включает всю сумму возможных ошибок при растворении, разделении элементов, переведении определяемого компонента в окрашенное соединение и при измерении интенсивности светопоглощения.

Необходимо отличать *чувствительность метода анализа от чувствительности фотометрической реакции* того или другого элемента или его соединения. Последняя характеристика зависит только от выбора реактива и условий реакции. Между тем чувствительность метода анализа можно увеличить различными техническими приемами, например увеличив исходную навеску материала или толщину слоя кюветы или величину аликвотной части раствора и т. п. Чувствительность метода анализа (в целом) зависит также от выбора методов растворения, отделения мешающих компонентов и других подготовительных операций.

Таким образом, чувствительность метода анализа некоторого материала, выраженная в процентах, является ценной характеристикой. Необходимо лишь, чтобы она сопровождалась не только описанием метода, но и указанием величины исходной навески, аликвотной части, толщины слоя, а также величины оптической плотности, наблюдавшейся при данном минимальном количестве определяемого компонента. Кроме того, должно быть указано среднее значение оптической плотности «холостого» раствора и колебания этой величины. Значение последних данных рассмотрено ниже подробнее.

Часто чувствительность фотометрического метода выражают в виде минимальной массы определяемого вещества в том объеме, который реально используется в конечной стадии определения. В этом случае нередко допускаются грубые ошибки в выражении чувствительности. Эти ошибки заключаются, например, в том, что чувствительность выражают в виде весовых единиц, отнесенных к такому объему, который никогда не достигается реально в условиях анализа.

При определении какого-то компонента по некоторой методике можно определить 1 $\mu\text{кг}$ вещества в 20 мл конечного объема. В этих случаях нередко авторы выражают чувствительность предлагаемого метода как 0,05 $\mu\text{кг}$ в 1 мл . Если теперь другой исследователь попытается определить даже 0,1 $\mu\text{кг}$ вещества в другом материале, то он убедится, что указанной чувствительности практически достичь невозможно. Таким образом, чувствительность следует характеризовать через весовое количество определяемого компонента в практически достигнутом конечном объеме, т. е. для нашего случая 1 $\mu\text{кг}$ в 20 мл .

Другой весьма распространенной ошибкой является выражение чувствительности как некоторой границы «видимости» присутствия данного компонента без указания количественных характеристик,

т. е. без указания толщины фотометрируемого слоя и оптической плотности, примененных светофильтров, влияния посторонних ионов и т. д.

Иногда, особенно в зарубежной литературе, чувствительность фотометрических методов выражают по Сенделу, а именно через количество микрограммов вещества на $см^2$ ($мгк/см^2$). Это условная величина, означающая весовое количество вещества, которое можно определить при толщине раствора в 1 см и при поперечном сечении кюветы в 1 $см^2$. Эту величину находят по пределу видимости человеческого глаза или чувствительности прибора, при которых отмечается разница в окраске или поглощении света между испытуемым раствором и раствором сравнения. Однако такое выражение чувствительности неудобно для решения практических вопросов, так как остается чисто субъективным «предел видимости», а также отсутствует связь с величиной навески, объемом раствора и т. д. Это выражение неудобно и при рассмотрении теоретических вопросов, так как оно не связывает чувствительность с обычной в спектрофотометрии характеристикой окрашенного соединения — его молярным коэффициентом светопоглощения в области максимума (или — оптимума).

Для наиболее общего определения чувствительности любого метода исследования в физике, химии, биологии и т. п. необходимо учитывать не только интенсивности «сигнала», но также и значения колебаний фона (флуктуаций фона). Чувствительность любого метода анализа можно выразить как минимальную концентрацию или количество вещества, которое дает в данном методе сигнал, превышающий флуктуацию фона (холостого опыта) в n раз. Число n в известной степени условно и зависит, в частности, от числа параллельных опытов. Для большей части методов химического анализа можно принять, что $n=2$; таким образом, чувствительность можно выразить количеством вещества, при котором сигнал вдвое превышает флуктуацию фона.

Например, значение этого общего положения для эмиссионного спектрального анализа (и других) доказано экспериментально [1] и рекомендовано для некоторых аппаратурных методов [2]. Порог относительной чувствительности эмиссионного спектрального анализа определяется только отношением почернения «сигнала» к колебаниям почернения фона пластинки. Поэтому, например, расширение щели, или увеличение навески, или применение более чувствительных фотопластинок и т. п. не дает эффекта, так как наряду с увеличением интенсивности сигнала увеличивается интенсивность и колебаний фона. Наоборот, некоторые методы, понижающие значение и флуктуацию фона, приводят к повышению чувствительности при той же интенсивности сигнала.

В фотометрическом анализе имеется много источников колебаний фона. Довольно велики колебания фона при различных условиях измерения оптической плотности. Так, работы многих исследователей показывают, что при $D < 0,05$ или даже при $D < 0,1$ рез-

ко возрастает квадратичная ошибка измерения на самых разнообразных спектрофотометрах. Это в общем обусловлено тем, что принцип измерения заключается в установлении малой разницы двух довольно интенсивных световых потоков. Далее, несомненно, как в каждом химическом методе, колебания параллельных опытов обусловлены также химическими факторами — влиянием посторонних электролитов, pH раствора, концентрации реактива, примесями в различных вспомогательных реактивах и т. д. По многим данным, обусловленные химическими факторами флуктуации фона не ниже тех, которые обусловлены, например, невоспроизводимостью установки кювет и состояния их стенок; последняя ошибка может, например, составлять $\pm 0,5\%$ [3, 4].

Для увеличения чувствительности метода анализа, например, полупроводниковых материалов, иногда прибегают к увеличению навески при условии получения аналитических концентратов. Однако этот прием приводит к цели только до некоторого предела, связанного с загрязнениями в реактивах. Чем больше навеска, тем больше необходимо кислоты для растворения, реактивов для отделения и т. д., одновременно растет и значение результата холостого опыта.

На основе многочисленных литературных данных можно принять, что флуктуации фона отвечают колебаниям оптической плотности в пределах $\pm 0,03$. Следовательно, измерение сигнала можно считать надежным в том случае, если измеряемая оптическая плотность (или ее разница) составляет величину не менее 0,05. Это также отвечает приблизительно чувствительности глаза к разнице двух световых потоков. Глаз очень чувствителен к малой абсолютной интенсивности света и довольно чувствителен к оттенкам цвета. Но надежное ощущение разницы в интенсивности световых потоков также достигается приблизительно при отличии их на 10%, что отвечает разнице оптической плотности

$$\lg I_0/I = \lg 100 - \lg 90 = 0,05$$

Таким образом, предел чувствительности как глаза, так и различных фотоэлектрических устройств для сравнения двух световых потоков отвечает некоторой разнице оптической плотности, равной 0,05.

Далее даны общие формулы, в которые входит величина $D_{\text{мин}}$; практически эта величина равна 0,05.

Если известен молярный коэффициент светопоглощения ϵ образующегося окрашенного соединения, то в соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бэра, а также со сказанным выше средняя чувствительность определения (концентрационная чувствительность) в г-атом/л ($C_{\text{мин}}$) может быть выражена величиной

$$C_{\text{мин}} = \frac{D_{\text{мин}}}{\epsilon b} \quad (1)$$

где b — толщина слоя. Если окрашен также реактив, то вместо $\epsilon_{\text{компл}}$ берут $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{компл}} - \epsilon_{\text{реакт}}$ при оптимальной длине волны.

Учитывая среднее значение $D_{\text{мин}}=0,05$, концентрационную чувствительность (в *г-атом/л* или *моль/л*) можно связать с молярным коэффициентом светопоглощения следующим уравнением:

$$C_{\text{мин}} = \frac{D_{\text{мин}}}{\epsilon b} = \frac{0,05}{\epsilon b} (\text{г-атом/л}) \quad (2)$$

Для толщины слоя 1 см чувствительность равна:

$$C_{\text{мин}} = \frac{0,05}{\epsilon} (\text{г-атом/л})$$

Связь с чувствительностью по Сенделу (ЧС в мкг/см^2) устанавливается умножением $C_{\text{мин}}$ на атомный (или молекулярный) вес A для перехода к весовым единицам; далее на 10^6 для перехода от граммов к микрограммам и делением на 10^3 для перехода от литров к миллилитрам:

$$\text{ЧС} (\text{мкг/см}^2) = \frac{C_{\text{мин}} A 10^6}{10^3} = 10^3 C_{\text{мин}} \quad (3)$$

Чувствительность фотометрического метода анализа какого-либо материала на содержание примеси некоторого элемента может быть выражена в граммах (Ч) этой примеси или в процентах (% Ч) по отношению к навеске p анализируемого материала. Пусть атомный вес определяемого элемента равен A , пусть этот определяемый элемент из навески p граммов исходного материала* находится, после всех операций подготовки (отделения и т. п.), в объеме V литров (или $1000 V$ мл). Тогда чувствительность метода Ч₂, выраженная в граммах определяемого компонента, очевидно, равна

$$\text{Ч}_2 = C_{\text{мин}} A V \quad (4)$$

Принимая во внимание уравнение (1), находим связь:

$$\text{Ч}_2 = \frac{D_{\text{мин}} A V}{\epsilon b} \quad (5)$$

Чувствительность, выраженная в процентах (% Ч) по отношению ко взятой навеске, очевидно, равна:

$$\% \text{Ч} = \frac{D_{\text{мин}} A V 100}{\epsilon b p} \quad (6)$$

Как сказано выше, для большинства самых разнообразных случаев можно принять $D_{\text{мин}}=0,05$. Тогда

$$\% \text{Ч} = \frac{5 A V}{\epsilon b p} \quad (7)$$

Например, пусть навеска p равна 1 г, определяется примесь элемента с атомным весом A равным 200, молярный коэффициент для

* Или аликвотной части, соответствующей p граммам анализируемого материала.

окрашенного соединения ϵ равен 10^3 , объем V перед определением равен 0,02 л (т. е. 20 мл), толщина слоя кюветы b — 5 см. Тогда, по уравнению (5)

$$\% \text{ Ч} = \frac{5 \cdot 200 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{10^3 \cdot 5 \cdot 1} = 4 \cdot 10^{-3} \%$$

Наиболее общее значение имеет уравнение (6). Из него, например, удобно рассчитывать значение $D_{\text{мин}}$, которое получится при известных или заданных значениях Ч , A , V , ρ , ϵ , b и др.

Доступным и объективным сравнительным критерием чувствительности может быть угол наклона калибровочного графика, т. е. изменение оптической плотности при изменении концентрации ($\Delta D : \Delta C$). Однако масштаб по осям координат не может быть унифицирован в работах разных исследователей, так как D является безразмерной величиной, тогда как C имеет определенную размерность. Поэтому угол наклона калибровочного графика (или тангенс угла наклона) может быть хорошим критерием только в серии работ одного и того же исследователя при соблюдении одинаковых масштабов на всех сравниваемых графиках.

Однако угол наклона калибровочного графика (а также форма кривой) является часто вполне убедительной сравнительной характеристикой чувствительности (а иногда и точности) метода или влияния отдельных факторов. В идеальных случаях величиной, определяющей тангенс угла наклона калибровочного графика, является величина молярного коэффициента поглощения. Но иногда величина ϵ неизвестна или ее трудно надежно установить. Иногда не удается вычислить по константам диссоциации оптимальное значение концентраций, или рН раствора, или выбрать оптимальную длину волны и т. п. Во всех этих случаях вполне убедительным критерием сравнения может быть угол наклона калибровочного графика.

§ 2. Воспроизводимость и правильность результатов

Точность метода анализа является сложной характеристикой, в которой необходимо различать две стороны: воспроизводимость и правильность. Воспроизводимость измеряют отклонением отдельных результатов от среднего значения. Правильность измеряют отклонением среднего значения (иногда также — отдельных определений) от истинного содержания.

Без удовлетворительной воспроизводимости нельзя ожидать и точности. Однако даже хорошая воспроизводимость вовсе не доказывает точности метода.

Например, при определении в алюминии примеси железа роданидным методом в растворах, содержащих ионы хлора, иногда пользуются калибровочным графиком, установленным по растворам, не содержащим ионов хлора. Тогда все результаты характеризуются хорошей воспроизводимостью, но вовсе не отвечают истинному содержанию. При анализе горных пород нередко заказ геологической партии не предусматривает определения ванадия, но включает определение титана. Титан обычно определяют в виде желтого комплекса с перекисью водо-

рода. Если в отдельных образцах присутствует ванадий, он образует с перекисью водорода желто-бурый комплекс. Параллельные пробы, контрольные зашифрованные пробы, выполнение анализа разными химиками или даже в разных лабораториях показывают хорошую воспроизводимость результатов определения титана. Между тем полным анализом образцов или другим методом устанавливается, что многие результаты не отвечают действительному содержанию титана.

Воспроизводимость метода устанавливается статистической обработкой результатов анализа параллельных проб. Для контроля воспроизводимости работы отдельных химиков или отдельных лабораторий иногда даются параллельные образцы под другими номерами. Этот же прием рекомендуют для самоконтроля, для контроля условий работы в лаборатории (случайные попадания пыли и т. п.) и даже для контроля метода; опыт показывает, что любой контроль наиболее объективен, если исполнитель анализа не знает, каким образцам надо уделить особое внимание. Обычно в производственных лабораториях 10—20% или более всех проб ведутся как контрольные параллельные анализы.

Воспроизводимость является необходимым, но недостаточным признаком правильности результатов. Измерение физических характеристик заключается обычно* в том, что устанавливают, сколько раз некоторая мера укладывается в измеряемой величине, или на сколько отличается некоторый стандарт от данной величины. Эти сравнения выполняются монотонными приемами и без разрушения как меры, так и измеряемого объекта. Именно поэтому физическая метрология и математическая статистика показывают возможность увеличить правильность измерения путем его многократного повторения [5]. Так, для физических измерений доказано, что наивероятнейшим значением измеряемой величины является среднее арифметическое из полученных результатов измерений; среднее отклонение (или квадратичная ошибка) уменьшается при увеличении числа наблюдений.

Разумеется, воспроизводимость химического анализа растет при увеличении числа параллельных проб, т. е. при этом растет надежность того, что средний результат — это лучшее, что может быть достигнуто данным методом анализа. Однако химический анализ, как правило, требует разрушения образца, по крайней мере в части, взятой для анализа. При этом образец смешивается с большим количеством разнообразных реактивов, содержащих некоторые примеси, подвергается различным реакциям, переносится из одного сосуда в другой и т. д. — и лишь после этих (не монотонных) операций измеряется некоторое свойство системы. При этом возникает много новых и часто неожиданных источников ошибок.

Так, если необходимо установить массу небольшого количества платинового порошка, то для этого достаточно его взвесить, например, сравнивая с платиновой разновеской (эталон).

* Здесь, разумеется, не имеются в виду измерения очень малых масс или очень больших скоростей и т. п.

Сходимость повторных взвешиваний гарантирует в данном случае правильность и дает возможность считать, что наиболее вероятным значением массы является среднее арифметическое всех взвешиваний. Если же этот платиновый порошок входит в состав анодного шлама, тогда навеску надо растворить в смеси кислот, выполнить ряд операций отделения мешающих элементов, перевести в мерную колбу и в аликвотной части, например, восстановить платину до окрашенного золя, после чего измерить оптическую плотность. Повторение измерения оптической плотности того же раствора или даже повторение операций в новых аликвотных пробах позволяет устранить влияние некоторой части случайных ошибок. Однако, очевидно, что даже отличная сходимость результатов подобных измерений не гарантирует правильности, не позволяет считать, что наивероятнейшим значением является среднее арифметическое. Такой результат может существенно отличаться от истинного, например, вследствие недостаточной (или избыточной) кислотности раствора, что обуславливает неполноту восстановления, или даже вследствие действия света, который ускоряет реакцию восстановления платины, и т. п.

Воспроизводимость устанавливается по обычным правилам статистической обработки результатов. Для большинства простых случаев фотометрического анализа нет необходимости рассчитывать квадратичную ошибку [6, 7]. Вначале достаточно рассчитать средний результат и среднее отклонение от среднего результата. Для расчета среднего отклонения берут алгебраическую сумму всех отклонений (без знака «—», так как всякое отклонение характеризует невоспроизводимость) и делят на число наблюдений.

Например, пусть в четырех параллельных опытах найдено 0,18; 0,19; 0,17; 0,22% комплекса x . Среднее арифметическое (a) будет:

$$a = \frac{0,18 + 0,19 + 0,17 + 0,22}{4} = 0,19\%$$

Отклонение отдельных результатов:

$$-0,01; -0,02; +0,03$$

Среднее отклонение μ равно:

$$\mu = \frac{0,01 + 0,02 + 0,03}{4} = 0,015 \approx 0,02$$

(Расчет квадратичного отклонения дает такой же результат). Среднее отклонение (ошибка отдельного определения) в процентах составляет:

$$\Delta = \frac{0,02 \cdot 100}{0,19} = \pm 11\%$$

Результат анализа можно также выразить следующим образом:

$$x = (0,19 \pm 0,02) \%$$

Расчет воспроизводимости не вызывает затруднений. Значительно труднее решается вопрос о *правильности* результатов. В то же время этот вопрос является обычно и более важным, так как он необходим для решения задачи о соответствии того или другого образца определенным техническим условиям или о подсчете запасов месторождения и т. п. Очень часто при параллельных анализах наблюдается хорошая сходимости; однако та же серия образцов в другой лаборатории, а иногда даже у другого химика* дает результаты, также сходящиеся между собой, но отличающиеся от первых.

Никакая математическая обработка результатов не может решить вопрос о правильности или неправильности таких результатов. Этот вопрос может быть решен только экспериментально. Ниже кратко перечисляются наиболее важные экспериментальные приемы, применяющиеся для установления правильности или неправильности результатов.

а) Выполнение анализа другим методом, основанным на применении другого реактива или даже другого принципа основной реакции. Например, кобальт можно определить по реакции с нитрозо-R-солью и роданидным методом. Очень мало вероятно, чтобы два принципиально различных метода давали одинаковые ошибки. Поэтому, если два разных метода дают сходящиеся значения средних результатов, можно считать оба результата правильными и выбирать для дальнейшей работы тот из методов, который удобнее.

Необходимо отметить, что нередко этот прием указывает лишь на то, что результаты одного метода отличаются от результатов, полученных другим методом.

б) Полный анализ,— например, полный полуколичественный эмиссионный спектральный анализ, и последующее тщательное исследование возможного влияния других элементов.

в) Способ добавок — когда перед началом анализа вводят в образец точно измеренное количество примеси, подлежащей определению. Способ этот имеет ограниченное значение, так как некоторые постоянные потери, например, из-за растворимости и т. п. не могут быть обнаружены этим приемом**.

Если при анализе выполняются фазовые разделения элементов, очень удобно применять добавки радиоактивного изотопа определенного элемента. Это позволяет иногда легко установить этап, при

* Нередко хорошая сходимость, но отличие от прежних данных получается даже у одного химика при анализе по одному методу, но по разным методам.

** Метод добавок целесообразно применять для контроля правильности получаемых результатов. Однако совершенно необоснованно его рекомендуют иногда как метод, якобы повышающий чувствительность; считают, что если малые количества определяемого вещества дают малое отклонение стрелки гальванометра, то добавка увеличивает это отклонение. Из сказанного выше очевидно, что это не уменьшает флуктуаций фона.

котором происходят потери, а также внести обоснованную поправку в конечный результат.

г) Параллельный анализ стандартного образца (СО). Этот способ не вполне гарантирует правильность результатов, в частности, потому, что СО и анализируемый материал часто отличаются по содержанию других примесей. Тем не менее способ весьма доступен и достаточно надежен, поэтому очень часто применяется. Разумеется, применение этого способа целесообразно только в том случае, если СО близок по составу к анализируемому образцу.

§ 3. Чувствительность и точность методов анализа при наличии двух окрашенных компонентов

Чувствительность методов анализа реальных материалов не может быть функцией только величины молярного коэффициента поглощения, а зависит также от наличия посторонних окрашенных компонентов. Так, одна капля 0,1 н. раствора перманганата калия в 10 мл воды дает окраску, вполне ощутимую глазом и с помощью приборов. То же количество перманганата, прибавленное к 10 мл 0,1 н. раствора хлорида хрома, не может быть надежно установлено с помощью фотометрического метода. Таким образом, чувствительность одной и той же фотометрической реакции будет различной в зависимости от исследуемого материала, от метода подготовки пробы к анализу, т. е. от наличия посторонних веществ в исследуемом растворе.

То же можно сказать и о точности, так как содержание второго окрашенного компонента отличается от образца к образцу материала. Таким образом, возникают неучитываемые колебания фона. Иногда удастся использовать раствор без добавки реактива как раствор сравнения. Однако нередко второй окрашенный компонент влияет также на состояние равновесия образования окрашенного комплекса определяемого иона.

Высокая точность определения одного окрашенного соединения возможна, как правило, только после отделения других окрашенных компонентов.

Однако имеются случаи, когда отделение второго окрашенного компонента практически невозможно; это имеет место при использовании окрашенных реактивов. Спектрофотометрическая сторона возникающих трудностей, а также методов их устранения, рассмотрена ранее (см. гл. 4). Здесь обсуждается общая характеристика критериев и условий применения окрашенных реактивов. Такие реактивы должны по возможности отвечать одновременно нескольким различным требованиям.

а) Реактив должен по возможности более полно связывать определяемый ион в окрашенный комплекс. Это позволяет не вводить большого избытка окрашенного реактива. Признаком того, что реактив образует комплекс высокой прочности, может быть кривая зависимости оптической плотности от молярного отношения реак-

тива к определяемому иону. Серию начинают от малого (недостаточного) количества реактива и заканчивают при 2—3-кратном избытке против теоретически необходимого. В случае образования прочного комплекса зависимость выражается двумя прямыми с различным наклоном. Для прочных комплексов точка пересечения прямых соответствует молярному отношению. В качестве примера на рис. 83 показаны результаты измерения для двух реактивов. Реактив 1 образует более прочное соединение (MeR_2).

б) Прочность соединения реактива с определяемым металлом зависит не только от их внутренних свойств, но также от выбора

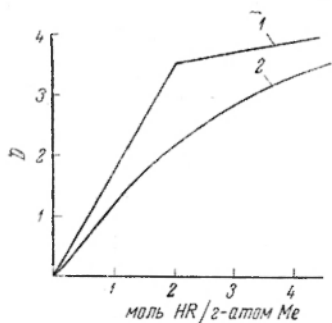


Рис. 83. Зависимость оптической плотности растворов комплексов от молярного отношения реактива (HR) к металлу (Me):

1 — прочный комплекс; 2 — малопрочный комплекс.

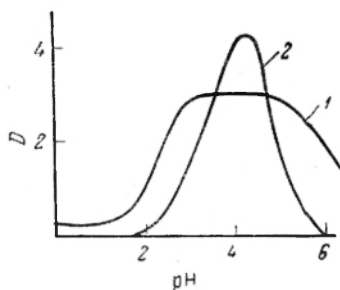


Рис. 84. Влияние pH на образование окрашенных комплексов иона Me с разными реактивами.

условий, главным образом от выбора pH и добавок смешивающихся с водой органических растворителей. Поэтому кривые типа 1 и 2 (см. рис. 83) могут получаться и для одного реактива в зависимости от условий. Очевидно, что условия, соответствующие кривой типа 1, лучше, чем условия, при которых возникает зависимость типа 2.

Почти во всех случаях большое значение имеет pH (см. гл. 6). В связи с этим важным критерием является зависимость оптической плотности от pH, когда в растворе имеется некоторый избыток реактива. При выполнении массовых анализов в лаборатории, несмотря на использование буферных растворов или индикаторов и т. п., всегда в серии растворов значения pH будут несколько отличаться. Поэтому для широкого применения реактива важным критерием его оценки, т. е. критерием выбора реактива, является отношение его комплекса (в присутствии некоторого избытка реактива) к изменению pH. Лучшим реактивом является такой, у которого достаточно широка «площадка pH», т. е. интервал pH, при котором оптическая плотность мало изменяется. Влияние pH на комплексы различных реактивов показано на рис. 84. При реактиве,

отвечающем кривой 1, результаты будут более точны. При реактиве, отвечающем кривой 2, метод более чувствителен, но при массовых анализах неизбежны значительные ошибки, так как всякое изменение рН сильно влияет на оптическую плотность.

в) О спектрофотометрических критериях говорилось ранее (см. гл. 4, § 5). Лучшим реактивом будет такой, у которого больше значение $\Delta\lambda = \lambda_{\text{MeR}} - \lambda_{\text{HR}}$, а также $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{MeR}} - \varepsilon_{\text{HR}}$ и $\varepsilon_{\text{MeR}} : \varepsilon_{\text{HR}}$, при оптимальной длине волны. Оптимальная длина волны далеко не всегда совпадает с максимумом спектра поглощения комплекса; $\lambda_{\text{опт}}$ находят по наибольшей и наиболее устойчивой разнице между величинами спектров поглощения комплекса и реактива.

§ 4. Влияние случайных загрязнений

При анализе особо чистых материалов очень большое значение приобретает вопрос о чистоте реактивов [8, 9], посуды и даже воды и воздуха лаборатории.

Лаборатория для анализа особо чистых материалов должна иметь приточную вентиляцию или специально оборудованные шкафы, в которые поступает воздух, отфильтрованный от пыли и других загрязнений. Если работает только вытяжная система, тогда неизбежно в лабораторию засасывается пыль окружающей здание атмосферы. Известно немало случаев, когда летом наблюдаются завышенные результаты для ряда элементов по сравнению с зимним периодом, когда пыли меньше. Работа только вытяжной системы приводит к поступлению загрязненного воздуха из коридоров и даже из стояков сточных труб. Так, бензол, вылитый в раковину в одной лаборатории, через короткое время ощущается по запаху в воздухе лабораторий, находящихся на других этажах. Неоднократно наблюдалось, что ночью получают заниженные результаты определения серы (в виде сероводорода) или азота (в виде аммиака) по сравнению с анализами, выполненными в дневное время.

Большое внимание должно быть уделено чистоте воды. Для анализа особо чистых веществ применяют только свежий бидистиллат, перегнанный с кварцевым холодильником и хранящийся в кварцевой или полиэтиленовой посуде. При хранении воды в стеклянной посуде через несколько дней легко обнаружить в воде примеси бора, кремния, цинка, меди и др. Высокая степень очистки воды от металлов достигается пропусканием дистиллированной воды через смесь катионита (в Н-форме) с анионитом (в ОН-форме). Необходимо, однако, иметь в виду, что этим способом вода не освобождается от некоторых примесей, как, например, бор, кремний и др. Кроме того, большинство ионитов содержит примеси мономеров, которые переходят в воду. Известны случаи, когда эти мономеры маскируют некоторые металлы, создавая таким образом ложное впечатление кажущейся чистоты анализируемого материала. Наконец, очищенная ионитами вода иногда показывает заметную люминесценцию при освещении ультрафиолетом.

Из различных материалов для химической посуды наилучшим является фторопласт. Некоторые сорта полиэтилена содержат и отдают в воду заметное количество титана и алюминия.

Большое значение имеет очистка реактивов. Выпускаются некоторые особо чистые реактивы, однако они могут быть загрязнены при расфасовке или при транспортировании. Поэтому часто необходимо очищать реактивы непосредственно в лаборатории.

Особо чистую соляную кислоту (с концентрацией до 4—5 н.) получают следующим образом. В нижнюю часть эксикатора помещают 0,5—1 л обычной концентрированной соляной кислоты. В верхней части эксикатора устанавливают кварцевый или полиэтиленовый сосуд, содержащий 200—500 мл бидистиллата. Эксикатор закрывают крышкой и оставляют стоять на несколько дней. При необходимости работать с большим количеством соляной кислоты пользуются более быстрой «холодной» дистилляцией, вливая постепенно соляную кислоту в охлажденную концентрированную серную кислоту. Выделяющийся хлористый водород подводят в полиэтиленовый сосуд с бидистиллатом.

Чистый раствор аммиака получают в эксикаторе, подобно тому, как описано выше для соляной кислоты.

Для получения особо чистых серной и азотной кислоты пригодна только перегонка из кварцевой реторты или прибора на шлифах с кварцевым холодильником.

Для очистки других реактивов применяют различные способы. Одним из хороших способов очистки соли XY (X —катион, Y —анион) является последовательное пропускание раствора соли через катионит в X -форме и анионит в Y -форме. Однако при этом иногда в раствор переходят мономеры, маскирующие некоторые элементы. Поэтому в ряде случаев лучшие результаты дает обычная перекристаллизация с соблюдением дополнительных предосторожностей в отношении посуды и воды.

§ 5. Точность измерения оптической плотности

В фотометрическом анализе, как и в любом другом химическом методе анализа, может быть две группы ошибок. К первой группе необходимо отнести ошибки, связанные с проведением химической реакции, т. е. с получением химического соединения, которое создает «сигнал». В случае фотометрического анализа таким сигналом является поглощение некоторой доли светового потока определенной длины волны. Чем более полно определяемый компонент X переведен в поглощающее свет соединение XR , тем меньше ошибка фотометрического определения. На полноту перевода X в XR влияют многие факторы: прочность связи между X и R (величина константы нестойкости комплекса XR), применяемый избыток реактива, рН раствора, а также посторонние ионы и другие факторы. Все эти вопросы детально рассмотрены выше в соответствующих разделах.

Вторая группа ошибок связана с процессом измерения «сигнала» — оптической плотности раствора. Эти ошибки зависят прежде всего от выбранного метода измерения. В фотометрии широко применяется визуальный и фотометрический методы измерения интенсивности окраски или оптической плотности раствора. В случае применения визуальных методов ошибки измерения зависят от самого наблюдателя и от совершенства применяемого прибора (колориметра или фотометра). Ошибки наблюдателя могут быть связаны с неспособностью его правильно оценивать цвета, от усталости глаз, от освещения и от неправильных отсчетов по шкале. В случае применения прибора ошибки могут возникать из-за неправильной установки оптической или механической части его.

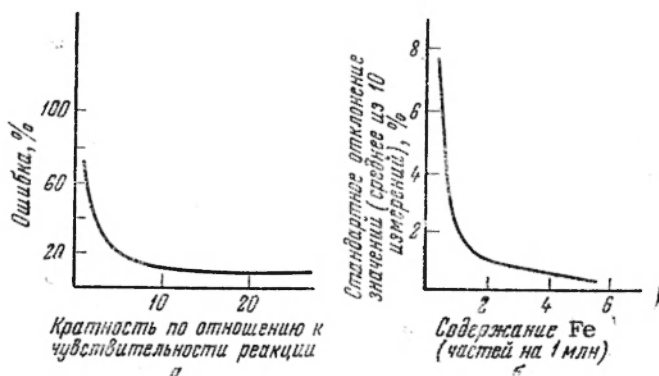


Рис. 85. Зависимость точности измерения от содержания компонентов:

a — методом стандартных серий; *b* — с помощью колориметра погружения.

Относительная ошибка измерения в сильной мере зависит от определяемой величины. Чем меньше измеряемая величина, тем больше относительная ошибка. На рис. 85 представлены зависимости точности измерения от содержания компонента [10].

В случае применения фотоэлектрических методов измерения оптической плотности растворов ошибки измерения также зависят от экспериментатора и от прибора. В этом случае ошибки экспериментатора значительно меньше, так как при использовании фотоэлементов с помощью глаза только устанавливается положение стрелки прибора, а не сравнивается интенсивность окрасок.

Ошибка измерения оптической плотности на фотоэлектрическом приборе является очень сложной величиной, зависящей от большого количества факторов. В частности, оказывают влияние физические детали оптического устройства на всем пути прохождения светового потока, состояние светочувствительного слоя фотоэлемента, колебания напряжения в цепи осветителя и др. При различных исследованиях обычно устанавливают суммарную ошибку на приборе

некоторой конструкции. Иногда специально изучают какую-нибудь отдельную группу ошибок, чтобы оценить их относительное значение («вес») в общей (суммарной) ошибке. В этих случаях, как это принято в теории ошибок, рассчитывают среднюю квадратичную ошибку по уравнению:

$$\sigma_{\text{общ}} = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_n^2} \quad (8)$$

где σ_x — квадратичная ошибка, обусловленная изучаемым фактором; σ_n — все другие аппаратные ошибки, которые в некоторой серии опытов сохраняются по возможности постоянными.

Таким путем можно найти, например, связь общей ошибки ($\sigma_{\text{общ}}$) с напряжением в цепи осветителя или влияние на нее спектральной чувствительности и т. д.

Из отдельных частных ошибок представляет интерес «кюветная ошибка». Эта ошибка обусловлена тем, что при замене растворов невозможно поставить кювету точно в такое положение, в каком она была в предыдущем измерении [10]. Естественно, что такая ошибка почти неизбежна при любой серии измерений, при составлении калибровочного графика и т. д. Серия опытов с растворами комплекса титана с перекисью водорода на спектрофотометре СФ-4 и детальная статистическая обработка материала показали следующее [3]. «Кюветная ошибка» ($\sigma_{\text{кюв}}$) по шкале пропускания составляет заметную величину, значительно (в 4 раза) превышающую ошибки отсчета по шкале ($\sigma_{\text{шк}}$).

Для условий, указанных в работе [3], вычислено: $\sigma_{\text{шк}} = 0,13\%$, тогда как $\sigma_{\text{кюв}} = 0,52\%$. По другим данным [11], $\sigma_{\text{шк}} = 0,04\%$ и $\sigma_{\text{кюв}} = 0,19\%$. В последнем случае, очевидно, использовался прибор несколько лучшей конструкции; тем не менее «кюветная ошибка» и здесь оказывается наиболее существенной.

Ошибка измерения оптической плотности в сильной мере зависит от измеряемой величины. Существует оптимальная величина оптической плотности, при которой достигается максимальная точность измерений. Соотношение между ошибками измерения оптической плотности ΔD и светопропускания $\Delta \tau$ имеет вид [12]

$$\Delta D = \frac{0,43 \Delta \tau}{\tau} \quad (9)$$

где τ — светопропускание, %.

Относительную ошибку фотометрического анализа можно выразить уравнением:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta D}{D} - \frac{0,43 \Delta \tau}{\tau D} \quad (10)$$

где C — концентрация; ΔC — наименьшее изменение концентрации, доступное определению на данном приборе; D — оптическая плотность раствора; ΔD — наименьшее изменение оптической плотности раствора, доступное измерению на данном приборе.

Если рассматривать $\Delta\tau$ как наименьшее изменение светопоглощения, доступное измерению на данном приборе, то $\Delta C/C$ минимальная возможная ошибка. Если учитывать, что $\Delta\tau$ не зависит от величины светопропускания, то минимальная ошибка определения наблюдается при величине оптической плотности равной 0,43, т. е. $D_{\text{опт}}=0,43$. Ошибка измерения резко возрастает при малых значениях оптической плотности ($D<0,1$), а также при очень больших значениях ($D>1,2$).

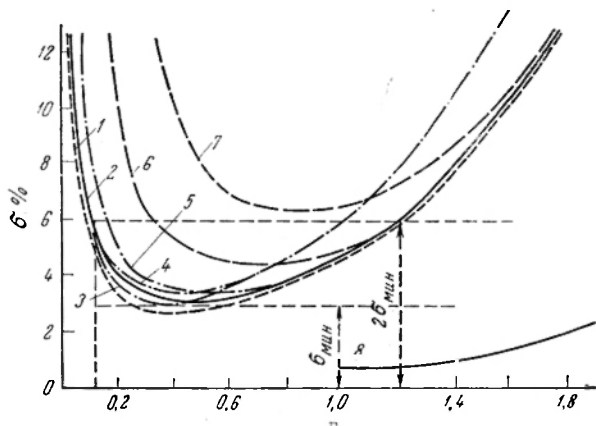


Рис. 86. Зависимость относительных ошибок измерения от величины оптической плотности по данным разных авторов: 1 — Таймена и Лотнана; 2 — Шмидта при $S=S_0$ (S — стандартное отклонение при измерении светового потока, прошедшего через раствор, а S_0 — та же величина для растворителя); 3–5 — Гридждмена; 6, 7 — Терешина; 8 — Шмидта при $S=0,1S_0$ ($2\sigma_{\text{мин}}$ — интервал по Шмидту при $S=S_0$).

Кривые зависимости относительных ошибок измерения от величины оптической плотности по данным многих авторов [3, 12–14] представлены на рис. 86. Все эти кривые построены при условии, что общая абсолютная ошибка измерения светопропускания равна 1%. Из этого рисунка следует, что пределы величины оптической плотности раствора, при которых ошибка фотометрического определения равна удвоенной минимальной ошибке, составляют от 0,12 до 1–1,2. Необходимо отметить, что эти пределы являются оптимальными для измерения оптической плотности растворов.

Эти зависимости были проверены экспериментально [15] на спектрофотометре СФ-4 и фотоэлектроколориметре ФЭК-М. Результаты проверки показали, что для высоких значений D эти границы значительно шире, чем считалось ранее, а именно, для СФ-4 простираются до $D=1,7$ –1,8, и для фотоэлектроколориметра эти пределы тоже несколько больше.

§ 6. Дифференциальная спектрофотометрия

Оптимальные пределы величины оптической плотности, рассмотренные выше, относятся к абсолютному методу фотометрического анализа, когда оптическая плотность раствора измеряется по отношению к растворителю. Для определения больших количеств применяется так называемый метод дифференциальной (сравнительной) фотометрии, в том числе и метод двусторонней дифференциальной фотометрии [16].

В случае дифференциального метода получаемая величина оптической плотности на спектрофотометре или фотоколориметре ($D_{\text{отн}}$) представляет собой разницу между абсолютными оптическими плотностями исследуемого раствора ($D_{\text{иссл}}$) и стандартного (нулевого) раствора (D_0) или, наоборот, для случая меньшего содержания вещества в исследуемом растворе по сравнению со стандартным раствором (метод двусторонней фотометрии). Таким образом, в дифференциальной фотометрии [4]

$$D = D_{\text{иссл}} - D_0 = kC - kC_0 \quad (11)$$

где C — концентрация поглощающего свет соединения в исследуемом растворе; C_0 — то же в растворе сравнения; k — коэффициент, показывающий наклон концентрационной прямой. Учитывая это, уравнение (10), очевидно, можно написать следующим образом:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta D}{D_{\text{иссл}}} = \frac{0,43 \Delta \tau}{\tau(D_0 - D_{\text{отн}})} \quad (12)$$

Если считать ошибку в показании шкалы пропускания $\Delta \tau$ постоянной (как это считал Хиски [17], не зависящей от величины самого показания, то оптимальное значение оптической плотности ($D_{\text{опт}}$), при котором наблюдается минимальная ошибка определения, выражается уравнением

$$D_{\text{опт}} = 0,43 - D_0 \quad (13)$$

При оптических плотностях раствора сравнения больших, чем 0,43, Хиски считал оптимальным показанием $D_{\text{отн}} = 0$, так как шкала фотометров не имеет отрицательных значений оптической плотности.

Как выше отмечалось, при измерении на спектрофотометрах с электрической компенсацией инструментальная ошибка $\sigma_{\text{пр}}$ является постоянной величиной, имеющей различные значения для каждого прибора. Ошибка измерения показания шкалы пропускания зависит от самого показания τ . «Кюветная ошибка» тоже очень сильно зависит от величины τ . Для нахождения оптимальных условий спектрофотометрии в зависимости от «кюветной ошибки» необходимо проанализировать относительную среднюю квадратичную ошибку анализа:

$$\frac{\sigma_C}{C} = \frac{\sigma_D}{D_0 + D_{\text{отн}}} = \frac{0,43 \sigma_\tau}{\tau(D_0 + D_{\text{отн}})} \quad (14)$$

где σ_c — концентрационная ошибка; C — концентрация анализируемого раствора.

Если инструментальная ошибка ($\sigma_{пр}$) не зависит от величины τ (например, при работе на фотометрах с электрической компенсацией), ошибка измерения показания шкалы пропускания выражается уравнением:

$$\sigma_{\tau} = \sigma_{пр} \sqrt{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{гр}}\right)^2} \quad (15)$$

$$\text{где } \tau_{гр} = \frac{J_{пр}}{\sigma_k}$$

т. е. $\tau_{гр}$ — граничное показание шкалы пропускания, при котором «кюветная ошибка» равна инструментальной ошибке; σ_k — среднее квадратичное отклонение величины пропускания двух кювет относительно друг друга при смене в них одного и того же раствора. При пользовании одним и тем же прибором (постоянная чувствительность прибора), при одном и том же количестве единичных отсчетов и при одинаковой методике обработки кювет $\tau_{гр}$ — постоянно.

Подставляя в уравнение (14) выражение (15), получаем:

$$\frac{\sigma_c}{C} = Z = \frac{0,43\sigma_{пр} \sqrt{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{гр}}\right)^2}}{\tau (D_0 + D_{отн})} \quad (16)$$

Уравнение (16) показывает, что для увеличения точности определения необходимо работать при высокой чувствительности прибора (при этом уменьшается $\sigma_{пр}$), поддерживать постоянным поглощение кювет (при этом увеличивается $\tau_{гр}$) и применять раствор сравнения с максимальной оптической плотностью.

Если взять производную от функции Z по τ и приравнять ее нулю:

$$\frac{\partial Z}{\partial \tau} = \frac{0,43\sigma_{пр} \left\{ 0,43 \left[1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{гр}} \right)^2 \right] - (D + D_{отн}) \right\}}{\tau^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\tau}{\tau_{гр}} \right)^2} (D_0 + D_{отн})^2} = 0 \quad (17)$$

то найдем оптимальное показание прибора, при котором достигается минимальная ошибка анализа:

$$D_{опт} = 0,43 \left[1 + \left(\frac{\tau_{опт}}{\tau_{гр}} \right)^2 \right] - D_0 \quad (18)$$

При $\tau_{гр} = \infty$ ($\sigma_k = 0$) это выражение переходит в уравнение (13) Хиски, т. е. уравнение Хиски является частным случаем этого общего уравнения.

В связи с непостоянством величины $\tau_{гр}$ показания могут отличаться друг от друга. Показание прибора зависит только от отношения $\frac{\sigma_{пр}}{\sigma_k} = \tau_{гр}$ и не зависит от абсолютных значений этих ошибок.

Если взять производные

$$\frac{\partial \tau_{опт}}{\partial \tau_{гр}} = \frac{2\tau_{опт}^3}{\tau_{гр} [\tau_{гр}^2 + 2\tau_{опт}^2]} \quad (19)$$

и

$$\frac{\partial \tau_{опт}}{\partial D_0} = \frac{\tau_{опт} \tau_{гр}^3}{0,43 [\tau_{гр}^2 + 2\tau_{опт}^2]} \quad (20)$$

то этим определится влияние оптической плотности раствора и граничного показания на оптимальное показание прибора.

Обе производные больше нуля. Таким образом, при увеличении $\tau_{гр}$ и D_0 растет $\tau_{опт}$, т. е. уменьшается $D_{опт}$.

Так как $\tau_{гр}$ практически не бывает равно бесконечности, то в абсолютном методе ($D_0=0$) $D_{опт}$ всегда больше 0,43, что ясно видно из уравнения (18).

Таким образом, точность дифференциальной фотометрии будет тем выше, чем больше оптическая плотность исследуемого раствора, т. е. чем ближе концентрация вещества в растворах сравнения и в исследуемом. Наименьшая ошибка будет наблюдаться, если оптическая плотность раствора сравнения и исследуемого раствора будет около 2. Следовательно, диапазон концентраций дифференциальной спектрофотометрии достаточно узкий.

Для расширения диапазона концентраций при дифференциальной фотометрии предложен вариант двусторонней [16] дифференциации. Сущность его заключается в том, что оптическая плотность исследуемого раствора может быть как больше оптической плотности раствора сравнения, так и меньше нее. В последнем случае измеряют оптическую плотность раствора сравнения по отношению к исследуемому раствору и величину оптической плотности берут с отрицательным знаком. Этот вариант примерно в два раза расширяет диапазон измеряемых концентраций исследуемого раствора при небольшом увеличении ошибки, как это

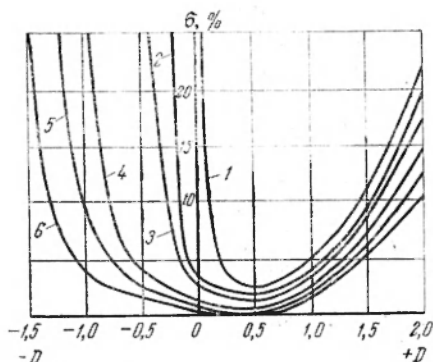


Рис. 87. Расчетные кривые точности двусторонней дифференциальной спектрофотометрии при различных значениях D_0 :

1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,50; 4 — 1,0; 5 — 1,5; 6 — 2,0

следует из рис. 87. На этом рисунке приведены расчетные кривые точности определения вещества двусторонним дифференциальным методом при различной величине оптической плотности раствора сравнения.

Дифференциальная фотометрия широко применяется в практике, она дает возможность определять высокое содержание различных компонентов с вполне удовлетворительной точностью [18, 19].

§ 7. Воспроизводимость определения следов различными методами

Воспроизводимость и точность определения следов зависит не только от прибора и метода определения, а также от многих других факторов. Примеси в веществах распределяются нередко неравномерно. Поэтому при анализе веществ высокой чистоты особенно важными являются правильность отбора

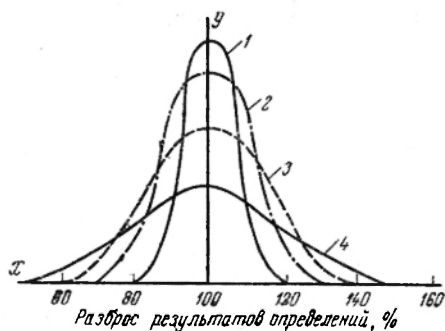


Рис. 88. Точность некоторых методов анализа:

1 — спектрофотометрия; 2 — активационный анализ; 3 — полярография; 4 — спектральный анализ.

средней пробы и достаточная величина навески. Неправильно отобранная проба не обеспечивает среднего состава анализируемого вещества, что в свою очередь приводит к неправильной оценке качества материала, независимо от выбранного метода анализа и от тщательности его проведения. Малые навески почти всегда приводят к большим ошибкам.

Практика показывает, что навески в 1—10 г обеспечивают достаточную надежность и точность результатов определения среднего состава вещества [20]. Кроме того, точность и воспроизводимость результатов в сильной мере зависят от мастерства аналитика, выполняющего анализ, которое обычно нельзя подвергнуть никакой математической обработке.

При условии обеспечения правильности отбора средней пробы достаточного опыта аналитика, достаточной чистоты применяемых реактивов, воды и т. п. воспроизводимость все же зависит от выбранного метода анализа.

Разброс данных, т. е. воспроизводимость методов, иначе говоря, вероятность получения данных, лежащих в определенных пределах, можно выразить графически в виде «кривых Гаусса». В качестве примера на рис. 88 сопоставлены по точности различные методы анализа полупроводниковых материалов на примеси [20, 21]. Приведенные на этом рисунке данные были получены в лаборато-

риях 9 различных стран при анализе материалов, содержащих $5 \cdot 10^{-4}\%$ меди и марганца, а также $15 \cdot 10^{-4}\%$ хрома и ртути. Эти данные являются результатом статистической обработки. На оси абсцисс отложены значения результатов, правильный результат принят за 100%; на оси ординат показана вероятность получения тех или других результатов.

Из этого рисунка следует, что наиболее вероятные результаты всех методов анализа совпадают; впрочем, это не должно быть окончательным признаком правильности всех методов, так как калибровочные графики каждого метода строились по одному и тому же стандарту, тщательно проверенному классическими методами. Более важно отметить, что разные методы характеризуются различным разбросом результатов. Так, для определения микроколичеств примесей спектрофотометрическим методом вероятность получения результатов с отклонением выше 10% весьма мала. В то же время, например, для спектрального анализа вероятность получения правильных цифр мало отличается от вероятности получения результатов с отклонением порядка 20% и более от определяемой величины. Радиоактивационный метод и полярографический анализ занимают промежуточное положение по разбросу результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaiser H., Spectrochim. acta, 1, 40 (1947); Z. anal. Chem., 209, 11 (1965).
2. Недлер В., Ж. анал. хим., 19, 142 (1964).
3. Терешин Г. С., Ж. анал. хим., 14, 388 (1959).
4. Терешин Г. С., Ж. анал. хим., 14, 516 (1959).
5. Налимов В. В., Применение математической статистики при анализе вещества, Физматиздат, 1960.
6. Бабко А. К., Пятницкий И. В., Количественный анализ, Изд. «Высшая школа», 1966.
7. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В., Рябушко О. П., Физико-химические методы анализа, Изд. «Высшая школа», 1968.
8. Бланк А. Г., Ж. анал. хим., 20, 3 (1965).
9. Бабко А. К., Лисецкая Г. С., Чалая З. И., Олефиренко Т. Л., Ж. анал. хим., 21, 1253 (1966).
10. Molland Y., Archiv Mat. Naturvid., 643, 67 (1940).
11. Bostian R., Anal. Chem., 23, 580 (1951).
12. Twyman F., Lothian G. F., Proc. Phys. Soc., 45, 642 (1933).
13. Schmidt Th. W., Z. Instrumentalkunde, 55, 366 (1935).
14. Gringman N. M., Anal. Chem., 24, 445 (1952).
15. Комарь Н. П., Самойлов В. П., Ж. анал. хим., 18, 1284 (1963).
16. Ганопольский В. И., Барковский В. Ф., Ганопольская Т. А., Зав. лаб., 30, 267 (1964).
17. Hiskey C. F., Anal. Chem., 21, 1440 (1949).
18. Svehla G., Talanta, 13, 641 (1966).
19. Барковский В. Ф., Ганопольский В. И., Дифференциальный спектрофотометрический анализ, Изд. «Химия», 1968.
20. Алимарин И. П., Ж. анал. хим., 18, 1412 (1963).
21. Cook G., Crespi M., Minczewski Y., Talanta, 10, 917 (1963).

Типы окрашенных комплексов

ГЛАВА 12

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

§ 1. Роданидные и галогенидные комплексы

Ионы фтора, хлора, брома, а также роданид-ионы образуют комплексы со многими металлами. Ионы фтора отличаются от других галогенид-ионов рядом особых свойств их соединений с металлами, а также довольно сильно отличаются по охвату элементов, с которыми они образуют комплексы. Поэтому свойства фторидных комплексов рассматриваются отдельно. Наоборот, хотя роданид-ионы являются псевдогалогенид-ионами, тем не менее роданидные комплексы часто более сходны с хлоридными, бромидными и иодидными по прочности, по окраске, по растворимости и экстракционной способности, а также по кругу элементов, с которыми они образуют комплексы.

Наиболее прочные комплексы с Cl^- , Br^- , I^- и SCN^- -ионами образует золото (I и III), ртуть (II) и металлы платиновой группы. Однако эти комплексы бесцветны или слабо окрашены, поэтому они не имеют прямого значения в фотометрическом анализе. Наибольшее значение в фотометрии имеют малопрочные, но интенсивно окрашенные роданидные комплексы железа (III), кобальта (II), молибдена (V), вольфрама (V), висмута, уранила и ниобия. Для фотометрического анализа применяют также образование иодидных комплексов висмута и теллура, хлоридных комплексов меди (II) и железа (III), а также роданидных комплексов рения и рутения.

Фотометрическое определение многих элементов основано также на образовании более сложных соединений, при взаимодействии основных красителей с галогенидными ацидокомплексами металлов.

Все окрашенные роданидные комплексы (и их аналоги) в водных растворах характеризуются значительной диссоциацией: в большинстве случаев константы ступенчатой диссоциации довольно велики, порядка 10^{-2} и более. Таким образом, связывание

соответствующих металлов в окрашенные комплексы требует довольно высоких концентраций реактива (SCN^- или Hal^-). Необходимо также учитывать ступенчатый характер всех процессов комплексообразования. В результате почти при всех методах фотометрического анализа, основанных на образовании галогенидных комплексов, в растворе всегда находится в равновесии смесь нескольких комплексных групп $\text{MeHal}_n^{(m-n)}$, $\text{MeHal}_{n+1}^{(m-n-1)}$ (здесь m — заряд иона металла). Ни в одном случае нельзя создать условий, когда в водном растворе будет только одна форма комплекса. Последнее возможно только при введении неводных растворителей (ацетон и др.) или при экстракции; в среде органических растворителей диссоциация галогенидных комплексов значительно уменьшается. В результате удастся полностью перевести определяемый ион в одну форму — координационно насыщенного комплекса.

Значительная диссоциация и соответственно близкие значения констант нестойкости галогенидных комплексов обуславливают трудности установления констант диссоциации. Поэтому, несмотря на большое значение этой группы комплексов, точных величин констант не имеется. Ниже приведены приближенные значения ступенчатых констант некоторых роданидных комплексов. Так, для роданидных комплексов железа при ионной силе μ , равной 0,1, найдено экспериментально

$$\Lambda_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-3}$$

или $pK_1 = -\lg K_1 = 2,3$. Остальные константы можно рассчитать теоретически, приняв определенные соотношения ступенчатых констант в системе $\text{Me}^{3+} - \text{X}^-$. Таким образом, получаются следующие значения $-\lg K_n = pK_n$ для констант ступенчатой диссоциации роданидных комплексов железа: $pK_1 = 2,3$; $pK_2 = 1,9$; $pK_3 = 1,4$; $pK_4 = 0,8$; $pK_5 = 0,06$.

На основании данных об экстракции роданидных комплексов железа из 3 М растворов (Li^+ , H^+) (ClO_4^- , SCN^-) при $[\text{H}^+] = 0,2$ г-ион/л и 25°C рассчитаны [1] следующие значения pK_n для роданидных комплексов железа: $pK_1 = 2,2$; $pK_2 = 1,4$; $pK_3 = 1,4$; $pK_4 = 1,3$; $pK_5 = -0,07$; $pK_6 = -0,09$.

Учитывая указанные выше трудности изучения подобных равновесий, а также значительное влияние ионной силы и, кроме того, ассоциацию [2] анионных групп с катионами H^+ , Li^+ , можно считать, что рассчитанные и найденные значения довольно хорошо сходятся между собой.

Из выражения ступенчатой константы комплекса:

$$K_m = \frac{[\text{MeA}_{m-1}][\text{A}]}{[\text{MeA}_m]}$$

очевидно, что K_m численно равно такой концентрации лиганда $[\text{A}]$, при которой комплексная группа MeA_{m-1} наполовину переходит в

группу MeA_m . Из ряда констант, указанных выше, получается, что комплексные группы $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ образуются при одной и той же концентрации $[\text{SCN}^-] = 10^{-1.4} = 4 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. Вероятно, некоторое различие между pK_2 и pK_3 все же существует. Однако, как отмечалось выше, точные вычисления очень затруднены. Сумма всех ступенчатых pK (т. е. общая константа) в обоих приведенных рядах почти одинакова, что подтверждено и работой Макдональда [3].

Изучалось также влияние инертных электролитов на диссоциацию галогенидных и роданидных комплексов железа [4—6]. В частности, показано [6], что действие таких электролитов, как нитрат магния, описывается уравнением Дебая и Хьюккеля; но такие электролиты, как нитрат кадмия, кроме того, также сдвигают равновесие вследствие связывания части роданид-ионов с ионами кадмия.

Для других комплексов можно привести следующие значения констант. Для иодидных и роданидных комплексов висмута рассчитаны [7] общие константы:

$$K_{\text{BiI}_6^{3-}} = \frac{[\text{Bi}^{3+}][\text{I}^-]^6}{[\text{BiI}_6^{3-}]} = 3 \cdot 10^{-12}; \quad K_{\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}} = \frac{[\text{Bi}^{3+}][\text{SCN}^-]^6}{[\text{Bi}(\text{SCN})_6^{3-}]} = 6 \cdot 10^{-6}$$

Эти комплексы также мало прочны и первая ступенчатая константа является величиной порядка 10^{-2} — 10^{-1} .

Аналогичные величины найдены для некоторых других окрашенных комплексов. Так, в кислых водных растворах связывание половины металла в окрашенные комплексы $\text{Mo}(\text{SCN})_5$, $\text{UO}_2(\text{SCN})_3^-$ и $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$ наступает при концентрациях (избытка) роданид-ионов 0,08; 0,4 и ~ 1 н. соответственно. Поэтому особое значение приобретает применение неводных растворителей.

Например, в водно-уксусной смеси (1:1) кобальт наполовину переходит в синий комплекс уже при очень небольшом избытке реактива, порядка $[\text{SCN}^-] = 10^{-3}$. Для роданида железа в 90%-ном спирте первая ступенчатая константа [8] равна

$$K_{\text{FeSCN}^{2+}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-5}$$

т. е. в 250 раз меньше, чем в воде. В качестве примера на рис. 28 (см. стр. 98) представлены границы существования различных форм роданидного комплекса железа в зависимости от концентрации роданида в водном растворе.

Образование комплексов с различным количеством координированных групп зависит прежде всего от абсолютной концентрации избытка лиганда, а не от соотношения металл:лиганд. Очень много ошибок возникает, когда в инструкциях пишут, что, например, «для определения железа в виде роданида необходимо брать 100-кратный избыток роданида калия». Если определяют железо при его общей концентрации порядка 10^{-4} , то рассчитанная таким образом концентрация реактива будет 10^{-2} , а при определении $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{общ}} = 10^{-5}$ получается $[\text{SCN}^-] = 10^{-3}$ г-ион/л. В первом случае,

как видно из значения pK_1 , железо будет находиться в растворе главным образом в виде групп FeSCN^{2+} и $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, а во втором случае только $1/5$ часть всего железа будет связана в первый окрашенный комплекс FeSCN^{2+} . При низких концентрациях реагирующих компонентов образуются более простые (с меньшим количеством координированных групп) ионы, а с увеличением концентрации реагирующих компонентов образуются более сложные ионы (рис. 89) [9].

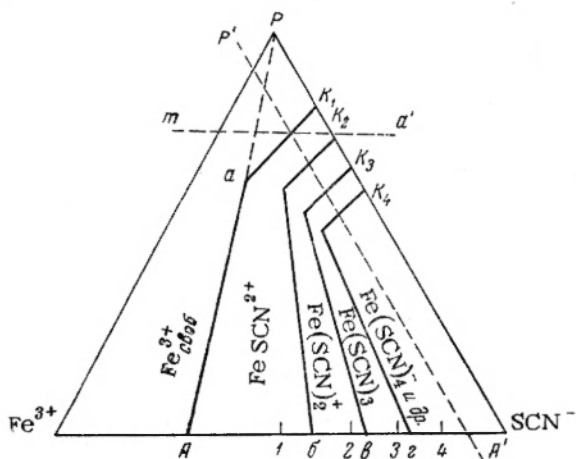


Рис. 89. Диаграмма состава системы: ион железа — роданид-ион — растворитель.

На рис. 89 указаны поля доминирования отдельных групп. Геометрическое место, отвечающее максимальной концентрации комплекса FeSCN^{2+} , отмечено на основании треугольника точкой 1, комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ образуется при соотношении $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{SCN}^-] = 1 : 2$, область максимальной концентрации этого комплекса отмечена точкой 2 и т. д. Если бы комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ был настолько прочен, что не подвергался бы заметной диссоциации, то поля доминирования Fe^{3+} и FeSCN^{2+} разделялись бы линией AP . Однако при разбавлении раствора, т. е. по мере приближения концентрации ионов к значению P , наступает область концентрации, при которой диссоциация комплекса становится значительной. Поэтому при некотором разбавлении раствора граница полей доминирования Fe^{3+} и FeSCN^{2+} отклоняется вправо от линии AP , т. е. переходит к области больших концентраций роданид-ионов.

Граница полей отвечает диссоциации данной группы на 50%; из выражения для ступенчатой константы диссоциации

$$K_1 = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}^{2+}]}$$

очевидно, что отношение $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{FeSCN}^{2+}] = 1:2$ будет иметь место при $[\text{SCN}^-] = K_1$. В треугольнике $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^- - \text{P}$ условию постоянной концентрации свободных (избыточных) SCN^- -ионов соответствуют линии, параллельные стороне $\text{Fe}^{3+} - \text{P}$. Таким образом, когда линия AP доходит до линии aK_1 , соответствующей $[\text{SCN}^-] = K_1$, граница полей доминирования поворачивает по этой последней линии. Совершенно аналогичные условия можно найти для границы полей доминирования FeSCN^{2+} и $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ и др.

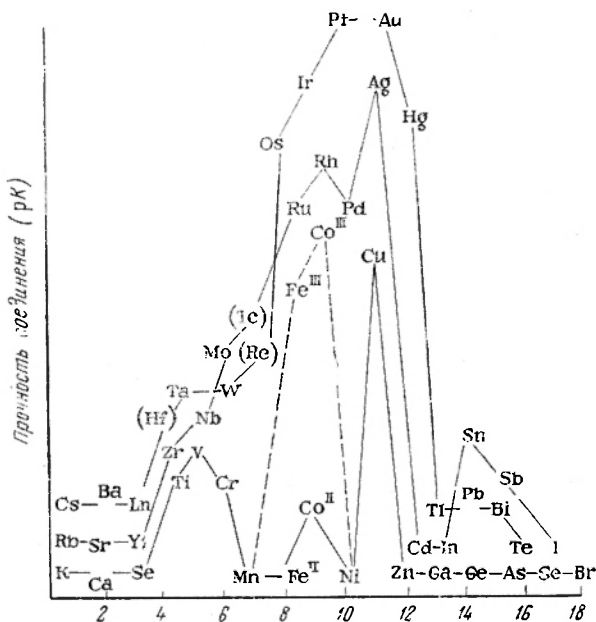


Рис. 90. Связь между прочностью роданидных (или хлоридных) комплексов и положением соответствующих элементов в периодической системе.

На оси абсцисс указаны номера элементов в периоде.

Связь между прочностью роданидных (или хлоридных) комплексов и положением соответствующих элементов в периодической системе Менделеева иллюстрируется рис. 90.

Элементы первых трех периодов в водных растворах не образуют прочных галогенидных и роданидных комплексов и на рисунке не показаны. Прочность комплексов возрастает от марганца и железа (II) к кобальту, затем несколько падает у никеля, заметно возрастает у меди и снова падает у цинка. Эти особенности обусловлены более тонкими свойствами центральных ионов, чем те, которые обычно учитываются. Радиусы ионов, ионизационные потенциалы, ковалентные характеристики и т. п. изменяются для

рассматриваемых элементов мало и не в соответствии с указанным порядком изменения комплексобразующих свойств.

В пятом периоде малопрочные хлоридные и роданидные комплексы известны для циркония, ниобия, молибдена, причем прочность в этом ряду возрастает. Прочность комплексов продолжает далее несколько увеличиваться в восьмой группе: приближенное значение константы нестойкости комплекса PdCl_4^{2-} составляет $3 \cdot 10^{-7}$. Прочность связи заметно растет к серебру и резко падает к кадмию, подобно тому как это было в четвертом периоде. В ряду Ag , Cd , In , Sn , Sb , Ta прочность связи изменяется неравномерно. После падения от серебра к кадмию и, по-видимому, к индию, прочность комплексов снова сильно возрастает. Известно, что окислы олова и сурьмы, а также их фосфаты и другие не растворяются в азотной кислоте, но растворяются в галогеноводородных кислотах, а также в роданистоводородной кислоте. Это указывает на образование прочных галогенидных и роданидных комплексов олова и сурьмы.

В первой половине шестого периода способность к комплексообразованию с роданид-ионами выражена слабо. Редкоземельные элементы, тантал и вольфрам дают лишь малопрочные комплексы. Прочность комплексов сильно возрастает для элементов восьмой группы и далее при достройке 18-электронной оболочки, т. е. для золота. По-видимому, для золота и платины характерна наибольшая прочность координационной сферы роданидных комплексов.

Следующие элементы конца шестого периода образуют лишь весьма малопрочные хлоридные и роданидные комплексы. У элементов седьмого периода способность к комплексообразованию не возобновляется; известен окрашенный роданидный комплекс уранила, однако прочность его значительно меньше, чем прочность роданидного комплекса железа (III).

Элементы начала и конца больших периодов дают малопрочные роданидные комплексы, причем прочность слабо зависит от индивидуальности элемента. Направление изменений в ряде изученных случаев противоположно тому, которое наблюдается для элементов середины больших периодов. Так хлоридные и роданидные комплексы олова и сурьмы более прочны, чем соответствующие комплексы свинца и висмута. Следует отметить, что фторидные комплексы олова и сурьмы более прочны, чем комплексы свинца и висмута; для элементов середины больших периодов наблюдается обратная зависимость.

Влияние кислотности раствора и присутствия посторонних ионов. Для определения металлов в виде роданидных комплексов растворы должны быть кислыми, чтобы избежать гидролиза. Кроме того, в кислой среде меньше влияют некоторые мешающие анионы. Это обстоятельство, наряду с хорошей специфичностью реакций, обуславливает широкое применение роданидов в фотометрическом анализе.

Многие анионы влияют на образование роданидных и галогенидных комплексов металлов. Наиболее существенным является влияние ионов фтора. Последние образуют прочные бесцветные комплексы со многими высокозарядными катионами, в том числе и с железом (III), поэтому определение железа в виде роданида в присутствии фторида невозможно. С другой стороны, это же явление дает возможность устранить мешающее влияние железа при определении кобальта в виде роданида.

При определении катионов в виде роданидных комплексов необходимо учитывать влияние хлоридов, так как соляная кислота часто применяется для переведения пробы в раствор. Ионы хлора взаимодействуют со многими катионами с образованием слабо окрашенных комплексных соединений. Поэтому необходимо к стандартному раствору прибавлять такое же количество хлоридов, которое имеется в испытуемом растворе. При наличии значительного избытка роданид-ионов влияние ионов хлора в сильной мере уменьшается.

Ионы сульфата также заметно обесцвечивают растворы многих окрашенных роданидов, но чем больше кислотность раствора, тем легче образуются роданидные комплексы. Это объясняется тем, что в сильнокислых растворах SO_4^{2-} -ионы переходят в значительной степени в HSO_4^- -ионы (так как $pK'' \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,2 \cdot 10^{-2}$), слабее связывающие ионы определяемых металлов.

§ 2. Фторидные комплексы

Образование фторидных комплексов металлов имеет в фотометрическом анализе значение в двух случаях: а) для маскирования мешающих элементов и б) для определения фтора.

Фторид-ион, обладая достроенной электронной оболочкой (тип неона) и малым радиусом, обычно образует комплексы только с электростатическим характером химической связи. Поэтому комплексообразующие свойства иона фтора часто существенно отличаются от свойств ионов Cl^- , Br^- и I^- . Последние также имеют электронную оболочку типа инертных газов, однако значительный радиус этих ионов облегчает их поляризуемость, поэтому они значительно чаще образуют с катионами комплексы за счет обобщения электронов. В результате ионы Cl^- , Br^- и I^- (а также их аналог — роданид-ион) образуют комплексы преимущественно с ионами переходных элементов с недостроенным d -подуровнем. Наиболее прочные хлоридные и роданидные комплексы образуют золото и ртуть, наименее прочные — цирконий, торий, алюминий, редкоземельные металлы и аналогичные элементы. Наоборот, для фтора характерно прежде всего комплексообразование именно с последними элементами; наиболее прочный фторидный комплекс — это соединение с цирконием. Другие элементы IV и V групп периодической системы дают несколько менее прочные фториды. Однако это обусловлено конкуренцией между фторид- и гидр-

оксил-ионами (воды), в результате чего многие фторидные соединения элементов IV и V групп гидролизуются. Большинство элементов третьей группы также образует прочные соединения с фтором. Фториды редкоземельных элементов практически нерастворимы в воде и в кислотах, хотя фтористоводородная кислота является относительно слабой кислотой ($K=10^{-3}$). Другие фториды III группы более растворимы, но также имеют комплексный характер, причем прочность увеличивается с уменьшением радиуса иона металла, т. е. от индия к бору. Таким образом, фтор образует комплексы с широким кругом элементов, преимущественно центра таблицы Менделеева. Однако, это не означает, что ион фтора вовсе не реагирует с ионами типичных металлов комплексообразователей, имеющими недостроенную d -оболочку. Так, железо (III) при реакции с ионом фтора проявляет ряд аналогий с алюминием. В отличие от большинства соединений железа его фторидные комплексы бесцветны.

Названные выше особенности ионов фтора обусловили очень широкое его применение для маскирования многих элементов. Особенно часто рекомендуют фторид-ион для маскирования железа (III), которое мешает определению многих элементов, например при роданидном методе определения кобальта. Удобно применение фторидов также для маскирования сурьмы, которая в ряде реакций мешает фотометрическому определению висмута. В этом, а также в некоторых других случаях иногда рекомендуют применять «забуферированный» фторид, а именно HBF_4 . Здесь концентрация свободных ионов фтора меньше и он не действует на комплекс определяемого элемента.

Фторид-ион маскирует катионы преимущественно в кислой среде. При $\text{pH} > 3$ (т. е. при $\text{pH} > \text{p}K_{\text{HF}}$) увеличение pH не увеличивает более относительную концентрацию F^- -ионов, но часто продолжает увеличивать концентрацию других лигандов. Поэтому, например, в кислой среде фторид разрушает окрашенный комплекс титана с хромотроповой кислотой, маскируя таким образом титан. Однако при $\text{pH} > 5$ комплекс титана с хромотроповой кислотой становится более прочным по сравнению с фторидным и титан не маскируется.

Наконец, образование комплексов многих металлов с ионами фтора является основой всех методов фотометрического определения самого фтора. Комплексы фтора, даже с такими хромофорами, как железо или титан, — бесцветны; слабо окрашены лишь фториды хрома. Поэтому для фотометрического определения фтора применяются методы, основанные на ослаблении фтором окраски растворов многих комплексов циркония, тория, железа или титана. Очевидно, что наибольшая чувствительность и точность может быть достигнута в том случае, если комплекс металла с некоторым реактивом интенсивно окрашен, а относительная прочность фторидного комплекса металла достаточно велика. Выше было отмечено, что наиболее прочные комплексы с фторид-ионами

образует цирконий. Цирконий также образует много интенсивно окрашенных комплексов. Поэтому наиболее чувствительны методы определения фторид-ионов посредством окрашенных соединений циркония.

§ 3. Экстракция роданидных и галогенидных комплексов

Для уменьшения диссоциации окрашенных роданидных комплексов часто применяются неводные растворители. Синий роданидный комплекс кобальта и желтый роданидный комплекс ниобия настолько диссоциируют в водных растворах, что колориметрическое их определение в обычных условиях нецелесообразно. Неводные растворители не просто уменьшают степень диссоциации роданидных комплексов, т. е. не только увеличивают степень связывания металла в окрашенный комплекс. Уменьшаются также константы всех ступеней диссоциации. Поэтому при том же общем избытке реактива все равновесия сдвигаются в сторону образования комплексов с большим числом координированных роданид-ионов: обычно в ацетоне или при экстракции образуются тетра- и гексароданиды. Молярные коэффициенты светопоглощения этих комплексов значительно выше. Поэтому чувствительность определения, например, ниобия увеличивается приблизительно в 2 раза, а железа — даже более чем на один порядок. Наконец, при образовании координационно-насыщенных комплексов в неводной среде мало влияют колебания концентрации реактива.

Для фотометрического определения ряда металлов роданидным методом применяются две группы органических растворителей.

Первая группа — растворители, смешивающиеся с водой; из них наиболее часто применяется ацетон*. Вместо ацетона можно применять спирт, хотя последний в меньшей мере уменьшает диссоциацию роданидов.

Для регенерации ацетона растворы после определения сливают в склянку и нейтрализуют их содой или, лучше, карбонатом кальция и затем отгоняют ацетон. При хранении и перегонке кислых растворов происходит разложение роданистоводородной кислоты с образованием ряда летучих продуктов, отгоняющихся вместе с ацетоном и мешающих в дальнейшем при определении металлов.

Вторая группа — органические растворители, представляющие собой соединения, которые не смешиваются с водой, но хорошо растворяют окрашенные роданидные комплексы, извлекая их из водного слоя. Подробная характеристика и общие условия применения этого метода изложены выше (см. гл. 8, § 3). Для экстракции окрашенных роданидов наиболее часто предлагается диэтиловый эфир,

* Чистый ацетон смешивается с водой во всех отношениях. Технический ацетон, который широко применяется в качестве растворителя для лаков, содержит иногда большие количества разных эфиров, не смешивающихся с водой. Применение такого ацетона может привести к расслаиванию жидкости и извлечению части роданидов в верхний слой эфира.

который, однако, экстрагирует довольно слабо. Значительно лучше роданиды экстрагируются сложными эфирами (уксусноэтиловый, уксусноамиловый и др.), а также амиловым спиртом. Роданиды экстрагируются некоторыми смесями растворителей лучше, чем каждым из них в отдельности (синергетический эффект).

Целесообразно применение смеси тяжелого растворителя (например, CCl_4) с легким (амиловый спирт). Еще более эффективна экстракция хлороформом в присутствии ряда органических оснований, как диантипирилметан и др.

Применение экстракции дает возможность провести определение в присутствии других окрашенных ионов (хрома, никеля и т. д.). Водный раствор не должен быть очень кислым.

Таблица 10

Экстрагируемость (в %) роданидных комплексов металлов диэтиловым эфиром [10]

Экстракцию проводили при равных объемах фаз, 0,1 М растворов экстрагируемых веществ и 0,5 М по соляной кислоте

| Элемент | Концентрация роданида аммония, моль/л | | | | | | | |
|-------------------|---------------------------------------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|-----------|
| | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Be | | 3,8 | 24,3 | 49,7 | | 84,1 | | 92,2 |
| Zn | | 96,0 | | 97,4 | | 94,8 | | 92,8 |
| Co | | 3,6 | 37,7 | 58,2 | | 74,9 | | 75,2 |
| Al | | | | 1,1 | | 9,0 | 19,5 | |
| Sc | | 12,7 | 55,4 | 79,8 | 84,6 | | | 89,0 |
| Ga | 18,3 | 65,4 | | 90,5 | | | | 99,3 |
| In | 26,0 | 51,5 | 75,1 | 75,3 | | 68,3 | | 47,6 |
| Ti ^{III} | 14,7 | 58,8 | 80,5 | 84,0 | | 79,8 | | 76,3 |
| Ti ^{IV} | | | | | | | | 13,0 |
| Fe ^{III} | | 88,9 | | 83,7 | | 75,5 | | 53,3 |
| Sn ^{IV} | | 99,3 | | 99,9 | | >99,9 | | >99,9 |
| V ^{IV} | 10,7 | 15,0 | 13,1 | 8,7 | | | | 2,2 |
| Mo ^V | | 99,3 | 97,2 | | | | | 97,3 |
| U ^{VI} | | 45,1 | 41,4 | 29,4 | | 13,8 | | 6,7 |
| Cu ^I | | | 2,9 | | | 0,4 | | |
| Ge ^{IV} | | <0,3 | | | | | | <0,5 |
| As ^{III} | | 0,4* | | | | | | 0,4* |
| As ^V | | 0,1 | | | | | 0,03 | |
| Sb ^{III} | | гидро- лиз | | гидро- лиз | | гидро- лиз | | 2,2 |
| Bi | | 0,3 | | | | | | 0,1 |
| Cd | | 0,1** | | | | | | 0,2*** |
| Cr ^{III} | | 0,06** | | | | | | 3,4** |
| Pd | | 1,7 | | | | | | <0,1 |
| Ni | | 0,01**** | | | | | | 0,003**** |
| Hg ^{II} | | 0,15**** | | | | | | 0,15**** |
| Li | | | | | | | | 0,04**** |

* 0,8 М раствор HCl.

** Отношение объемов эфира и воды 10:1.

*** Отношение объемов эфира и воды 6:1.

**** Экстракция из нейтрального водного раствора; отношение объемов эфира и воды 10:1.

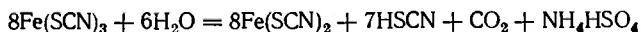
При экстрагировании более целесообразно применять роданид калия, а не роданид аммония, так как последний повышает растворимость некоторых органических растворителей в воде.

В табл. 10 представлены данные по экстракции роданидных комплексов диэтиловым эфиром. Экстракция лучше проходит из 0,5 н. солянокислой среды. При такой кислотности с повышением концентрации роданида в значительной степени повышается экстракция Co, Be, Sc и Ga, а экстракция алюминия повышается менее заметно. Экстракция олова (IV) и молибдена (V) проходит достаточно хорошо в широких пределах концентрации роданида, а экстракция железа и цинка с повышением концентрации роданида несколько падает.

С понижением температуры экстракция роданидов Ti, Al, Cr и Fe повышается. Влияние повышения температуры на экстракцию роданидов не исследовалось.

Влияние окислителей и восстановителей. Галогенид- и роданид-ионы являются восстановителями. Поэтому сильные окислители выделяют свободные галогены; роданид-ион сильными окислителями окисляется в конечном счете до серной кислоты. Небольшие количества окислителей не влияют, так как определение проводят в присутствии большого избытка роданида.

Как указано выше, сам роданид-ион является восстановителем. поэтому при стоянии растворов роданида железа они постепенно обесцвечиваются (быстрее в присутствии некоторых катализаторов). По некоторым данным [11], реакция идет по уравнению



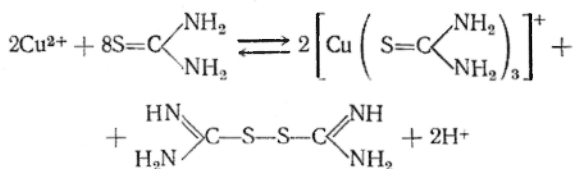
Впрочем, при реакции нередко образуются и другие продукты, среди них диородан $(\text{SCN})_2$ и др.

Молибден и вольфрам в растворе, приготовленном для анализа, находятся обычно в шестивалентном состоянии и в этом случае образуются лишь слабо окрашенные роданиды. Наиболее интенсивно окрашенное соединение роданида с молибденом получается при восстановлении его до пятивалентного. Семивалентный рений также не образует интенсивно окрашенного комплекса с роданидом. Однако в присутствии восстановителей роданид образует с рением желтое или красное соединение, в зависимости от концентрации рения. По поводу валентности рения в роданидном комплексе данные разных авторов противоречивы. По-видимому, рений в максимальном окрашенном роданидном комплексе является пяти- или шестивалентным.

Сильные восстановители, например титан (III), восстанавливают молибден до четырех- и трехвалентного; при этом окраска раствора сильно ослабляется и при полном восстановлении до молибдена (III) почти исчезает. При восстановлении до пятивалентного состояния вольфрам дает интенсивно окрашенный роданидный комплекс, и при дальнейшем восстановлении окраска почти не ослаб-

ляется. Эта разница в свойствах молибдена и вольфрама дает возможность определить последний в присутствии молибдена. Обесцвечивание роданида железа в присутствии восстановителей позволяет определить молибден или вольфрам в присутствии даже больших количеств железа.

Окислители оказывают сильное действие при определении висмута в виде иодидного комплекса, так как выделяющийся под действием окислителей иод имеет аналогичный цвет. Поэтому при определении в виде иодидного комплекса к исследуемому раствору прибавляют тиомочевину, которая восстанавливает окислители и препятствует выделению элементарного иода. Тиомочевина устраняет также мешающее влияние меди, которая при взаимодействии с иодидом выделяет элементарный иод и мало растворимый иодид меди (I). В присутствии тиомочевины образуется растворимый тиомочевинный комплекс меди (I):



§ 4. Комплексы металлов с перекисью водорода

Перекись водорода образует окрашенные комплексы с некоторыми переходными элементами, преимущественно с высоковалентными. Для фотометрического анализа наиболее важны желтые соединения перекиси водорода с титаном, ванадием, ниобием и ураном. Описаны также методы определения тантала и вольфрама по поглощению в ультрафиолете их комплексов с перекисью водорода. Интенсивно окрашенное перекисное соединение — надхромовая кислота неудобна для фотометрического анализа из-за своей неустойчивости. Комплексы молибдена и церия с перекисью окрашены слабее и для этих элементов известно немало других реактивов, тем не менее реакции их с перекисью водорода нередко избирательны, поэтому они применяются в фотометрическом анализе. Известны также неокрашенные соединения ряда металлов [12] с перекисью водорода.

Наконец, некоторые элементы образуют тройные комплексы с участием перекиси водорода, которые еще мало изучены.

Так, железо (III) само по себе не образует окрашенных соединений с перекисью водорода в кислой среде, а в щелочной среде железо каталитически энергично разлагает перекись. С этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) железо образует желтый комплекс. Между тем при одновременном присутствии ЭДТА и H_2O_2 в щелочной среде образуется фиолетовое соединение; эта реакция используется для фотометрического определения железа.

Большинство окрашенных комплексов перекиси водорода образуется в кислой среде. В этих условиях комплексы характеризуют-

ся константами нестойкости порядка 10^{-4} — 10^{-5} . Таким образом, окрашенные соединения металлов с перекисью водорода образуются наполовину уже при очень небольшом избытке H_2O_2 (10^{-4} — 10^{-5} моль), а для практически полного связывания определяемого иона в окрашенный комплекс достаточно 0,01 М избытка реактива. Для соединений металлов с перекисью водорода характерно постоянство состава. В кислой среде образуются обычно только комплексы с отношением [металл] : $[H_2O_2] = 1:1$; введение избытка перекиси водорода не вызывает заметных изменений в системе. Это обстоятельство наряду с удовлетворительной избирательностью и удобством проведения реакций в кислой среде обуславливает ценность группы фотометрических методов, основанных на образовании комплексов с перекисью водорода.

Перекись водорода представляет собой очень слабую кислоту. Хорошо изучена первая ступень диссоциации:



Соответствующая константа диссоциации

$$K_1 = \frac{[H^+][HO_2^-]}{[H_2O_2]} = 1,8 \cdot 10^{-12}$$

при 20°C и нулевой ионной силе раствора [13].

Вторая константа кислотной диссоциации перекиси водорода $K_2 = [H^+][O_2^{2-}]/[HO_2^-]$ очень мала: $K_2 < 10^{-14}$. Поэтому в реакции с гидроокисями щелочных металлов при $pH < 14$ образования иона O_2^{2-} не наблюдается. Однако известно немало безводных солей, в кристаллической решетке которых имеется O_2^{2-} -ион. Кроме того, свойства многих комплексных соединений с переходными металлами с достаточной достоверностью указывают, что в щелочной среде образуются соединения, в которых лигандом является O_2^{2-} -ион. Строи-

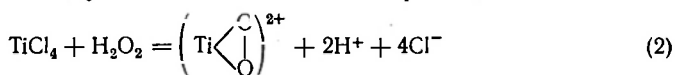
ние этих соединений ранее выражали обычно формулой типа $Me \begin{smallmatrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$.

Высказывались предположения, что высокая прочность этих соединений, а также возможно и окраска обусловлены хелатным типом связи, т. е. образованием замкнутого кольца между лигандом и металлом. Однако это предположение, по-видимому, не обосновано. Действительно, окрашенные соединения перекиси с металлами образуются обычно только в кислой среде, а при увеличении pH полоса поглощения сдвигается к коротким волнам, между тем образование комплексов с лигандом O_2^{2-} наиболее вероятно именно при повышении pH. Квантовомеханические расчеты показывают, что для кислорода невозможно образование направленных ковалентных связей под углом, близким к 60° к связи O—O. Поэтому наиболее вероятно, что образование комплексов с лигандом O_2^{2-} обусловлено главным образом простой электростатической связью. Такая связь, особенно с высокочарядными ионами металлов, может

быть очень прочной, но не обладает хромофорными свойствами (ср. фторидные комплексы).

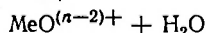
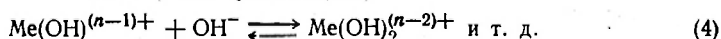
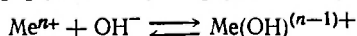
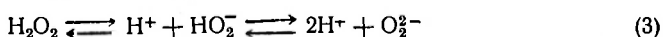
Как отмечалось выше, в сильноокислой среде (интервал от 5 и более молярных растворов сильных кислот до pH около 2) состав перекисных комплексов весьма постоянен. Это обстоятельство указывает, что лигандом в данном случае является молекула H_2O_2 . Образование ионов-лигандов HO_2^- , а тем более ионов O_2^{2-} , сильно зависит от pH; в этих случаях состав, а также прочность комплексов должны зависеть от кислотности, что в действительности не имеет места. Следует иметь в виду, что дипольный момент молекулы перекиси (2,26) значительно выше по сравнению с дипольным моментом молекулы воды (1,84). Поэтому связь молекулы H_2O_2 с ионами высоковалентных металлов вполне возможна и должна быть выше, чем энергия гидратации тех же ионов.

Исследования неводных растворов TiCl_4 показывают [14], что при реакции титана с перекисью водорода нет заметного повышения кислотности, между тем в соответствии с реакцией



следовало ожидать значительного повышения кислотности.

Приведенные данные подтверждают обычно принимаемую формулу для окрашенных комплексов перекиси водорода, образующихся в сильноокислой среде, с лигандом — молекулой H_2O_2 . При повышении pH состав и строение комплексов изменяются. В данном случае эти изменения весьма сложны и обусловлены как ступенчатой диссоциацией перекиси водорода, так и постепенным увеличением числа OH-групп в гидроксо-катионах:



Таким образом, при повышении pH возможно сочетание различных форм лигандов с различными формами гидроксо- или оксо-катионов. В связи со сложностью равновесий, а также иногда — наложением полимеризации ионов они мало изучены.

При повышении pH, вероятно, происходит образование соединений типа $\left(\text{Ti} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right) (\text{OH})_4^{2-}$ потому, что, как отмечалось выше, ди-

польный момент молекулы перекиси водорода выше, чем молекулы воды, и в то же время концентрация HO_2^- -ионов выше, чем концентрация OH^- -ионов (ср. константы кислотной диссоциации H_2O_2 и

H₂O). Поэтому реакция присоединения гидропероксоионов должна опережать реакцию гидролиза. Это подтверждается также тем, что образование перекисных комплексов титана, ниобия и других сопровождается усилением основных свойств: соответствующие гидроокиси больше растворимы в кислотах, а также сильнее поглощаются катионитами, извлекаются кислотными экстрагентами и т. д.

Ниже в табл. 11 приведены данные [15—22] о некоторых окрашенных комплексах металлов с перекисью водорода, которые имеют значение для фотометрического анализа; менее достоверные данные даны в скобках.

Таблица 11

Характеристика некоторых окрашенных комплексов металлов с перекисью водорода

| Металл | $\lambda_{\text{макс}}$ нм | $\epsilon_{\text{макс}}$ | $K = \frac{[\text{Me}]_{\text{сроб.}} [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{MeH}_2\text{O}_2]}$ |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|--|
| Титан (IV) | 410 | 700 | $0,9 \cdot 10^{-4}$ |
| Ванадий (V) | (450—590) | 320 | $0,3 \cdot 10^{-4}$ |
| Ниобий (V) | 340 | 900 | $(3 \cdot 10^{-4})$ |
| Тантал (V) | 285 | (955) | — |
| Молибден (VI) | 415 | (440) | — |
| Вольфрам (VI) | 295 | (560) | — |

Основными условиями применения в фотометрическом анализе комплексов титана, ванадия, ниобия и тантала с перекисью водорода является сильноокислая среда и достаточный избыток перекиси водорода. Хлориды и сульфаты мало влияют на оптические свойства этих комплексов, хотя по ряду данных они присоединяются к окрашенным комплексам $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}_2$, образуя смешанные комплексы, иногда анионного типа. С другой стороны, комплексы титана и ванадия с H_2O_2 вследствие своей невысокой прочности сравнительно легко подвергаются действию различных анионов, связывающих центральный ион. Например, щавелевая кислота резко ослабляет окраску или совсем обесцвечивает раствор перекисноводородного комплекса титана. При этом образуется смешанный комплекс, причем полоса поглощения постепенно сдвигается в ультрафиолетовую область спектра. Известно, что титан образует с фтором более прочный комплекс по сравнению с ванадием. Поэтому в смеси перекисных соединений этих элементов, при действии умеренных количеств фторидов, можно обесцветить комплексное соединение титана, тогда как окрашенное соединение ванадия не разрушается. Это является основанием одного из методов колориметрического определения ванадия и титана при совместном присутствии.

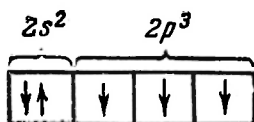
При фотометрическом определении тантала и ниобия в виде комплексов с H_2O_2 мешает титан, который является постоянным их

спутником. Кроме того, тантал мешает определению ниобия, и наоборот.

Несколько отличается от предыдущих соединений церия с перекисью водорода. Церий образует с перекисью водорода нерастворимое соединение. Однако в присутствии некоторых других лигандов образуются смешанные растворимые комплексы. Так идет реакция с лимонной кислотой [23], а еще лучше с ЭДТА [24]. При этом происходит окисление церия до четырехвалентного и присоединение 2 моль H_2O_2 к 1 *z*-ион церия. Желтый перекисный комплекс урана, образующийся в щелочной среде в присутствии карбонатов, применяется для фотометрического определения урана. Красновато-коричневое перекисное соединение молибдена имеет низкий молярный коэффициент поглощения и поэтому не представляет практического интереса для фотометрического определения молибдена. Кобальт с перекисью водорода в присутствии избытка бикарбонатов образует соединение зеленого цвета.

§ 5. Комплексы металлов с аммиаком и органическими основаниями

Строение внешнего электронного уровня азота может быть представлено схемой:



По энергии сродства к электрону азот стоит на третьем месте среди всех элементов, после фтора и кислорода. Поэтому одним из наиболее устойчивых соединений азота является аммиак. Из приведенного выше (см. гл. 4, § 6) следует, что около атома азота в молекуле аммиака имеется свободное пространство и в то же время сильное поле электрического заряда. Последний обусловлен высокой электроотрицательностью атома азота; несмотря на ковалентный характер связи азот—водород, электроны смещены к азоту. Дипольный момент молекулы аммиака равен 1,46.

Все эти данные указывают, что молекула аммиака обладает значительными возможностями для образования координационных связей. Например, координационными соединениями являются ион аммония NH_4^+ , а также многочисленные аммиачные комплексы металлов. Хотя в практике фотометрического анализа эти комплексы применяются мало, однако свойства их необходимо иметь в виду, так как этот же вид связи проявляется при реакции металлов с аминами, аминокислотами, аминифенолами и другими органическими реактивами.

Аммиак образует довольно прочные окрашенные комплексные ионы с медью, никелем и кобальтом. В настоящее время для фото-

метрического определения этих металлов предложено много реактивов, которые по избирательности и чувствительности значительно превосходят аммиак. Поэтому применяется лишь образование аммиаката меди.

Для аммиачных комплексов металлов характерно ступенчатое комплексообразование. Например, медь образует с аммиаком несколько комплексов с различным координационным числом и несколько различными спектрами поглощения (рис. 91).

При достаточном избытке аммиака обычно образуется тетрааммиакат $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ или пентаммиакат $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ меди. Так

как возможны колебания концентрации аммиака в испытуемом и в стандартном растворах, то оптическую плотность лучше всего измерять при длине волны, отвечающей изобестической точке, а именно, при $\sim 560 \text{ нм}$. Константа нестойкости тетрааммиаката меди равна $5 \cdot 10^{-14}$. Таким образом, ионы меди сильно связаны в этом комплексе. В то же время последние ступенчатые константы довольно велики: $K_4 \sim 10^{-2}$, а $K_5 \approx 3$. Поэтому при определении меди в виде тетрааммиаката или пентаммиаката необходимо создавать достаточный избыток аммиака.

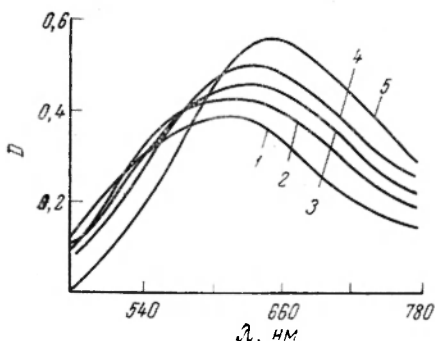
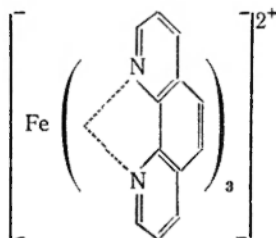


Рис. 91. Спектры поглощения аммиаката меди в зависимости от концентрации аммиака:

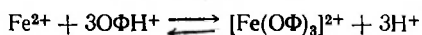
1 — 0,1 М; 2 — 1 М; 3 — 2 М; 4 — 3 М; 5 — 5 М.

Были также предложены методы фотометрического определения меди с помощью этаноламинов. Эти методы имеют еще меньшее значение, чем метод определения в виде аммиаката.

Органические азотистые основания образуют со многими катионами хелатные соединения, которые широко применяются в анализе. В качестве примера можно указать на реакцию 1,10-фенантролина (ОФ) со многими катионами. Чаще всего этот реактив применяется для определения железа (II), образующего оранжево-красный комплекс:



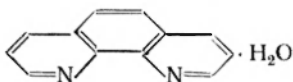
Константа равновесия [25—27] реакции



$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{ОФН}^+]^3}{[\text{Fe}(\text{ОФ})_3^{2+}][\text{Н}^+]^3} = 4 \cdot 10^{-7}$$

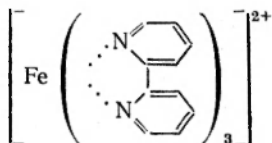
Соединения катиона $\text{Fe}(\text{ОФ})_3^{2+}$ с некоторыми анионами экстрагируются хлороформом.

1,10-Фенантролин (о-фенантролин) представляет собой белый кристаллический порошок, который из воды кристаллизуется с одной молекулой воды



о-Фенантролин хорошо растворяется в спирте и разбавленных кислотах. В воде плохо растворим, в эфире не растворяется.

Аналогичным реактивом является α, α' -дипиридил, который взаимодействует с ионами железа (II) с образованием растворимого хелатного соединения, окрашенного в красно-фиолетовый цвет:



α, α' -Дипиридил (2,2'-дипиридил) представляет собой бе-

лый или желтовато-розовый порошок, хорошо растворимый в спирте, хлороформе, эфире и бензоле, плохо растворим в воде.

Кроме этих реактивов, предложено много производных 1,10-фенантролина и α, α' -дипиридила. Лучшим реактивом является 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (БФ), который образует с железом более интенсивно окрашенное соединение ($\epsilon_{\text{Fe}(\text{БФ})_3^{2+}} = 2,24 \cdot 10^4$) по сравнению с 1,10-фенантролином ($\epsilon_{\text{Fe}(\text{ОФ})_3^{2+}} = 1,1 \cdot 10^4$). Кроме того, комплекс железа с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином значительно легче экстрагируется амиловым спиртом и другими органическими растворителями.

С этими реактивами реагируют и другие двухвалентные катионы с образованием окрашенных (медь, никель и кобальт) и бесцветных комплексных соединений. Таким образом, эти реакции не являются специфическими. Иногда, регулируя pH раствора, можно создать условия, при которых возможно определение одного компонента в присутствии других. Так, при pH 4 медь взаимодействует с 4,7-дифенил-1,10-фенантролином с образованием бесцветного комплекса с соотношением реагирующих компонентов 1:1. В этих условиях можно определить железо в присутствии меди. Необходимо помнить, что повышение pH раствора приведет к образованию окрашенного комплекса состава $\text{Cu}(\text{БФ})_3^{2+}$.

Органические основания взаимодействуют с комплексными металлокислотами с образованием тройных комплексов. Последние широко применяются в фотометрическом анализе.

§ 6. Гетерополикомплексы

Гетерополикомплексами (ГПК) называют группу соединений, состоящих из малого центрального атома, чаще всего P, Si или других, и координированных ионов, способных к полимеризации. Для фотометрического анализа наиболее важны ГПК, содержащие в качестве координированных групп полиионы молибдата. Центральным атомом окрашенных ГПК могут быть фосфор, кремний, мышьяк, а также бор, германий и некоторые другие [28—30]. Для определения мышьяка, германия и т. п. имеется немало других более чувствительных и более избирательных методов; однако для определения фосфора и кремния образование их ГПК имеет чрезвычайно важное значение. Поэтому ниже главное внимание уделяется этим соединениям.

Вопрос о строении ГПК не решен, так как общее число атомов в координационной сфере очень велико и всегда значительно превышает обычное координационное число 4 или 6. В окрашенных ГПК вокруг одного атома фосфора или кремния находится чаще всего 12 (иногда 24) атомов молибдена. Если даже принять, что молибден (VI) координируется в виде двухзарядных анионов MoO_4^{2-} , то координационное число в несколько раз превышает обычно наблюдаемое даже для довольно крупных центральных атомов. Чтобы согласовать эти данные с классической координационной теорией, Розенгейм [31, 32] предположил, что координационной группой является димерный молибдат-ион $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$. Это предположение в общем соответствует давно известной способности к полимеризации молибдатов, а также вольфраматов, которые образуют аналогичные ГПК. Однако более поздние исследования состояния молибдата в растворах хотя и подтвердили образование полиионов, но ни разу не обнаружили димеров. При исследовании методами диализа и диффузии и др. чаще всего обнаруживали гексамерные полиионы. Кроме того, в предположении участия димеров трудно объяснить образование хорошо известных бесцветных лутеоккомплексов общего состава $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 9\text{MoO}_3$.

Интерес ГПК привел к созданию большого количества различных предположений об их строении [28]. Для твердых соединений, вероятно, ближе к истине данные рентгеновских исследований [33]. На основании этих работ координированной группой является тример $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$. В этом случае формулу фосформолибденовой кислоты следует писать $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, кремнемолибденовой $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ и т. д. Эти формулы лучше других соответствуют количеству водородных ионов свободных гетерополикислот, способных в обычных условиях замещаться на металл. К таким солям принадлежит, например, известный желтый осадок фосформолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$.

По другим данным, гетерополисоединения выражают формулами, где координируемыми группами являются радикалы WO_3 и MoO_3 , связанные в димеры кислородными мостиками, например $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$, $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ и т. д.

Все химические данные, а также спектры поглощения указывают, что центральный атом определяет все свойства двенадцати окружающих его молибдат-ионов. Это видно из спектра поглощения: желтая окраска обусловлена сдвигом всей полосы поглощения молибдата к длинноволновой части спектра. Далее, резко изменяется растворимость различных соединений; так, фосфат аммония и молибдат аммония хорошо растворимы в воде, тогда как фосформолибдат аммония малорастворим. Существенно изменяется отношение к органическим растворителям. Изменяются даже такие характерные свойства, как отношение к восстановителям. На восстановлении ГПК до синих соединений основан ряд методов определения фосфора, кремния и других центральных атомов; свободный молибдат в этих же условиях почти не восстанавливается. Наконец, хорошо известен индивидуальный характер ГПК, т. е. зависимость свойств от центрального атома. Так, кремнемолибденовая кислота значительно более устойчива к действию различных (оксалат, тартрат и др.) комплексонов и кислот по сравнению с фосформолибденовой кислотой. Необходимо подчеркнуть, что образование кремнемолибденовой кислоты происходит при меньшей кислотности, чем фосформолибденовой кислоты. Однако это связано не с устойчивостью кремнемолибденовой кислоты, а со свойствами кремневой кислоты, которая в кислых растворах сильно полимеризована (см. ниже).

Ниже описываются наиболее важные для фотометрического анализа свойства ГПК, главное внимание уделено фосфорно- и кремнемолибденовым комплексам.

Спектры поглощения. Спектр поглощения свободного молибдата представляет собой широкую полосу, растущую по направлению к далекому ультрафиолету (рис. 92, кривая 1). При подкислении увеличивается полимеризация молибдата. Для молибдата, как и во многих других аналогичных случаях, спектр поглощения сдвигается к более длинным волнам (кривая 2). Образование комплекса с фосфатом не приводит к новой полосе, хотя спектр поглощения [34] становится более сложным (рис. 92, кривая 4). Подъем, наблюдаемый в длинноволновой части полосы, несколько напоминает образование слабой полосы поглощения при переходе хромата в бихромат (см. рис. 43, стр. 142), однако спектр поглощения бихромата отличается более четкой полосой в видимой части спектра. Ниже показано, что при повышении $\text{pH} > 1$ образуется другой фосформолибденовый комплекс. Это сопровождается обратным сдвигом спектра поглощения (рис. 92, кривая 3).

Из приведенных данных видно, что наиболее целесообразно определять концентрацию фосформолибденовой кислоты по поглощению при $\lambda > 340 \text{ нм}$. В более коротковолновой части спектра

увеличивается поглощение комплекса, но становится значительным также поглощение избытка молибдата, который является реактивом и поэтому присутствует в значительном избытке. Использовать светопоглощение при $\lambda < 340$ нм целесообразно лишь в том случае, если избыток молибдата будет отделен, например, экстракцией фосфорномолибденового комплекса.

В видимой части спектра поглощение заметно уменьшается (см. рис. 92), поэтому при визуальном определении по желтой окраске чувствительность невелика. Например [35], при 400 нм молярный коэффициент поглощения* невелик: $\epsilon = 1,2 \cdot 10^3$. Чувствительность значительно увеличивается при измерении поглощения в ультрафиолете. Так, найдено [36], что при 310—315 нм значение ϵ составляет $2,4 \cdot 10^4$, т. е. чувствительность увеличивается более чем на порядок.

В связи с недостаточной чувствительностью определения по желтой окраске ГПК при необходимости прибегают к восстановленным соединениям этого же характера. Правда, химическая природа их еще менее изучена, чем желтых комплексов; не установлено даже с достаточной надежностью, представляют ли они коллоидные взвеси или истинные растворы. Условия их образования сильно влияют на спектры поглощения. Тем не менее соединения широко применяются в анализе.

Восстановленные ГПК называют церулеогетерополикомплексами (например, церулеомолибдофосфаты). По различным данным в этих соединениях от 2 до 4 или 6 атомов молибдена (из общего числа 12) восстановлены до пятивалентного состояния. Таким образом, эти соединения принадлежат к так называемым «неорганическим хингидронам». При смешивании солей пяти- и шестивалентного молибдена в слабокислой среде также образуются «молибденовые сини» различного состава. Эти соединения разлагаются в сильнокислой среде; между тем в присутствии фосфорной или кремневой кислоты они устойчивы.

Спектры поглощения фосфорномолибденовых синей сильно зависят от выбора восстановителя (рис. 93) [37]. Интенсивность окраски и форма спектра несколько изменяются также в зависимости от растворителя, хотя эти изменения в общем менее существенны.

Рассчитанные на основании этих данных [37] значения молярных коэффициентов поглощения подтверждают значительно большую чувствительность методов, основанных на образовании «синих» ГПК. Так, при восстановлении аскорбиновой кислотой и некоторыми другими молярный коэффициент поглощения (ϵ) достигает

* Расчет является условным (или точнее — косвенным). Расчет отнесен к 1 атому фосфора в 1 л, между тем светопоглощение обусловлено электронной системой атомов молибдена. Фосфор является лишь атомом, вызвавшим в результате комплексообразования деформацию электронной системы молибдата. Молибдат здесь играет роль хромофорного реактива с необычным стехиометрическим отношением $P : Mo = 1 : 12$.

значений порядка $3 \cdot 10^4$. Это обуславливает значительно более высокую чувствительность определения фосфора, кремния и др. в виде «синих» ГПК по сравнению с визуальным определением в виде «желтых» ГПК. При измерении светопоглощения желтых комплексов в ультрафиолете различие в чувствительности уменьшается. Однако преимуществом «синих» ГПК является малое влияние избытка реактива на оптическую плотность, так как свободный молибдат поглощает только в ультрафиолете. «Синие» ГПК (восстановленные) удобно применять при анализе железных сплавов и многих других материалов, содержащих железо. Соли

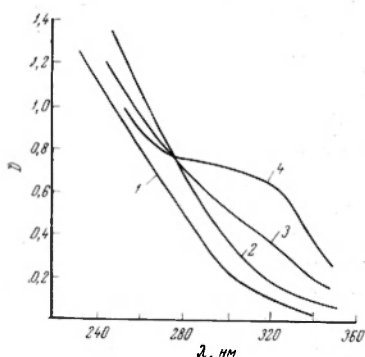


Рис. 92. Спектр поглощения молибдата при pH 4,0 (кривая 1), при pH 0,5 (кривая 2) и фосформолибдата при pH 4,0 (кривая 3) и при pH 0,5 (кривая 4).

$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{общ}} = 5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, $[\text{Mo}]_{\text{общ}} = 0,12$ г-ион/л. Толщина слоя $b = 0,062$ мм.

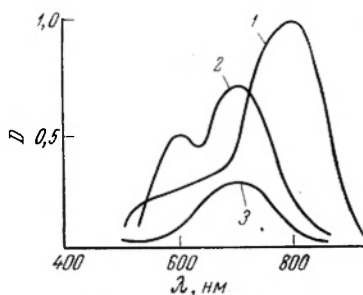


Рис. 93. Спектры поглощения бутанольного экстракта фосформолибденовой сини при использовании различных восстановителей:

1—аскорбиновая кислота; 2—хлорид олова (II); 3—аминонафтолсульфокислота.

$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{общ}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л. Толщина слоя 1 см.

железа сильно поглощают свет в ближнем ультрафиолете и частично в видимой части спектра. Поэтому определение фосфора и кремния в виде «желтых» ГПК затруднительно; между тем на поглощение «синих» ГПК в красной и инфракрасной частях спектра полоса железа не накладывается.

Для восстановления «желтых» ГПК в «синие» предложено очень много различных восстановителей [37]. По-видимому, наиболее удобным по надежности и чувствительности является применение аскорбиновой кислоты. Присутствие железа (III) требует большего расхода восстановителей (часто в этом случае применяют сульфит). Присутствие же железа (II) оказывает благоприятный эффект: мало влияет время стояния, а также температура. Наиболее важным недостатком «синих» ГПК является непостоянство их состава, что связано со сложной их природой.

Третьей группой окрашенных гетерополисоединений являются соли гетерополикислот с основными красителями. Эти соединения

давно известны в химии красителей, но для аналитических целей изучены мало [38]. Фосфорномолибденовая кислота трехосновна, т. е. может давать соли, содержащие 3 моль одноосновного красителя на 1 атом фосфора. Поэтому в расчете на фосфор молярный коэффициент поглощения (ϵ) достигает значительных величин — порядка $8 \cdot 10^4$ и выше.

Наконец, ГПК способны образовывать более сложные соединения, содержащие кроме фосфора и молибдена еще третий компонент — ванадий, титан, ниобий и др.

Влияние концентрации водородных ионов. Концентрация водородных ионов является одним из наиболее важных факторов, кото-

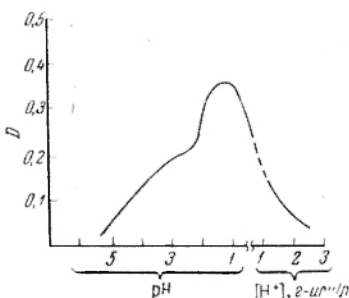


Рис. 94. Зависимость оптической плотности раствора фосфорномолибденовой кислоты от кислотности.

$[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{общ}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 $[\text{Mo}^{\text{VI}}]_{\text{общ}} = 3,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\lambda = 413$ нм,
 $b = 0,5$ см.

рые определяют равновесие образования ГПК. На рис. 94 показано изменение оптической плотности раствора фосфоромолибдата в зависимости от pH при небольшом избытке молибдата по сравнению со стехиометрическим [34]. При более высокой концентрации молибдата общая зависимость изменяется мало, но область устойчивости комплекса расширяется. Оптимум для всех гетерополикислот наблюдается при pH около 1—1,5. Слева от оптимума имеется небольшая площадка, указывающая, что разложение комплекса при повышении pH идет ступенчато, с образованием некоторой промежуточной формы. Практического значения область слабокис-

лых растворов не имеет. Для кремнемолибденовой кислоты характерна большая устойчивость в сильнокислой среде — до 4 н. соляной кислоты. Восстановленные «синие» ГПК (церуокомплексы) всегда более устойчивы к кислотам по сравнению с их «желтыми» аналогами. По-видимому, это обусловлено малой растворимостью «синих» ГПК. В качественном анализе используется также различная устойчивость фосфорно- и кремнемолибденовых комплексов по отношению к щелочам: первый комплекс тотчас разлагается при действии щелочи, а кремнемолибденовый некоторое время сохраняется.

Общий вид зависимости, показанной на рис. 94, подтверждает участие полимерных частиц молибдата в образовании ГПК. Действительно, при уменьшении кислотности в интервале pH 1—5 состояние фосфорной или кремневой кислоты мало изменяется. Следовательно, разрушение комплекса в этих условиях обусловлено изменением состояния молибдата. Молибден (VI) имеет амфотерные свойства; его изоэлектрическая точка [39] лежит при pH около 1,5 и лишь немного изменяется в зависимости от ряда

факторов. Как видно из рис. 94, оптимальное рН образования ГПК находится вблизи изоэлектрической точки молибдата, где имеет место наибольшая степень полимеризации. При увеличении рН полимеризация уменьшается, так как вследствие увеличения концентрации OH^- -ионов полиионы постепенно переходят в более простые MoO_4^{2-} -ионы. При подкислении полимеризация также ослабляется, так как водородные ионы разрывают связи $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-\dots$, образуя воду и катионы молибденила MoO_2^{2+} или MoO^{4+} .

Большое практическое значение вопроса о раздельном определении кремния и фосфора при совместном присутствии привело к разработке огромного количества методик. Многие из этих прописей имеют значение лишь при некоторых случайных сочетаниях условий, связанных с предварительным разложением материала, с определенным интервалом кислотности и концентрации солей и т. д.; кроме того, рекомендации часто основаны лишь на сходимости результатов, без тщательной проверки их правильности:

В общем предложены следующие варианты методик:

а) Методики, основанные на различной скорости реакции фосфорной и кремневой кислот с молибдатом. В среде 1 н. азотной или серной кислоты с молибдатом быстро реагирует только фосфат. Поэтому измерение оптической плотности через короткое время дает возможность определить только фосфат. Затем выдерживают или нагревают раствор и определяют сумму кремния и фосфора [40, 41].

Эта методика имеет множество вариантов, в которых принимается, что при достаточно высокой кислотности кремний вовсе не реагирует с молибдатом. Так, рекомендуется довести кислотность до $[\text{H}^+] = 0,85$ г-ион/л, после чего прибавлять молибдат; фосфор определяют в виде «синей» ГПК [42].

б) Другая группа методик основана на более высокой устойчивости кремнемолибденовой кислоты после ее образования. Так, рекомендуют оба комплекса получать в среде 2 н. соляной или серной кислоты. Затем раствор подкисляют до 4 н. кислотности. Этим устраняется влияние фосфора (до 0,9%) при определении кремния в стали [43].

Таким образом, первая группа методик основана на том, что в определенных условиях кремневая кислота находится в инертном состоянии. Это подтверждено многими исследователями различными методами, хотя практические условия при предварительной обработке анализируемого материала могут оказаться более сложными [44, 45]. Выделенная из силиката натрия кремневая кислота в слабокислой среде $\text{pH} > 1$ и при малой концентрации (до 10^{-4} моль/л) является активной и полностью реагирует с молибдатом в течение 60—75 сек. При более высокой кислотности и (или) при более высокой концентрации образуются полимерные формы кремнекислоты, которые медленно реагируют с молибдатом. Кроме того, следует иметь в виду, что кремнемолибденовая

кислота образует две модификации. В слабокислой среде и при большом избытке молибдата (менее чем 1,5 моль соляной кислоты на 1 моль молибдата) образуется α -форма; эта форма менее интенсивно окрашена, но устойчива в более широком интервале кислотности. При более высоком содержании соляной кислоты образуется β -форма; она значительно более интенсивно окрашена, однако неустойчива во времени и постепенно переходит в α -форму [45].

Влияние лигандов, связывающих молибдат-ионы. Действие посторонних комплексообразователей, связывающих молибдат, также может быть дифференцирующим фактором, позволяющим определять кремний и фосфор при одновременном присутствии. Все методики основаны на том, что кремнемолибденовый комплекс (после его образования) более устойчив, чем фосфорномолибденовый.

а) Раствор фосфорномолибденового комплекса разрушается щавелевой или винной кислотами [46, 47]. Этот же способ рекомендуется для определения кремния в присутствии некоторых мешающих металлов. ЭДТА не разрушает фосфорномолибденовый комплекс; наоборот, добавка ЭДТА рекомендуется при определении фосфора в присутствии циркония и других металлов [48].

В определенных условиях фториды не мешают образованию кремнемолибденового комплекса, но устраняют образование фосфорномолибденового комплекса; одновременно устраняется влияние железа [49].

б) Фосфорномолибденовая кислота разрушается при избытке фосфорной кислоты. При этом образуются бесцветные комплексы (лютеофосформолибдат, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 9\text{MoO}_3$, см. выше). Кремнемолибденовый комплекс, как более прочное соединение, устойчив к фосфорной кислоте. Это свойство используется в ряде методик [50]: фосфорная кислота устраняет одновременно желтую окраску солей железа.

Экстракционные методы определения и разделения ГПК. Экстракционные методы применяют для отделения ГПК от избытка молибдата. В частности, это дает возможность далее определить фосфор косвенным путем — после реэкстракции измеряют поглощение молибдата при 230 нм [51]. Экстракция позволяет также более точно определить ГПК в виде «синих» комплексов. Наконец, при экстракции устраняется влияние многих мешающих катионов. Для экстракции обычно применяют бутиловый спирт или сложные эфиры.

Экстракцию применяют также для разделения ГПК. Разделение зависит не только от индивидуальности ГПК или растворителя, но и от кислотности раствора. Изобутиловый спирт экстрагирует фосфорномолибденовую кислоту и ее аналог — синь, но не экстрагирует кремнемолибденовый комплекс при концентрации соляной кислоты от 0,01 н. до 0,3 н. Однако кремнемолибдат экстрагируется при более высокой кислотности (1 или 2 н.) [52].

Разработана подробная схема анализа смеси трех компонентов — фосфора, кремния и мышьяка [53]. Смесь бутилового спирта с хлороформом извлекает только фосфомолибдат. К водному остатку прибавляют смесь бутанола с этилацетатом: при этом экстрагируются кремнемолибдат и арсеномолибдат. К экстракту прибавляют хлороформ; при этом кремнемолибдат переходит в водную фазу.

Описаны некоторые варианты этой схемы. Так, при умеренной кислотности изоамиловый спирт экстрагирует только фосфомолибдат, а ГПК мышьяка, кремния и германия остаются в водной фазе. Если далее экстрагировать бутиловым спиртом после добавления 16% этилового спирта, то в экстракт переходит арсеномолибдат [36]. Данные для сравнения различных экстракционных методов приведены в работе [54].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Ж. общ. хим., 16, 1549 (1946).
2. Миронов В. Е., Рушковский Ю. И., Ж. неорг. хим., 10, 1069 (1965).
3. Macdonald U., Mitchell K., Mitchell A., J. Chem. Soc. (London), 1951, 1574.
4. Яцимирский К. Б., Тетюшкина В. Д., Ж. неорг. хим., 2, 320 (1957).
5. Васильев В. П., Ж. неорг. хим., 7, 1788 (1962).
6. Васильев В. П., Ж. неорг. хим., 8, 1895 (1963).
7. Kingery W., Hume D., J. Am. Chem. Soc., 71, 2393 (1949).
8. Бабко А. К., Коленская В. С., Ж. общ. хим., 17, 1080 (1947).
9. Бабко А. К., Успехи химии, 25, 872 (1956).
10. Моррисон Дж., Фрейзер Г., Экстракция в аналитической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 140.
11. Philip Y., Bromley A., J. Chem. Soc. (London), 1913 (103), 795.
12. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р., Перекись водорода, Издательство, 1958.
13. Evans M., Uri N., Trans. Faraday Soc., 45, 224 (1949).
14. Бабко А. К., Волкова А. И., Лисиченок С. Л., Ж. общ. хим., 11, 478 (1966).
15. Rumpf M., Ann. Chem., 8, 456 (1937).
16. Schaepfi Y., Traedwell W., Helv. chim. acta, 31, 577 (1946).
17. Бабко А. К., Волкова А. И., Ж. общ. хим., 21, 1949 (1951).
18. Бабко А. К., Волкова А. И., Ж. общ. хим., 22, 1108 (1952).
19. Charlot G., Chim. anal., 35, 51 (1953).
20. Padilla F., Adler N., Hiskey C., Anal. Chem., 25, 927 (1953).
21. Schafer H., Schutte F., Z. anal. Chem., 149, 73 (1956).
22. Бабко А. К., Лукианец И. Г., Набиванец Б. И., Ж. анал. хим., 20, 72 (1965).
23. Рябчиков Д. И., Стрелкова З. Г., Ж. анал. хим., 3, 227 (1948).
24. Бабко А. К., Еременко О. М., Ж. анал. хим., 13, 206 (1958).
25. Kolthoff I. M., Lee T. S., Leussing D. L., Anal. Chem., 20, 985 (1948).
26. Kolthoff I. M., Lee T. S., Leussing D. L., J. Am. Chem. Soc., 70, 2348 (1948).
27. Kolthoff I. M., Lee T. S., Leussing D. L., J. Am. Chem. Soc., 70, 3596 (1948).
28. Никитина Е. А., Гетерополисоединения, Госхимиздат, 1962.
29. Алимарин И. П., Судаков Ф. П., Клитина В. И., Успехи химии, 34, 1368 (1965).

30. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф., Ж. неорг. хим., 8, 934 (1963).
31. Rosenheim A., Pinsker I., Z. anorg. Chem., 70, 73 (1911).
32. Rosenheim A., Traube A., Z. anorg. Chem., 91, 80 (1915).
33. Keggин I., Proc. Roy. Soc., 144, 75 (1934).
34. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф., Ж. неорг. хим., 7, 1565 (1962).
35. Ringbom D., Ahlers P., Siitonen S., Anal. chem. acta, 20, 78 (1952).
36. Walden C., Mellon M., Anal. Chem., 25, 1668 (1953).
37. Клитина В. И., Судаков Ф. П., Алимарин И. П., Ж. анал. хим., 20, 1145 (1965).
38. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф., Кулик В. И., Ж. анал. хим., 21, 196 (1966).
39. Бабко А. К., Набиванец Б. И., Ж. неорг. хим., 2, 2085 (1957).
40. Lincoln P., Wagner P., J. Am. Chem. Soc., 26, 975 (1904).
41. Ruff E., Z. anal. Chem., 151, 162 (1956).
42. Калитаева Л. С., Резник Б. Е., Зав. лаб., 9, 623 (1940).
43. Bord I., Anal. Chem., 24, 805 (1952).
44. Егорова Е. И., Методы выделения и аналитического определения кремнезема, Изд. АН СССР, 1959.
45. Govett G., Anal. chim. acta, 25, 69 (1961).
46. Васильева К. А., Барина О. А., Зав. лаб., 4, 1163 (1935).
47. Bunting W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 612 (1944).
48. Ringbom A., Anal. chim. acta, 20, 78 (1959).
49. Rosental D., Campbell H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 222 (1945).
50. Алимарин И. П., Зверева В. С., Mikrochem., 22, 89 (1937).
51. Болц Д., Льюк Ч., в сб. «Колориметрические методы определения неметаллов», Издательство, 1963, стр. 21.
52. Stoll H., Z. anal. Chem., 112, 81 (1938).
53. Алексеев Р. И., Зав. лаб., 11, 122 (1945).
54. Andersson L., Acta chim scand., 13, 1743 (1959).

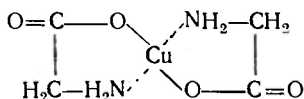
ГЛАВА 13

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

§ 1. Хелатные комплексы

Давно известна способность многих органических кислот, фенолов, тиокислот и т. п. к образованию окрашенных соединений комплексного характера с ионами железа, ванадия, титана, меди и других хромофорных элементов. Однако большинство подобных соединений мало прочны. Равновесие их образования не сдвигается полностью даже при избытке одного из компонентов, а при разбавлении или изменении рН по обе стороны от оптимального значения они разлагаются. Наряду с этим давно обращали на себя внимание соединения металлов с такими органическими реактивами, у которых имеется не одна, а две функциональные группы, способные реагировать с металлами. Одной из первых была исследована группа соединений аминокусусной кислоты с медью и другими металлами.

Аминоацетат меди отличается глубокой синей окраской, похожей на окраску аммиаката меди, а не ацетата меди. Кроме того, изучение электропроводности и других свойств показало, что по степени связывания меди аминоацетат также стоит ближе к аммиакату, но не к ацетату меди. Эти особенности дали основание предположить, что в аминоацетате медь замещает водород аминогруппы, а не карбоксильной группы. Однако когда была синтезирована диметиламиноуксусная кислота $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, оказалось, что ее соли с медью вполне аналогичны солям аминокусусной кислоты (гликоколя). Поэтому Лей [1] высказал предположение, что в аминоацетате медь связана одновременно как с атомом азота (координационная связь), так и с карбоксилат-ионом, замещающая атом водорода:



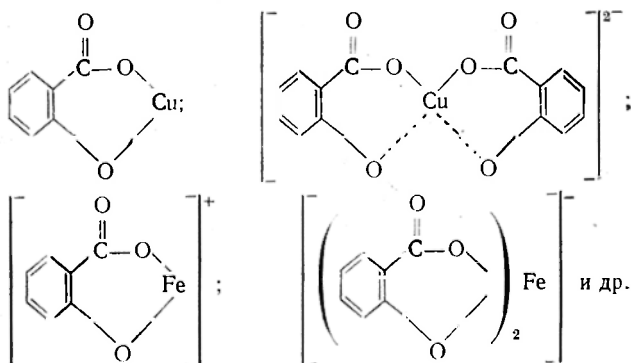
Для подобных соединений Лей предложил название «внутри-комплексные соединения».

Позже работы многих исследователей показали, что подобных соединений очень много. Они имеют большое значение в природе; например, гемин и хлорофилл являются внутрикомплексными соединениями. На образовании соединений этого типа основаны многие экстракционные методы, применяемые в химической технологии. Наконец, к этому же типу соединений принадлежит большинство наиболее ценных органических реактивов в аналитической химии. Химия органических осадителей и металлохромных реактивов является в основном разделом химии внутрикомплексных соединений.

Однозначно установленной терминологии этих соединений не имеется. Долгое время к этой группе относили только такие соединения, у которых нет свободного заряда, причем одна связь реактива с ионом металла является координационной, а другая — электровалентной, как это имеет место в аминокетате меди. В то же время уже в 1910 г. Вернер отмечал [2], что нет оснований различать в комплексах электровалентную и координационную связь. Поэтому в равной степени являются внутрикомплексными, например, следующие группы соединений:



Точно так же нет оснований разделять в классификации комплексы с одинаковым характером связи, но отличающиеся только по заряду комплексной группы. Например, нет отличий в строении между молекулярным незаряженным соединением — моносалицилатом меди, анионом дисалицилата меди (II), а также катионными и анионными формами салицилатов железа (III):



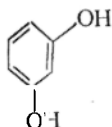
Несколько позже наряду с термином «внутрикомплексные соединения» появились названия: хелаты, хелатная связь, хелатные реактивы или хеланты (от греческого «хела» — клешня). В хелатах металл связан не с одним атомом реактива, а с двумя рядом стоящими функциональными группами реактива. Реакционноспособные группы органического реактива содержат обычно атомы кислорода, серы, азота и т. п. Если считать звенья связей металла с этими атомами, звенья связи атомов кислорода и других с атомами углерода и, наконец, часто звено $C-C$, то получается замкнутое кольцо из 4 или 5 или 6 атомов. Валентные углы в таких кольцах отвечают строению электронных уровней атомов и потому характеризуются высокой прочностью.

Названия — хелаты, или клешневидные соединения всегда применяются к соответствующим комплексам, независимо от того, является ли одна связь координационной, а другая электровалентной или обе связи одинаковы. Название также применяется одинаково к молекулярным (незаряженным) и к ионным типам комплексов.

Группы хелатного реактива, связывающие металл, должны быть мало удалены друг от друга; лучше всего, если образуется 5- или 6-членное кольцо. Так, способность аминокислот к образованию комплексов быстро слабеет, если атом азота удаляется от карбоксильной группы:



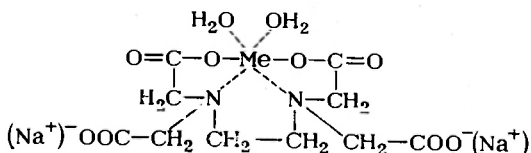
Прочность комплекса зависит не только от числа членов в замкнутой цепи с участием иона металла, но и от строения цепи. Так, комплексы β -аминокислот, образующих шестичленные кольца с атомами металла, значительно менее прочны по сравнению с комплексами α -аминокислот, где металл входит в пятичленное кольцо. Между пирокатехинатными комплексами (пятичленное кольцо, см. выше) и салицилатными комплексами (шестичленное кольцо) разница в отношении прочности сравнительно невелика. В то же время резорцин



который мог бы давать комплексы с шестичленными кольцами, практически не является хелатным реактивом. Таким образом,

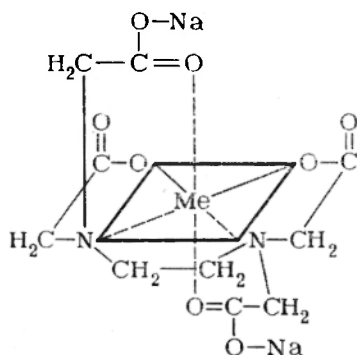
Для характеристики числа хелатных связей применяется термин «дентатность». Все названные выше хелатные реактивы были бидентатными, т. е. ион металла был связан с двумя атомами реактива. Однако, очевидно, энергия связи возрастает, если металл связывается с большим числом атомов сложного реактива.

Этилендиаминтетрауксусная кислота. Наиболее хорошо изученным полидентатным реактивом является комплексон III (трилон Б, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, ЭДТА). Его комплексы в простейшем случае имеют следующее строение:



Металл здесь связан по крайней мере с 4 атомами реактива, причем получается три пятичленных кольца. Это обстоятельство является главной причиной высокой прочности таких комплексов. Важное значение имеет также постоянство состава таких полидентатных хелатов. Действительно, как видно из приведенной формулы, одна молекула реактива занимает четыре места в координационной сфере металла. Поэтому даже в более благоприятных условиях, например при повышении pH, вторая молекула хеланта не может присоединиться к металлу из-за пространственных препятствий. В результате комплексы металлов с ЭДТА имеют почти всегда отношение [металл]:[лиганд] = 1:1, что очень важно при титровании, а также для фотометрического анализа.

В молекуле ЭДТА нет двойных связей (исключая C=O карбоксильной группы). Вокруг же обычных связей легко происходит поворот отдельных частей молекулы. Поэтому весьма вероятно следующая пространственная структура комплекса:



На схеме утолщенные линии обозначают не связи, а плоскость квадрата, в центре которого находится ион металла. Одна из карбоксильных групп расположена сверху, другая — снизу иона металла.

Таким образом, вполне допустимо строение, при котором ион металла связан с шестью отдельными атомами ЭДТА (гексадентатный реактив) и в системе имеется пять пятичленных колец. Возможно, что это изменение формы реактива в связи с образованием комплекса обуславливает известный для ряда случаев комплексообразования $\text{Me}-\text{ЭДТА}$ большой энтропийный эффект, который всегда связан с упорядочением строения.

Комплексон III (ЭДТА) не имеет цепи сопряжения, поэтому применяется в фотометрическом анализе лишь для определения металлов, имеющих хромофор-

ные свойства, в частности для определения меди, кобальта, железа, редкоземельных элементов и некоторых других.

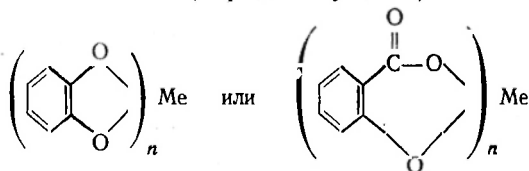
В настоящее время число различных полидентатных реактивов очень сильно возросло. В связи с этим предложена даже специальная и довольно сложная схема кодирования и систематизации плоских мультидентатных монохелатов [3].

Ценным реактивом для фотометрического определения многих металлов, не имеющих собственных хромофорных свойств (цирконий, тантал, торий, свинец и др.), является ксиленоловый оранжевый. Он представляет собой трифенилметановый краситель с «надстройкой» иминодиацетатных групп, характерных для всех типичных комплексантов (см. стр. 295).

Из других металлохромных реактивов, имеющих значение для фотометрического анализа, можно назвать следующие: глиоксальбис(2-оксианил) — один из лучших реактивов для определения кальция (см. стр. 298); пиридилазонафтол (ПАН), применяемый для определения цинка, никеля, свинца, редкоземельных и многих других элементов; используются также бидентатные металлохромные реактивы, например пирокатехиновый фиолетовый. Такой реактив не может занять все места в координационной сфере металла. Поэтому многозарядные ионы высоковалентных металлов нередко образуют с этим реактивом сложные соединения, нерастворимые в воде и в органических растворителях. Эти соединения содержат полимерные цепи типа реактив — металл — реактив — металл... С другой стороны, всякие особенности строения нередко обуславливают более высокую избирательность реакций.

§ 2. Комплексы с фенолами и оксикислотами

Фенолы и оксикислоты образуют комплексы с ионами многих металлов. Для фотометрического анализа особенно важны реактивы, содержащие в орто-положении две ОН-группы или ОН- и СООН-группы. Такие реактивы образуют с металлами типичные хелатные (клешневидные) соединения, где металл связан с двумя близко стоящими группами реактива, образуя пяти- или шестичленное кольцо. Типичными примерами таких соединений являются комплексы металлов с пирокатехином (о-диоксибензолом) или салициловой кислотой (заряды опущены):

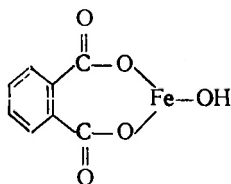


Спектры поглощения реактивов находятся в ультрафиолете и мало сдвигаются при образовании простых (натриевых) или даже комплексных солей. Окрашенные соединения образуются только с ионами некоторых переходных элементов, имеющих собственные хромофорные свойства. Наиболее интенсивно окрашены

комплексы железа, титана, ванадия и меди. Названные реактивы образуют также бесцветные комплексы с элементами, не имеющими хромофорных свойств, как бор, алюминий, индий, олово, германий и т. п. Эти комплексы характеризуются достаточно высокой прочностью. Так, алюминий не осаждается гидроокисью аммония в присутствии достаточного количества салициловой кислоты или пирокатахина. Применение подобных реактивов часто целесообразно для определения хромофорных элементов в присутствии нехромофорных. Например, для определения железа в солях (или сплавах) алюминия или олова часто применяют салициловую кислоту. Последняя, в аммиачном растворе, образует с железом желтый комплекс FeSal_3^{3-} ; вследствие высокой прочности этого комплекса устраняется влияние многих анионов, которые обычно связывают железо, например, Cl^- , PO_4^{3-} . Алюминий или олово в этих условиях не осаждаются в виде гидроокисей.

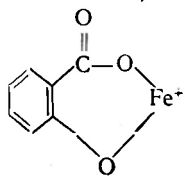
Соединения металлов с многоатомными спиртами (глицерин, маннит и др.) или с алифатическими оксикислотами также характеризуются высокой прочностью, особенно в щелочной среде [4]. Однако все эти комплексы слабо окрашены, поэтому не применяются в качестве реактивов в фотометрическом анализе.

Для образования окрашенного соединения существенное значение имеет наличие хотя бы одного фенольного гидроксила. Так, при реакции железа с фталевой кислотой образуется слабо окрашенный осадок желтой основной соли:

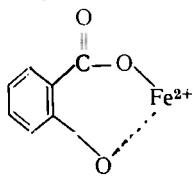


Здесь возникает малопрочное семичленное кольцо и, кроме того, взаимодействие иона железа с π -электронами бензольного ядра ослаблено.

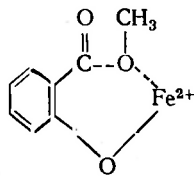
Наоборот, различные производные салициловой кислоты образуют с железом окрашенные соединения в слабокислой среде. Так, по величине молярного коэффициента поглощения (ϵ) и по положению $\lambda_{\text{макс}}$ очень близки соединения железа с салициловой кислотой (I), метоксибензойной кислотой (II), метиловым эфиром салициловой кислоты (III), а также салолом (фениловый эфир салициловой кислоты) и другими:



I



II



III

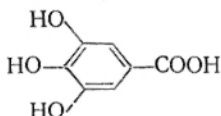
Таким образом, в соответствии со сказанным выше, для окраски комплекса имеет мало значения, связано ли железо с однотипными хелатными лигандами простыми связями (I) или одной простой, а другой — координационной связью (II или III). Однако прочность этих соединений сильно отличается; особенно эта разница проявляется при повышении pH. В соединении I железо замещает 2 атома водорода, т. е. для связывания железа в комплекс важна концентрация двухзарядного иона салициловой кислоты Sal^{2-} . Как очевидно из закона действия масс, для всякой двухосновной кислоты H_2R повышение pH на единицу будет увеличивать концентрацию лигандов — свободных R^{2-} -ионов в 100 раз. Между тем для одноосновных кислот HX (случаи II и III) повышение pH на единицу увеличивает концентрацию свободных ионов лигандов лишь в 10 раз. В то же время при повышении pH на единицу увеличивается в 10 раз концентрация конкурирующих ионов гидроксила, что способствует образованию основных солей железа или даже гидроокиси. В результате взаимного наложения этих зависимостей* соединения I, II и III совершенно различно ведут себя при повышении pH. Комплекс I при повышении pH становится более прочным и степень связывания железа увеличивается. При $\text{pH} > 4$ образуются комплексы с большим координационным числом FeSal_2^- (красный) и FeSal_3^{2-} (желтый). Только в сильно щелочной среде, а именно при $\text{pH} > \text{p}K''_{\text{H}_2\text{Sal}}$ ($\sim 13,4$), салицилатный комплекс железа разлагается с образованием основного салицилата или гидроокиси железа. Между тем соединения II и III, даже при избытке реактива, разлагаются уже при pH 5—7 с образованием гидроокиси железа.

В литературе описаны многочисленные окрашенные соединения железа, меди, ванадия, титана и некоторых других элементов с различными одноатомными фенолами (нафтол, тимол и др.). Однако эти соединения не имеют значения для фотометрического определения соответствующих металлов. В таких соединениях нет клешневидной связи. В результате комплексы и при оптимальных условиях менее прочны, даже по сравнению с соединениями типа II и III. Кроме того, эти реактивы являются одноосновными кислотами, поэтому, аналогично соединениям II и III, они разрушаются при повышении pH вследствие осаждения гидроокиси железа.

Дифенолы с мета- и пара-положением фенольных групп образуют окрашенные соединения с железом, медью, золотом, титаном и некоторыми другими элементами. Однако если при этом даже образуются хелатные соединения, то «вогнутые» углы такого кольца делают его непрочным.

* Кроме того, в данном случае имеет некоторое значение небольшое ослабление связи в соединениях II и III по сравнению с соединениями I, главным образом вследствие пространственных препятствий для комплексообразования в этих соединениях.

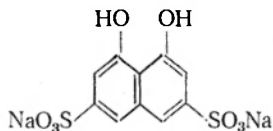
Некоторые полифенолы, например галловая кислота



образуют сравнительно прочные окрашенные соединения с железом и другими хромофорными элементами. Однако вследствие возможности различных сочетаний состав таких окрашенных соединений легко изменяется в зависимости от концентрационных условий.

Многие полифенолы являются восстановителями и применяются, например, для восстановления фосфорномолибденовой кислоты до сини и в других реакциях. Взаимодействие их с железом, ванадием и некоторыми другими ионами, по-видимому, начинается с комплексообразования, которое далее переходит в реакцию окисления — восстановления. В некоторых случаях металлы, в том числе не имеющие хромофорных свойств, играют роль катализаторов, способствующих окислению полифенола. Например, описаны реакции на цинк или свинец с резорцином и т. п. Такие реакции трудно регулировать, поэтому они мало применяются в фотометрическом анализе.

В результате многих указанных выше причин практическое значение для фотометрического анализа имеют только три из указанных реактивов: салициловая кислота, пирокатехин и хромотроповая кислота:

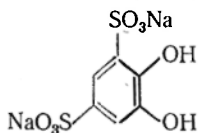


Последняя, как очевидно из формулы, является двухатомным фенолом, который образует с рядом хромофорных ионов прочные окрашенные комплексы с шестичленными кольцами.

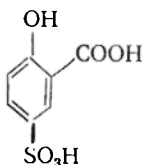
Хромотроповой кислоте соответствует аналогичный реактив, не содержащий сульфогруппы, — 1,2-диоксинафталин. Этот реактив также образует окрашенные комплексы с хромофорными металлами; в отличие от хромотроповой кислоты комплексы 1,2-диоксинафталина легко экстрагируются. Однако 1,2-диоксинафталин быстро окисляется на воздухе с образованием смолистых продуктов, поэтому его применение в фотометрическом анализе не представляет интереса.

Несколько медленнее, но все же заметно окисляется на воздухе, особенно в щелочных растворах, пирокатехин. В фотометрическом анализе вместо него часто применяют более устойчивые к окисле-

нию сульфопроизводные (динатриевая соль 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты, «тайрон» или «тирон»):



Вместо салициловой кислоты также применяют сульфосалициловую кислоту



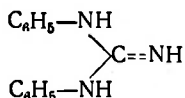
Как салициловая, так и сульфосалициловая кислоты устойчивы к окислению. Преимуществом последней является высокая растворимость в воде, тогда как салициловая кислота мало растворима (0,16 г в 100 г воды при 4°C). Можно также пользоваться хорошо растворимым салицилатом натрия. Салициловая и сульфосалициловая кислоты хорошо растворимы во многих органических жидкостях, например в этиловом спирте, диэтиловом эфире, ацетоне.

Способность к реакциям комплексообразования с металлами у обоих реактивов почти одинакова. Весьма близки спектры поглощения, а также рН перехода одной ступени комплексообразования в другую. Это обусловлено одинаковым расположением активных COOH- и OH- групп и близкими их константами кислотной диссоциации. Так, константа, характеризующая отщепление водорода карбоксильной группы салициловой кислоты $pK'_S = 3$, а для сульфосалициловой кислоты* $pK'_S = 2,9$. Соответствующие значения для фенольного водорода равны $pK'_S = 13,4$ и $pK''_S = 11,8$.

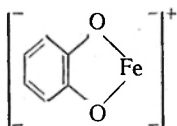
Наиболее существенное различие обоих названных реактивов заключается в отношении их комплексов к экстракции. Многие комплексы салициловой кислоты, например комплексы с бором, медью, ванадием, железом и др., легко экстрагируются либо непосредственно, либо с образованием тройных соединений со многими органическими основаниями, как пиридин, хинолин, хинин и т. п. Сульфогруппа является активной гидрофильной группой, она повышает растворимость в воде многих органических соединений, а также растворимость в воде их комплексов с металлами. Кроме того, наличие сульфогруппы придает заряд даже таким

* Для сульфосалициловой кислоты первая ступень кислотной диссоциации отвечает диссоциации водородного иона сильной кислоты (сульфогруппы); поэтому константа, характеризующая кислотные свойства карбоксильной группы, является второй константой, а фенольной группы — третьей константой.

комплексам, как, например, CuSal , которые по соотношению компонентов и их зарядов представляют, в случае салицилата, электронейтральные компоненты. Поэтому комплексы металлов с различными сульфопроизводными органических реактивов в обычных условиях не извлекаются органическими растворителями. Экстрагируются они лишь в некоторых случаях, когда сульфогруппа образует соли с некоторыми сильными органическими основаниями, имеющими большой объем молекул, например с дифенилгуанидином*:



Пирокатехин (о-диоксibenзол, бренцкатехин) представляет собой белые кристаллы, темнеющие на воздухе, особенно на свету; очень быстро темнеет в щелочной среде. Поэтому для работы в щелочной среде обычно прибавляют в раствор избыток сульфита натрия, который поглощает растворенный кислород. Пирокатехин очень хорошо растворяется в воде (43 г в 100 г воды), а также в этиловом спирте, диэтиловом эфире в хлороформе. Первая ступень кислотной диссоциации характеризуется величиной $\text{p}K_S = 9,5$. Вторая константа менее чем 10^{-14} , и поэтому не может быть измерена экспериментально. Теоретический расчет [5] дает следующую величину $\text{p}K_S = 16$. Для реактивов, способных к образованию хелатных связей, малые величины констант кислотной диссоциации характеризуют высокую прочность связи кислотного остатка пирокатехината (Bz^{2-}) как с ионами водорода, так и с металлами. Для первого пирокатехинатного комплекса железа



энергия связи $\text{Fe}^{3+} - \text{Bz}^{2-}$ равна сумме энергий связи двух ионов водорода с кислотным остатком Bz^{2-} , т. е. $\text{p}K_{\text{FeBz}^+} = \text{p}K_S + \text{p}K_S = 9,5 + 16 = 25,5$. Таким образом, константа диссоциации комплекса

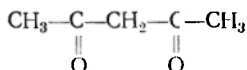
$$K_{\text{FeBz}^+} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Bz}^{2-}]}{[\text{FeBz}^+]} = 3 \cdot 10^{-26}$$

Это характеризует очень высокую прочность комплекса. Поэтому определению железа в виде пирокатехинатного комплекса FeBz^+ (зеленый), FeBz_2^- (фиолетовый) или FeBz_3^- (красный) не мешают такие анионы, как хлорид, фосфат, фторид и др. Некоторым неудобством применения этого реактива в фотометрическом анализе является следующее. В первом комплексе FeBz^+ (зеленый) быстро происходит внутренняя реакция окисления пирокатехина и восстановления железа. Второй и третий комплексы, образующиеся при повышении pH, широко изучались многими исследователями в связи с очень высокой прочностью (в том числе даже по отношению к действию сульфид- и цианид-ионов). Однако препятствием для использования их в фотометрическом анализе является образование темных продуктов окисления реактива. Поэтому практическое значение имеет только применение тирона (дисульфокислоты, см. выше). Последний образует прочные окрашенные соединения с железом, титаном, ванадием и другими хромофорными металлами.

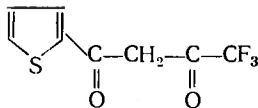
* Дифенилгуанидин является доступным препаратом, он применяется в промышленности в качестве ускорителя вулканизации каучука.

К рассмотренной группе реактивов примыкают некоторые diketоны, способные к таутомерному превращению с образованием спиртовых или фенольных OH-групп.

Например, ацетилацетон (I) и теноилтрифторацетон (II)

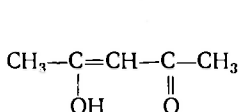


I

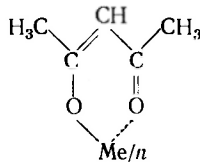


II

Ацетилацетон является одним из первых подробно изученных хелатных реактивов. Он способен к таутомерной перегруппировке (III), и в этой же форме способен давать прочные комплексы с очень многими металлами (IV)



III



IV

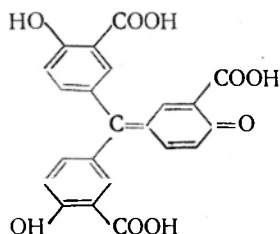
Комплексы металлов с ацетилацетоном экстрагируются органическими растворителями и применяются для разделения элементов. Для разделения металлов представляет интерес также летучесть ацетилацетонатных комплексов, что дает возможность применения новых приемов разделения, в частности методов газовой хроматографии. Для фотометрического анализа имеют некоторое значение также окрашенные комплексы ацетилацетона с металлами, обладающие хромоформными свойствами.

Теноилтрифторацетон (II) имеет аналогичные свойства, его комплексы характеризуются более высоким коэффициентом экстракции. Описано также использование летучести комплексов теноилтрифторацетона для разделения металлов методом газовой хроматографии [6].

§ 3. Комплексы с красителями, содержащими OH-группы

В фотометрическом анализе большое значение имеют красители, которые содержат хелатные OH- или ON- и COOH-группы, но в отличие от описанных в предыдущем параграфе являются окрашенными, т. е. поглощают свет в видимой части спектра. Их спектр поглощения обычно резко сдвигается в длинноволновую область при образовании ионных форм, т. е. солей со щелочными металлами. При этом усиливается также интенсивность поглощения (см. гл. 4, § 10). При взаимодействии таких реактивов со многими двух и более зарядными ионами образуются интенсивно окрашенные соединения, которые иногда называются «лаками» в связи с их применением в технологии крашения. Реакции характеризуются высокой чувствительностью. Кроме того, они применимы для определения как хромоформных, так и нехромоформных металлов, так как изменение окраски обусловлено изменением электронных уровней реактива, а не металла. С другой стороны, это же обстоятельство резко уменьшает специфичность реакции.

Например, выше отмечалось, что определению железа салициловой кислотой не мешает даже очень большое количество алюминия, так как последний образует бесцветный салицилат; необходимо лишь ввести достаточный избыток салицилата натрия. Совершенно иначе ведет себя триарилметановый краситель, представляющий собой производное салициловой кислоты:



Этот реактив (ауринтрикарбоновая кислота и ее аммонийная соль — алюминон), подобно салициловой кислоте, образует комплексы со многими элементами, в том числе с торием, галлием, скандием, алюминием и др. Все эти комплексы интенсивно окрашены, и образование их является основой чувствительных фотометрических методов определения названных нехромоформных элементов. В то же время определение, например, железа в присутствии большого количества алюминия с этим реактивом невозможно. Некоторая специфичность подобных реактивов достигается иногда лишь путем точного регулирования pH или применения маскирующих реагентов.

Другим существенным фактором, который необходимо иметь в виду при применении данной группы реактивов, является способность их изменять окраску при изменении pH раствора выше определенного предела; pH-индикаторные свойства таких реактивов и влияние их на условия колориметрического определения были рассмотрены ранее (см. гл. 6, § 6). Таким образом, при фотометрическом анализе с применением таких реактивов особое значение имеет точное соблюдение определенного pH раствора.

Кроме перечисленных выше трудностей, необходимо учитывать собственную окраску реактива. При фотометрическом определении вводится избыток реактива по сравнению с определяемым ионом. Между тем сам реактив окрашен; таким образом всегда получается смесь двух окрашенных компонентов. Поэтому фотометрическое определение можно выполнить с удовлетворительной точностью лишь при соблюдении ряда условий.

Калибровочный график для таких определений необходимо составлять по большому количеству точек, так как зависимость $D=f(C)$ редко имеет прямолинейный характер. Из визуальных методов наиболее просто и удобно применять стандартные серии. Окрашенные соединения рассматриваемой группы довольно стойки во времени и, как хорошо известно из технологии крашения протравными красителями, «выцветают» очень медленно.

Соединения металлов с рассматриваемыми реактивами интенсивно окрашены: молярные коэффициенты поглощения обычно порядка $n \cdot 10^4$.

Многие соединения металлов (особенно высоковалентных) с реактивами этой группы нерастворимы в воде, и поэтому часто необходимо применять стабилизаторы (желатину, крахмал, гуммиарабик и т. п.) для удержания окрашенных соединений в виде коллоидных взвесей. Вместо защитных коллоидов предлагают иногда добавлять сульфосалициловую кислоту. При этом образуется, по-видимому, не «лак», содержащий ион металла и краситель, а тройное соединение — металл — краситель — сульфосалициловая кислота. Имеет значение также разрушение полимерных форм основных солей металла вследствие комплексообразования с сульфосалициловой кислотой. Оптическая плотность раствора (молярный коэффициент поглощения) в этом случае уменьшается приблизительно на 20%, но соединения хорошо растворимы в воде, что значительно облегчает их применение; лучше соблюдается закон Бэра. Уменьшение же чувствительности на 20% не имеет практического значения. Однако введение большого количества сульфосалициловой кислоты приводит к ошибочным результатам, так как она может разрушить окрашенное соединение.

Вместо защитных коллоидов или вспомогательных комплексообразователей в ряде подобных случаев рекомендуют введение 20—30% спирта или ацетона. Эта добавка в достаточной степени повышает растворимость как реактива, так и его комплексов с металлами, не нарушая основной реакции и ее оптимальных условий. Для органических реактивов, образующих малорастворимые комплексы, эта методика, по-видимому, наиболее целесообразна.

Необходимо иметь в виду еще одну особенность комплексных соединений с красителями, содержащими ОН-группы. Окрашенные комплексы образуются только при повышении рН. Однако в этом случае катион металла обычно не остается в свободном виде, а образует гидроксоионы, а нередко и различные полимерные ионы. Поэтому реакция образования окрашенного комплекса с красителем в ряде случаев идет медленно даже при таком рН, когда свободные ионы металла могут вытеснить водородные ионы из фенольных групп красителя.

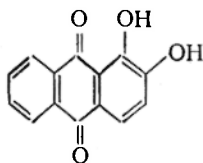
Например, цирконий образует комплекс с ализарином в достаточно кислой среде (рН ~ 2). Однако окрашенное соединение вовсе не образуется, если сильно кислый раствор соли циркония предварительно нейтрализовать до рН 5—7 и затем подкислить до рН 2 и прибавить реактив. Окрашенное соединение образуется очень медленно, если раствор соли циркония сначала довести до рН 2, а затем прибавлять реактив.

Для ускорения реакции (для «созревания окраски») применяют нагревание раствора или, чаще, особый порядок подготовки раствора. При обычных условиях к испытуемому раствору прибавляют готовую буферную смесь, например смесь уксусной кислоты и ацетата натрия, а затем реактив. Имея в виду указанные

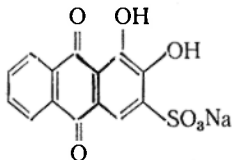
выше особенности данной группы комплексов, необходимо, как правило, прибавлять реактив к достаточно кислому раствору, а затем постепенно доводить до оптимального значения pH. Кроме того, иногда целесообразнее буферную смесь приливать в два приема. Вводят реактив и прибавляют щелочную часть буферной смеси (например, ацетат натрия); при этом облегчается удаление водородных ионов из фенольных групп красителя и образование комплекса. Затем прибавляют кислотную часть буферной смеси (например, уксусную кислоту), причем менее прочные комплексы мешающих ионов разлагаются, а анионы реактива связываются в молекулу. Во всяком случае всегда следует прибавлять реактив ранее, чем буферный раствор.

Ниже приведена краткая характеристика наиболее часто применяемых реактивов этой группы. Как отмечалось, эти реактивы мало избирательны. В связи с этим при соответствующих методиках анализа часто необходимо разделение элементов или применение маскирующих веществ. С другой стороны, неспецифичность реактивов позволяет легко заменять один реактив другим, имеющим лучшие оптические свойства. Судя по литературным данным, сравнительное изучение реактивов только начинает развиваться и, по-видимому, многие методы анализа могут быть значительно усовершенствованы. При этом нет необходимости изучать или изменять полностью весь ход анализа; часто простая замена одного реактива другим значительно повышает чувствительность и надежность определения.

А л и з а р и н (1,2-диоксипантрахинон)



представляет собой оранжево-красные иглы или буровато-желтый порошок; плохо растворим в воде, лучше — в спиртах, хорошо растворяется в растворах щелочей. В связи с плохой растворимостью ализарина в воде чаще применяют ализарин С (натриевая соль 1,2-диоксипантрахинон-3-сульфокислоты):



Водный раствор его окрашен в буровато-желтый цвет, слабо щелочной — красного, а сильно щелочной — фиолетового цвета. Обычно используют 0,03%-ный водный раствор ализарина С.

Ализарин образует окрашенные соединения с ионами алюминия, циркония, тория, титана, ниобия, тантала, галлия, лантаноидов, индия, скандия, иттрия, бора, бериллия и многих других элементов. Реактив широко применяется для

определения указанных элементов, а также для косвенного определения фторидов.

Ализарин является слабой двухосновной кислотой H_2Alis с константами диссоциации [7]:

$K'_S = 3 \cdot 10^{-6}$, $K''_S = 3 \cdot 10^{-10}$. Состав ализарината алюминия отвечает формуле $Al(OH)HAlis^+$ или $Al(OH)(HAlis)_2$, где $HAlis^-$ — продукт первой ступени кислотной диссоциации ализарина.

Если принять, что ализаринат алюминия растворим в воде, то условная константа [8] его диссоциации как комплекса равна:

$$K_{\text{компл}} = \frac{[Al(OH)^{2+}][HAlis^-]}{[Al(OH)HAlis^+]} \approx 3 \cdot 10^{-6}$$

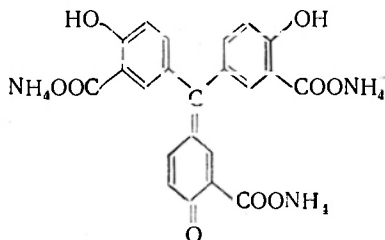
Таким образом, константа равновесия образования окрашенного комплекса близка к единице:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[Al(OH)(HAlis^+)] [H^+]}{[Al(OH)^{2+}] [H_2Alis]} = \frac{K'_S}{K''_{\text{компл}}} \approx 1$$

Отсюда следует, что алюминий наполовину переходит в окрашенный комплекс при концентрации водородных ионов, равной концентрации реактива, т. е. при $[H^+] = [H_2Alis]$. Реактив мало растворим в воде; кроме того, большой избыток реактива вводить неудобно, так как сам реактив окрашен. Если принять концентрацию реактива $[H_2Alis]$ равной приблизительно 10^{-4} моль/л, то связывание половины алюминия в комплекс имеет место при $pH \approx 4$. Более полное связывание алюминия требует повышения pH. Однако, как следует из $pK'_S = 5,5$, при pH 5,5 уже половина свободного реактива превращается в анион, окрашенный так же, как и комплекс алюминия с ализарином.

В других случаях, когда прочность комплекса ализарина с ионом металла выше, следовательно, реакцию можно проводить в более кислой среде, и окраска иона ализарина в меньшей мере накладывается на окраску ализарината, тогда этот реактив имеет хорошие свойства (см. ниже табл. 12). Возможности применения ализарина существенно расширяются, если вместо свободного реактива применить его комплекс с бором. Этот комплекс не слишком прочен, поэтому он легко реагирует с металлами. В то же время, в соответствии с теорией (см. гл. 4, § 11), комплексы красителей с ионами малого радиуса (бор) имеют окраску, близкую к окраске молекулы реактива. Борноализариновый комплекс при pH 5—8 окрашен в желтый цвет (вместо красного цвета свободного аниона) и поэтому мало мешает определению металлов [9].

Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты)



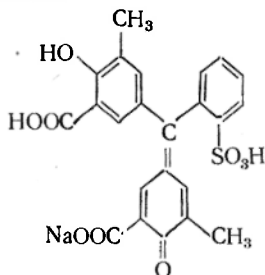
представляет собой коричнево-красный порошок, легко растворим в воде (свободная кислота алюминона мало растворима), плохо — в спирте, практически нерастворим в ацетоне. Водный раствор его окрашен в слабый оранжево-красный цвет.

Для аналитических целей применяют 0,1%-ный водный раствор. Алюминон взаимодействует с теми же катионами, что и ализарин. С ионами многих металлов алюминон образует соединения ярко-красного цвета. Значительным преимуществом алюминона по сравнению с ализарином является слабая окраска свобод-

ного реактива, а также широкий интервал допустимых значений pH: комплекс образуется при pH 4—7, а свободный реактив образует окрашенный анион [10] лишь при $\text{pH} \approx 13$. Последняя величина близка к значению $\text{p}K_S^*$ салициловой кислоты и, по-видимому, отвечает замещению атомов водорода фенольного гидроксила. Между тем у ализарина фенольная группа, находящаяся под влиянием соседней $\text{C}=\text{O}$ -группы, характеризуется более высокими кислотными свойствами, поэтому натриевая соль (красного цвета) в значительной степени образуется, как сказано выше, уже при pH 5,5.

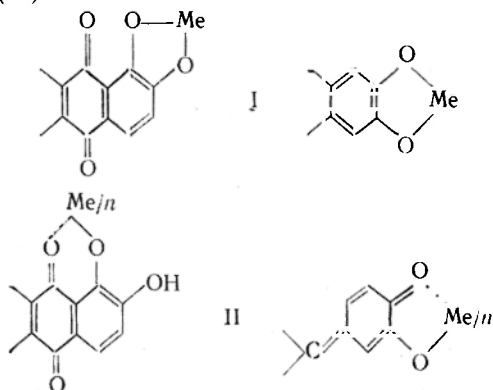
Окрашенные комплексы металлов с алюминоном образуются при различных pH. Так, молибден образует окрашенное соединение при pH 1—4, торий при 2—7, ванадий при 2—8, железо при 2—9, титан при 2—11, кальций при $\text{pH} > 11$ и т. д. [11].

Эриохромцианин. Этот реактив широко применяется вместо алюминона, являясь его близким аналогом:



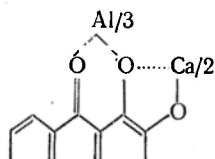
Благодаря наличию сульфогруппы кислотная форма реактива и его комплексы с металлами лучше растворимы в воде. Кислотные комплексообразующие, а также спектрофотометрические характеристики эриохромцианина весьма близки к свойствам алюминона. В большинстве случаев эти реактивы легко могут взаимно заменить друг друга, причем эриохромцианин дает более сильный сдвиг спектра поглощения при комплексообразовании.

Строение комплексов алюминона, эриохромцианина, а также ализарина и других подобных реактивов не установлено с достаточной надежностью. Во всех названных реактивах имеются как ортодифенольные, так и оксихинонные группировки. По мнению одних исследователей, комплексобразование происходит по ортодифенольной группировке (тип I); по мнению других — по оксихинонному типу (II):

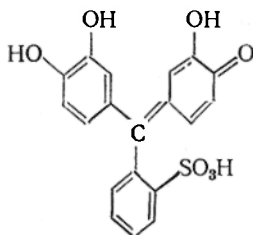


По-видимому, в более кислых растворах главное значение имеет образование комплексов по типу II. Известно, что кетонная группировка $C=O$ увеличивает кислотные свойства атомов водорода рядом расположенных групп. Это видно, например, из сравнения констант диссоциации фенолов или нафтолов ($pK_s \sim 9-10$) с константой диссоциации фенольной группы ализарина ($pK' = 5,5$). Аналогичный эффект хорошо известен для других случаев (см., например, ацетилацетон). Явление обусловлено электроноакцепторным индукционным эффектом $C=O$ -группы. Вследствие этого соседние атомы становятся более электроположительными и, следовательно, слабее притягивают ионы водорода, т. е. кислотные свойства увеличиваются. Это обуславливает также более сильнокислый характер карбоксильной группы — $COOH$ по сравнению со спиртовой или фенольной группой.

Однако в более щелочных растворах возможно также образование комплексов типа I. Иногда, по-видимому, образуются смешанные комплексы. Так, известно, что гидроокись кальция значительно повышает интенсивность окраски ализарината алюминия; это предлагалось использовать для фотометрического определения кальция. Предполагается, что алюминий реагирует по типу II, а в щелочной среде кальций присоединяется по второму фенольному гидроксилу, например:



Пирокатехиновый фиолетовый

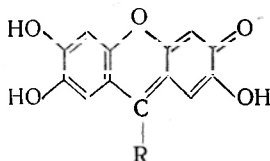


Применяется для определения висмута, алюминия, тория, циркония, олова, цинка, меди, никеля и других элементов. Предложен и подробно изучен вначале в качестве индикатора при комплексонометрическом титровании [12, 13]. Свойства реактива, как рН-индикатора и как металлохромного индикатора, а также строения соответствующих соединений рассмотрены ранее (см. гл. 4, § 10). В фотометрическом анализе наиболее целесообразно применение пирокатехинового фиолетового в интервале рН 5—7, где сам реактив окрашен в желтый цвет, а его комплексы в синий. В более кислой, а также в более щелочной среде реактив образует другие формы, окрашенные в фиолетовый цвет. Поэтому наложение окраски свободного реактива создает значительные

трудности, особенно для визуальных методов измерения концентрации окрашенного комплекса.

Описано применение этого реактива для определения циркония [14, 15], германия [16], иттрия [7] и др. [18]. Возможность применения пирокатехинового фиолетового в щелочной среде значительно расширяется, если пользоваться не свободным реактивом, а его комплексом с бором [17]. Этот комплекс легко реагирует с металлами. В то же время комплекс с бором до $pH \sim 9$ окрашен в красный цвет, тогда как комплексы с металлами окрашены в синий цвет. Кроме того, комплекс с бором в щелочной среде, в отличие от свободного реактива, устойчив при стоянии на воздухе.

Производные 2,3,7-триокси-6-флуорона, замещенные у атома углерода C_9 , широко применяются в фотометрическом анализе, особенно для определения высоковалентных элементов, как германий, цирконий, олово и др. Общая формула реактивов следующая



Наиболее известен 9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуорон (фенилфлуорон). Как видно из формулы, фенилфлуорон представляет собой трехосновную кислоту H_3R . Кроме того, он способен к протонизации (по кетонному кислороду) с образованием формы H_4R^+ . Образование протонированной формы обуславливает растворимость реактива в водных растворах сильных кислот. Известна константа гидролиза [10] протонированной формы или константа ее диссоциации:

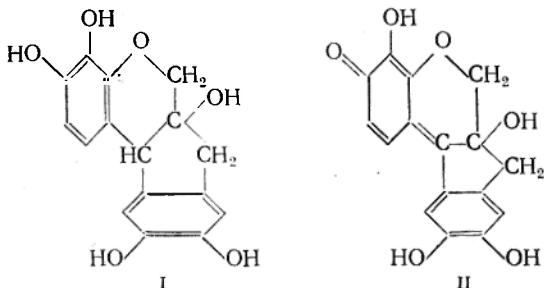
$$K_h = \frac{[H^+][H_3R]}{[H_4R^+]} = 6,2 \cdot 10^{-3}$$

Константа диссоциации первого иона водорода фенилфлуорона

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2R^-]}{[H_3R]} = 4,3 \cdot 10^{-4}$$

Сдвиг равновесия комплексообразования в кислой среде зависит от первой степени (а не квадрата) изменения концентрации водородных ионов. Это подтверждает, что образование комплексов с металлами происходит по оксихиноновой (а не по ортодифенольной) группе [19]. Комплексы фенилфлуорона со многими металлами имеют высокий молярный коэффициент поглощения [20].

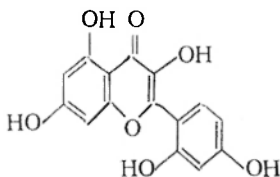
Гематоксилин (I) и его продукт окисления — гематеин (II)



Гематоксилин слабо желтого цвета, гематеин — слабо красного цвета. Оба реактива немного растворимы в воде (0,06%). Гематоксилин — природный кра-

ситель, добывается из кампешевого дерева. Реактивом в фотометрическом анализе является гематенин, который образуется в щелочном растворе гематоксилина при стоянии на воздухе в течение нескольких дней. Эти условия создают некоторую неопределенность в отношении концентрации реактива. Тем не менее гематенин является одним из ценных реактивов: его комплексы с алюминием, индием, свинцом и многими другими элементами интенсивно окрашены ($\epsilon \sim 10^4$) в фиолетовый цвет, тогда как свободный реактив слабо поглощает свет в видимой части спектра.

Морин (3,5,7,2',4'-пентаоксифлавонон)



Морин — природный краситель, добывается из красильного тутового дерева. Кристаллизуется с 1—2 моль воды. Слабо, но достаточно растворим в воде (0,03 г на 100 мл); лучше растворим в этиловом спирте. Морин более известен как реактив для люминесцентного определения алюминия и некоторых других элементов. Определение квантового выхода комплексов алюминия с рядом реактивов, описанных для люминесцентного анализа, показало [21], что морин является одним из наиболее ценных реактивов для этой цели. В то же время морин — весьма хороший реактив для фотометрического определения алюминия, галлия, индия, скандия и многих других элементов. Ценным свойством морина является его очень слабое собственное поглощение в видимой части спектра.

Ниже приведена в качестве примера табл. 12, позволяющая сравнить спектрофотометрические характеристики некоторых диацетатные группы (№№ 6 и 7, табл. 12), и азокрасителей, содержат комплексообразующие дифенольную или ортооксифенольные группы. Для сравнения в таблице приведены также данные о некоторых близких по свойствам реактивах, содержащих аминодиацетатные группы (№№ 6 и 7, табл. 12), и азокрасителей содержащих фенольные группы (№№ 8—10, табл. 12). Последние пять красителей, образующих хелатные комплексы с металлами, рассмотрены подробнее ниже.

В табл. 12 указаны цвета молекулярной (кислотной) и солевой (ионной) форм реактива. Как было отмечено ранее (см. гл. 4, § 10), в большинстве случаев окраска комплексов окрашенных реактивов с металлом близка к окраске аниона реактива. Значение $pH_{1/2c}$ указывает pH -индикаторные свойства реактива и обычно является верхней границей условий определения, так как при этом половина реактива переходит в анион, имеющий почти ту же окраску, что и комплекс с определяемым ионом. Значение $pH_{1/2k}$ (половина комплексообразования) определяет нижнюю границу условий определения, так как при $pH < pH_{1/2k}$ уже менее половины определяемого иона переходит в окрашенный комплекс (при эквивалентном отношении $[In]:[HR]$). Таким образом, значение $\Delta pH = pH_{1/2k} - pH_{1/2c}$ характеризует ширину допустимого интервала pH при комплексообразовании. Величина этого интервала

Сравнительная характеристика реактивов и окрашенных комплексов индия

Обозначения: ж — желтый, к — красный, ф — фиолетовый, б — бесцветный, с — синий, $pH_{1/2C}$: $pH_{1/2C}$ при котором половина реактива переходит в простую соль; $pH_{1/2K}$: $pH_{1/2K}$ при котором половина реактива переходит в индизый комплекс при количестве индия, эквивалентном реактиву; $\Delta pH = pH_{1/2K} - pH_{1/2C}$. Значения длин волн даны для максимума соответствующего спектра. Значение ϵ_{HR} дано не для λ_{HR} , а для λ_{MeR} .

| № п/п | Реактив | Окрас- ка реак- тива HR | Окрас- ка ком- плекса MeR | $pH_{1/2C}$ | $pH_{1/2K}$ | ΔpH | λ_{MeR} | λ_{HR} | $\Delta \lambda$ | ϵ_{MeR} (при λ_{MeR}) | ϵ_{HR} (при λ_{MeR}) | $\epsilon_{MeR} - \epsilon_{HR}$ | $\epsilon_{MeR}/\epsilon_{HR}$ |
|----------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|----------------|------------------|---|--|----------------------------------|--------------------------------|
| 1 | Ализарин | ж | к | 6,0 | 3,5 | 2,5 | 530 | 410 | 120 | 15 000 | 980 | 14 200 | 15 |
| 2 | Гематоксилин | ж | ф | 7,0 | 4,5 | 2,5 | 565 | 445 | 120 | 11 900 | 900 | 11 000 | 12 |
| 3 | Морин | б | ж | 7,0 | 2,5 | 4,5 | 420 | 350 | (70) | 18 300 | 300 | 18 000 | 60 |
| 4 | Пирокатехиновый фео- летовый (ПФ) | ж | с | 7,5 | 5,5 | 2,0 | 630 | 450 | 180 | 35 900 | 900 | 36 000 | 37 |
| 5 | Эриохромсин | ж | ф | 12,5 | 5,5 | 7,0 | 570 | 440 | 130 | 17 000 | 1100 | 15 900 | 15 |
| 6 | Ксиланоловый оран- жевый (КО) | ж | к | 7,5 | 2,2 | 5,3 | 560 | 445 | 115 | 26 000 | 800 | 25 200 | 33 |
| 7 | Метилгимоловый си- ний (МС) | ж | с | 9,0 | 2,5 | 6,3 | 600 | 440 | 160 | 27 300 | 400 | 26 900 | 74 |
| 8 | n-Нитрофеналлоин- реактив (НБ.П) | ж | к | 7,0 | 4,0 | 3,0 | 480 | 410 | 70 | 10 500 | 2300 | 8 200 | 4,6 |
| 9 | 1-(2-Пиридилazo)-2- нафтол (ПАИ) | ж | к | 11 | 3,0 | 8,0 | 550 | 475 | 75 | 19 700 | 600 | 19 100 | 31 |
| 10 | 4-(2-Пиридилazo)-резор- цин (ПАР) | ж | к | 12,5 | 4,0 | 8,5 | 500 | 415 | 85 | 32 800 | 2200 | 30 600 | 14 |

сама по себе не может быть полной характеристикой влияния pH на определение; действительно, внутри такого интервала состояние в растворе и окраска комплекса могут более или менее изменяться. Такая оценка реактива в этом отношении видна из графи-

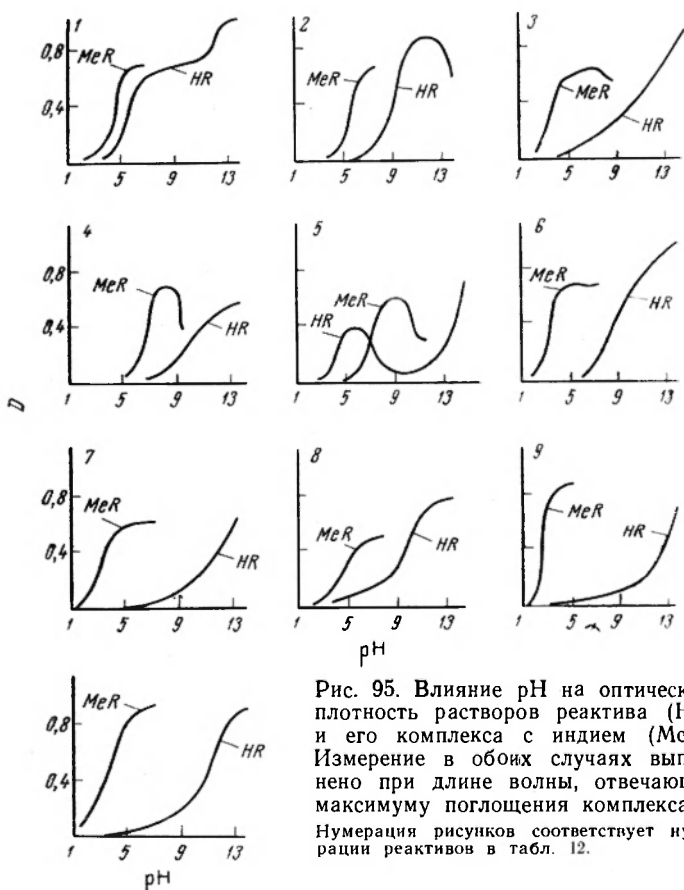


Рис. 95. Влияние pH на оптическую плотность растворов реактива (HR) и его комплекса с индием (MeR). Измерение в обоих случаях выполнено при длине волны, отвечающей максимуму поглощения комплекса. Нумерация рисунков соответствует нумерации реактивов в табл. 12.

ка $D=f(pH)$ (рис. 95). Очевидно, наиболее ценными являются реактивы, имеющие достаточно широкий плоский участок («pH-плато») зависимости D комплекса от pH (реактивы 1, 6, 7, 9, 10). В этом случае случайные колебания pH во время анализа мало влияют, т. е. определение более надежно. Численной характеристикой может быть значение $\Delta D/\Delta pH$ в пределах $pH_{\text{опт}} \pm 1$.

Значения ΔpH в табл. 12 приблизительно характеризуют надежность применения реактива в отношении влияния колебаний pH и возможности наложения окраски аниона реактива. Очевидно, реактив тем лучше, чем больше величина ΔpH ; во всяком случае узкий интервал ΔpH создает много трудностей в анализе.

Значения λ_{MeR} и λ_{HR} характеризуют эффект, который в визуальных методах называют «контрастностью реакции», т. е. резкостью изменения цвета при взаимодействии реактива с металлом. Количественно эта характеристика может быть выражена величиной $\Delta\lambda = \lambda_{\text{MeR}} - \lambda_{\text{HR}}$, т. е. расстоянием (в нанометрах) между максимумом спектра поглощения комплекса и максимумом спектра поглощения молекулярной формы реактива. Как видно из табл. 12, наибольшей контрастностью для индия обладает пирокатехиновый фиолетовый ($\Delta\lambda = 180 \text{ нм}$), далее идут реактивы 7, 5, 1, 2, 6. У остальных реактивов значение $\Delta\lambda < 100 \text{ нм}$; если учесть, что полуширина полосы составляет обычно 50—100 нм, то при $\Delta\lambda < 100 \text{ нм}$ неизбежно сильное перекрывание полос реактива и комплекса. Поэтому следует избегать применения подобных реактивов. В то же время морин почти не поглощает в видимой части спектра, поэтому, хотя для морины $\Delta\lambda \approx 70 \text{ нм}$, он весьма удобен для визуального определения (см. также рис. 96, поз. 5).

Более наглядно эти же характеристики показаны на рис. 96. Наибольшее удаление полос поглощения реактива и комплекса характерно для пирокатехинового фиолетового (4), тогда как самая слабая контрастность* наблюдается для реактива 8.

Величины ϵ_{MeR} , ϵ_{HR} , $\epsilon_{\text{MeR}} - \epsilon_{\text{HR}}$ и $\epsilon_{\text{MeR}}/\epsilon_{\text{HR}}$ позволяют объективно оценить чувствительность реакции, в частности эффект наложения окраски реактива при спектрофотометрическом определении (при длине волны, отвечающей максимуму комплекса). Как было отмечено ранее (см. гл. 4, § 10), чувствительность прямо пропорциональна величине молярного коэффициента светопоглощения комплекса ϵ_{MeR} ; для окрашенных реактивов необходимо учитывать поглощение реактива при этой длине волны. Из табл. 12, а также из рис. 96 видно, что наиболее высокую чувствительность имеет пирокатехиновый фиолетовый ($\epsilon_{\text{MeR}} - \epsilon_{\text{HR}} = 3,5 \cdot 10^4$) и ПАР ($\epsilon_{\text{MeR}} - \epsilon_{\text{HR}} = 3,1 \cdot 10^4$). По меньшей степени наложения окраски избытка реактива ($\epsilon_{\text{MeR}}:\epsilon_{\text{HR}} = 37$) пирокатехиновый фиолетовый также лучше, чем ПАР ($\epsilon_{\text{MeR}}:\epsilon_{\text{HR}} = 14$). Это означает, что при равных количествах комплекса и свободного реактива поглощение последнего составляет для ПФ: $x_{\text{ПФ}} = \frac{1 \cdot 100}{37} \approx 3\%$ от поглощения комплекса $\text{In} - \text{ПФ}$. Для ПАР эта же характеристика составляет $x_{\text{ПАР}} = \frac{1 \cdot 100}{14} \approx 7\%$ от поглощения комплекса $\text{In} - \text{ПАР}$. Из указанных в табл. 12 реактивов наименее удобным в этом отношении является *n*-нитробензолазопирокатехин (НБАП), для него $x_{\text{НБАП}} = \frac{1 \cdot 100}{4,6} \approx 22\%$; при малых количествах индия наложение, естественно, еще более заметно, что значительно уменьшает и без того невысокую чувствительность реактива ($\epsilon_{\text{MeR}} - \epsilon_{\text{HR}} = 0,8 \cdot 10^4$).

* Для многих других, не приведенных здесь реактивов контрастность еще меньше, чем для реактива 8.

Эти же выводы обычно подтверждаются углом наклона калибровочных графиков для разных реактивов. Очевидно, наиболее чувствительным является такой реактив, для которого угол наклона калибровочного графика наибольший. Если в качестве

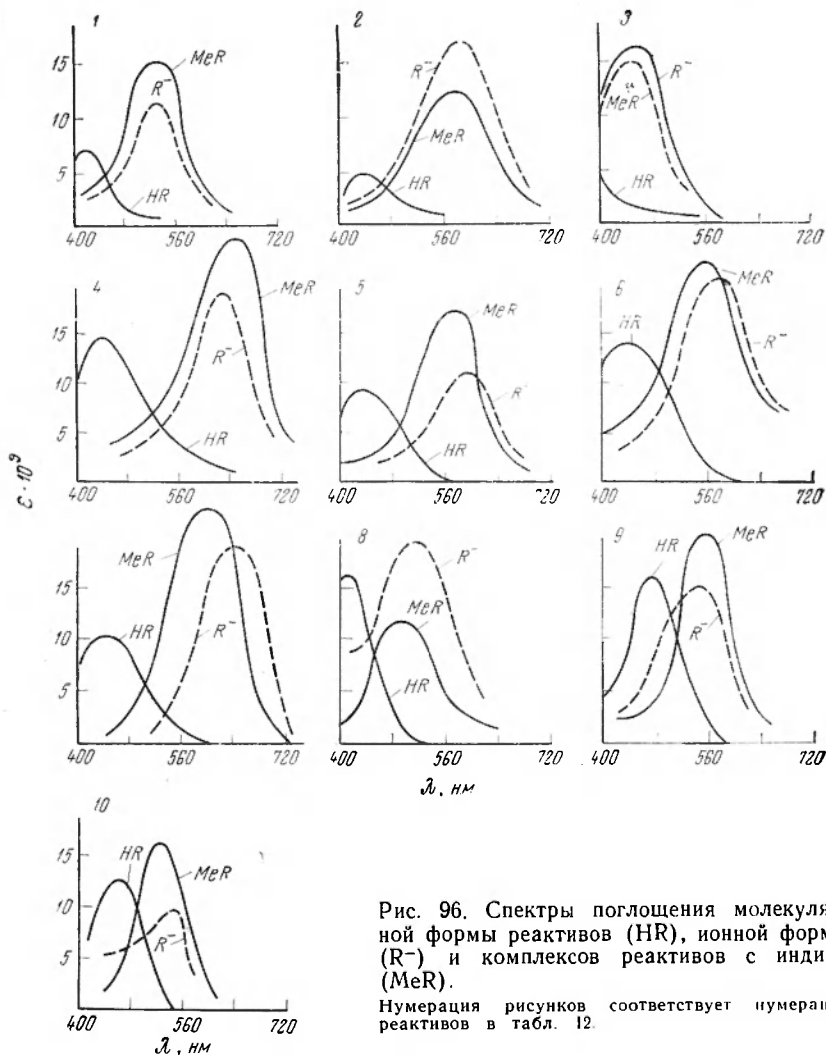


Рис. 96. Спектры поглощения молекулярной формы реактивов (HR), ионной формы (R^-) и комплексов реактивов с индием (MeR).

Нумерация рисунков соответствует нумерации реактивов в табл. 12.

раствора сравнения берут реактив, то тангенс угла наклона калибровочной линии прямо пропорционален абсолютной разности $\epsilon_{MeR} - \epsilon_{HR}$. Однако угол наклона графика $D = f(C_{Me})$ является эмпирическим и ограниченным критерием. По нему нельзя судить об оптимальных условиях, а также о надежности анализа. Между тем имеет значение не только абсолютная разность, но и величина

отношения ($\epsilon_{MeR} \cdot \epsilon_{HR}$). Очевидно, если отношение $\epsilon_{MeR} : \epsilon_{HR}$ невелико, то наложение поглощения реактива будет приводить к меньшей воспроизводимости, хотя и не отразится на наклоне калибровочного графика.

Для полной оценки реактива необходимо принимать во внимание определенный комплекс критериев. Так, очевидно, что ПФ наиболее чувствителен по величине светопоглощения его комплекса, но в то же время его интервал оптимальной кислотности (ΔpH) очень ограничен. Из рис. 95, 4 следует, что при работе с ПФ необходимо очень точно установить pH, так как даже небольшие колебания от $pH_{опт}$ дают сильное уменьшение степени связывания индия в окрашенный комплекс.

Учитывая весь рассмотренный комплекс характеристик, можно сделать вывод, что наилучшими (из рассмотренных выше) реактивами для фотометрического определения индия (и ряда других нехромофорных элементов) являются следующие: метилтимоловый синий (7), ксиленоловый оранжевый (6) и эрихромцианин (5). Первые два характеризуются также относительно высокой прочностью комплексов, что видно по малой величине значения $pK_{1/2K} \sim 2,5$. Действительно, образование комплекса при довольно высокой кислотности характеризует сравнительно большую прочность связи $Me - R$.

Таким образом, приведенные выше спектрофотометрические характеристики дают наиболее важные и обоснованные критерии для выбора как реактива, так и оптимальных условий определения. Эти характеристики позволяют устранить субъективизм, который проявляется нередко в вопросах рекомендации новых (или уже известных) реактивов, а также условий их применения.

При общей оценке реактивов и условий определения необходимо иметь в виду, кроме сказанного, также следующее.

а) Комплексы одного и того же реактива с различными элементами могут отличаться по спектрам поглощения. Еще более сильно могут отличаться оптимальные значения pH, так как они зависят от прочности комплексов. Поэтому тот или иной реактив может оказаться одним из лучших для одного элемента, но быть мало подходящим для определения другого.

б) Положительная или отрицательная оценка или «вес» отдельных критериев иногда может меняться, в зависимости от условий. Так, применение реактивов с сильным наложением их полос поглощения на поглощение комплекса, как правило, нецелесообразно. Однако если удастся отделить реактив от комплекса, например, экстракцией, окислением и т. п., тогда этот критерий не имеет значения. Малая величина ΔpH или отсутствие горизонтального участка на кривой $D=f(pH)$ в общем является отрицательной характеристикой. Однако узкая полоса на кривой $D=f(pH)$ указывает, что регулированием pH с данным реактивом, вероятно, можно легче устранять влияние мешающих катионов. Приведенные замечания, очевидно, не уменьшают значения

названных характеристик как объективных и обоснованных количественно.

в) Кроме указанных характеристик, имеют значение некоторые другие. Так, прочность комплекса часто связана со специфичностью реакции, с возможностью применить маскирующие вещества и т. д. Имеет значение также скорость образования окрашенного комплекса, его устойчивость во времени.

§ 4. Окрашенные реактивы с сочетанием фенольной и азотсодержащей групп

Для фотометрического анализа предложено много реактивов хелатного типа, для которых характерно сочетание фенольной ($R-OH$) или кетонной ($R-C=O$) групп с той или другой группой, содержащей азот. Такие реактивы можно разделить на три подгруппы.

а) Реактивы, содержащие аминный азот, например оксихинолин, ксиленоловый оранжевый и др. Аминный азот координационно связывается с металлом.

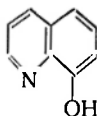
б) Азокрасители или азометиновые красители, в которых азогруппа расположена вблизи фенольной (или другой) группы так, что азогруппа координационно связывается с металлом. Примером таких реактивов является пиридилазонафтол.

в) Окрашенные (иногда — поглощающие только в ультрафиолете) реактивы, содержащие нитрозогруппу $R-N=O$ или оксимную группу $R=N-OH$, в том или другом сочетании с OH -группой или другими комплексообразующими группами.

Ниже рассмотрены некоторые свойства этих подгрупп реактивов, имеющие значение для фотометрического анализа.

Реактивы, содержащие аминный азот

8-Оксихинолин (8-гидроксихинолин, оксин):



схематическое обозначение $NROH$, является амфолитом. Свойства его как кислоты характеризуются константой

$$K_S = \frac{[NRO^-][H^+]}{[NROH]} = (1,5 - 2) \cdot 10^{-10}$$

или $pK_S = 9,7 - 9,8$ (по данным различных исследователей). В то же время оксин способен реагировать как основание:

$$K_B = \frac{[HORNH^+][OH^-]}{[HORNH \cdot OH]} = (5 - 10) \cdot 10^{-10}$$

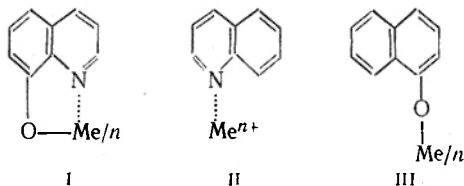
или $pK_B = 9,0 - 9,3$. Изoeлектрическая точка его составляет

$$pH = \frac{pK_S + (14 - pK_B)}{2} \approx \frac{9,7 + 4,7}{2} = 7,2$$

Изоэлектроническая точка соответствует наименьшей растворимости амфолита в воде и в то же время соответствует оптимальным условиям при экстракции свободного оксихинолина или при перегонке его с водяным паром. Последнее является наиболее удобным способом очистки препарата оксихинолина. Чистый оксихинолин представляет собой почти белые кристаллы с т. пл. 74 °С. Мало растворим в воде ($\sim 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 18 °С) или в буферных растворах при рН ~ 7 , но хорошо растворяется в кислотах и щелочах. Мало растворим в диэтиловом эфире, хорошо — в этиловом спирте, ацетоне, хлороформе.

о-Оксихинолин предложил Р. Берг [23] сначала для весового определения алюминия и меди. Позже применение оксихинолина и его производных необычайно расширилось, и этому вопросу посвящены монографии [24, 25] и много работ.

Оксихинолин в кислой среде находится главным образом в виде катиона HORNH^+ ; концентрация анионной формы очень мала. Тем не менее уже в кислой среде он реагирует со многими металлами с замещением атома водорода в фенольном гидроксиль; образование осадков и высокая прочность этих соединений обусловлены координационной связью с азотом (формула I):



Комплексы эти значительно более прочны, чем соответствующие хинолиновые комплексы металлов (формула II) или соединения металлов с α -нафтолом (формула III). Таким образом, прочность обусловлена не одной из групп ($-\text{N}=\text{N}$ или $\text{R}-\text{OH}$), а их сочетанием, с образованием хелатного соединения (I).

Оксихинолины мало растворимы в воде, выпадают в виде кристаллических осадков. Наиболее важное применение оксихинолина в фотометрическом анализе связано с экстракцией его соединений с металлами. Молекулярная форма оксихинолина бесцветна, анионная форма (раствор в аммиаке или в щелоче) желтого цвета. Многие нехромофорные металлы образуют с оксихинолином соединения, которые экстрагируются органическими растворителями с образованием раствора желтого цвета. Некоторые оксихинолины, кроме того, люминесцируют и в связи с этим используются для люминесцентного определения (алюминия, галлия и др.). Оксихинолины хромофорных элементов окрашены часто достаточно интенсивно в различные цвета, например оксихинолилат железа — сине-фиолетовый и т. д.

Оксихинолин является одним из наименее избирательных реактивов; он реагирует почти со всеми металлами, и большинство соединений способны экстрагироваться. Поэтому для разделения элементов он мало пригоден. Небольшие возможности разделения элементов имеются в связи с различным влиянием рН на экстракцию. Например, алюминий отделяется от магния при рН ~ 5 и т. д.

Однако большинство элементов экстрагируется лишь при рН > 3 , и области рН экстракции перекрывают друг друга. Несколько шире возможности разделения с применением реакций маскирования. Например, железо, медь и никель можно связать в цианидные комплексы. Наиболее широко для связывания посторонних ионов используется ЭДТА. В присутствии ЭДТА достигается практически полная экстракция урана, вольфрама и молибдена в кислой среде. Титан экстрагируется полностью только при рН 7,9—9,0. Экстракция меди начинается при рН 2,5, но количественно в присутствии ЭДТА медь не экстрагируется даже при рН 9. Алюминий, кобальт, железо (III), марганец и никель в присутствии ЭДТА не экстрагируются при рН ниже 8. Вместо натриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты иногда берут кальциевую соль; при этом маскирующее

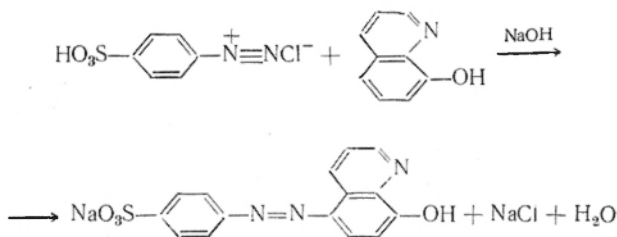
действие ослабляется. Так, в этих условиях можно полностью экстрагировать медь при pH 6,0—9,1, а алюминий, кобальт и марганец совсем не экстрагируются при pH ниже 6,0. Железо и никель маскируются раствором кальциевой соли ЭДТА при pH не выше 7.

Подобно оксихинолину ведут себя многочисленные его производные. Некоторые из них являются более специфическими. Например, 5,7-дихлор-8-оксихинолин осаждает ряд металлов в более кислой среде, чем *o*-оксихинолин, и не осаждает других металлов; 5,7-дибром-8-оксихинолин осаждает медь, титан и железо (III) из минеральнокислого раствора.

Для повышения избирательности иногда синтезируют несколько «ухудшенных» производные оксихинолина. Например, вводят метильную группу рядом с аминным азотом, т. е. получают 2-метил-8-гидроксихинолин. Метильная группа создает пространственные препятствия для размещения иона в хелатном кольце. В результате этого, например, алюминий не реагирует с таким реактивом. В то же время, например, цинк, который проявляет, как известно, более сильное сродство к аммиаку и аминному азоту, реагирует с 2-метил-8-гидроксихинолином. Для полной экстракции необходимо лишь несколько повысить pH. Правильность предположения о том, что играют роль именно пространственные препятствия [26], а не просто введение метильной группы, подтверждается изучением свойств 4-метил-8-гидроксихинолина [27]. Этот реактив реагирует с металлами подобно незамещенному оксихинолину, так как метильная группа теперь находится достаточно далеко от аминного азота. Наличие метильной группы делает молекулу более «органогфильной», поэтому коэффициент экстракции комплексов даже увеличивается по сравнению с коэффициентом экстракции комплексов оксихинолина.

Кроме методов экстракционно-фотометрического определения по собственной окраске оксихинолинов, описаны косвенные методы. Эти методы позволяют увеличить чувствительность, однако требуют полного удаления свободного оксихинолина. Последнее связано с трудностями и увеличением вероятности различных ошибок. Принцип таких методов следующий. Осадок или экстракт оксихинолината металла промывают, обычно раствором аммиака, до удаления избытка оксина. Затем обрабатывают реактивом, образующим с оксином интенсивно окрашенное соединение, по количеству которого фотометрически находят содержание определяемого металла. Из многих вариантов этого метода наиболее распространены следующие: 1) прибавляют ванадий или железо, которые образуют прочные и интенсивно окрашенные оксихинолинаты; 2) в щелочной раствор вводят диазосоединение, причем образуется интенсивно окрашенный краситель (5-арилазокраситель).

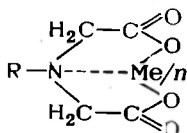
Например, оксин реагирует с продуктом диазотирования сульфаниловой кислоты



При этом образуется интенсивно окрашенная 8-оксихинолин-азо-*n*-сульфовая кислота красно-коричневого цвета.

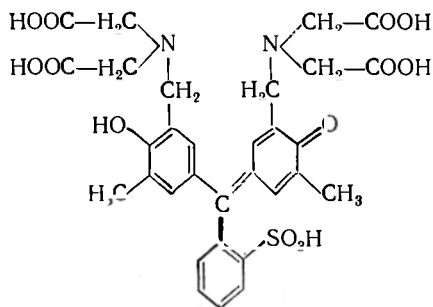
Описаны также методы, основанные на непосредственном применении названного красителя или его аналога, не содержащего сульфогруппы, так как он способен реагировать с металлами аналогично оксихинолину.

Кроме оксихинолина, его многочисленных производных и аналогов, к рассматриваемой подгруппе принадлежит ряд важных металлохромных индикаторов, содержащих в боковой цепи иминодиацетатные группировки. Известно, что различные производные иминодиуксусной кислоты, в том числе ЭДТА и др., являются сильными хелатными реактивами. Это обусловлено образованием одного или нескольких пятичленных колец, где металл связан с карбоксильной группой, а также с аминным азотом (координационная связь). Так, известно много хелатных соединений, производных аминокислот с ионами металлов:



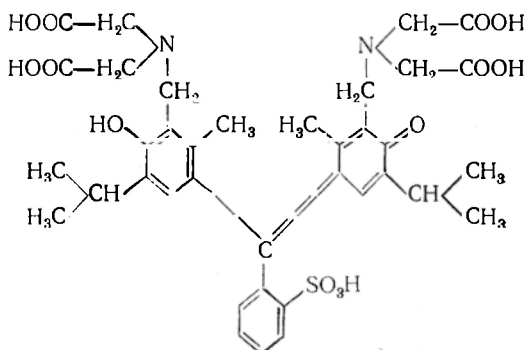
Кроме многочисленных производных комплексонных, синтезирован ряд красителей (преимущественно — триарилметановых), содержащих иминодиацетатные группировки. Иминодиацетатная группа в этих красителях находится в боковой цепи. Тем не менее ее индукционное влияние на цепь сопряжения красителя очень велико; при образовании комплексов даже с нехромоформными металлами окраска меняется сильно, т. е. значения $\Delta\lambda$ велики. Тем не менее прочность таких комплексов несколько меньше, чем прочность комплексов с ЭДТА, так как последние имеют три пятичленных кольца. Ряд металлохромных индикаторов с иминодиацетатными группами широко применяется в фотометрическом анализе. Из таких реактивов наиболее изучены следующие.

Ксиленоловый оранжевый (КО) (см. стр. 287):



Реактив при pH 1—5 желтого цвета, при pH > 7 — красно-фиолетового. Со многими металлами при pH 1—6 образует комплексы красного цвета. Некоторые спектрофотометрические характеристики ксиленолового оранжевого на примере реакции с индием приведены выше (см. табл. 12 и рис. 95 и 96). Ксиленоловый оранжевый является одним из лучших реактивов для фотометрического определения циркония, висмута, олова, индия, редкоземельных металлов и др.

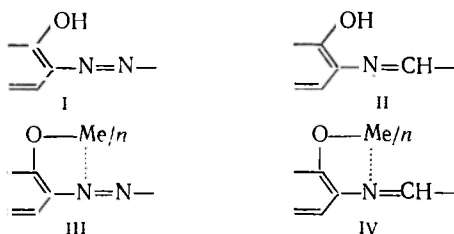
Метилтимоловый синий (МТС)



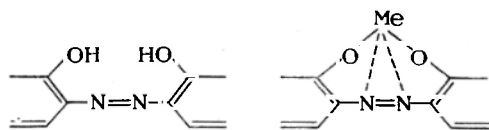
По спектрофотометрическим характеристикам МТС обычно лучше, чем КО (см. гл. 13, § 3). При образовании комплекса с металлами окраска изменяется от слабой серой до ярко-синей. Недостатком реактива является малая устойчивость его растворов во времени: как правило, следует применять только свежеприготовленные растворы.

Описаны также другие реактивы аналогичного типа, как флуорексон (кальцеин), тимолфталексон и др.

Подгруппа металлохромных реактивов — азокрасители и азометиновые красители. К названной подгруппе принадлежит большое количество металлохромных реактивов, хотя многие из них представляют лишь теоретический интерес. В наиболее простых (азокрасители и азометиновые красители) имеются сочетания I и II, образующие с металлами хелатные комплексы типа III и IV с пятичленным кольцом:



В этой же подгруппе известны не только бидентатные реактивы, но и полидентатные, например с такими сочетаниями:



Круг действия всех этих реактивов довольно широк и в общем охватывает почти все металлы. В то же время некоторые реактивы (или их комплексы) имеют серьезные недостатки:

а) некоторые из них мало устойчивы к действию кислорода воздуха (например, дифенилкарбазид);

б) некоторые реактивы образуют с металлами малорастворимые соединения. Иногда эти соединения имеют полимерный характер, т. е. ион высоковалентного металла является связующим звеном между двумя молекулами реактива. Образование полимерных форм или осадков приводит к нарушению прямой пропорциональности между концентрацией и оптической плотностью раствора.

Развитие этой области аналитической химии шло по линии накопления новых фактов. Глубокого сравнения реактивов данной подгруппы не производилось. Поэтому применение, выбор и оценка реактивов в значительной степени случайны. Очень слабо изучены сравнительные спектрофотометрические характеристики. Между тем свободные реактивы представляют собой азокрасители и азометиновые красители, которые, как известно, интенсивно окрашены. Поэтому нередко полоса поглощения реактива сильно накладывается на полосу поглощения комплекса. В ряде случаев (например, эриохром сине-черный и т. п.) спектры поглощения реактива и комплекса представляют собой почти симбатные кривые с небольшим сдвигом при комплексообразовании. Для визуального применения в качестве металлохромных индикаторов при титровании это обстоятельство не имеет большого значения. Глаз весьма чувствителен к оттенкам цвета, поэтому он хорошо отмечает изменение цвета индикатора. Однако в фотометрическом анализе всегда необходимо прибавлять более или менее значительный избыток реактива. Поэтому если реактив характеризуется малой величиной $\Delta\lambda$ ($\lambda_{\text{MeR}} - \lambda_{\text{HR}}$), а общее поглощение (или $\epsilon_{\text{макс}}$) реактива и комплекса близки, встречаются серьезные затруднения. В области спектра, отвечающей λ_{MeR} (максимум спектра поглощения комплекса), слишком велико поглощение реактива, иначе говоря, слишком мало отношение $\epsilon_{\text{MeR}} : \epsilon_{\text{нр}}$ (рис. 97).

При измерениях же в стороне от максимума полосы поглощения реактива, абсолютная разность $\epsilon_{\text{MeR}} - \epsilon_{\text{нр}}$ мало изменяется (ср. прямые mr , $m'r'$ рис. 97), однако уменьшается наложение полосы поглощения реактива, иначе говоря — отношение $\epsilon_{\text{MeR}} : \epsilon_{\text{нр}}$ увеличивается. Таким образом, оказывается более эффективным измерение при длине волны, лежащей в стороне от максимума λ_{MeR} . Иногда в методиках при работе с такими реактивами рекомендуют даже измерять левее от максимума $\lambda_{\text{нр}}$. Как следует из

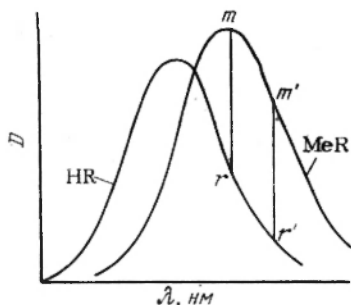


Рис. 97. Спектры поглощения реактива (HR) и комплекса (MeR) некоторых азокрасителей.

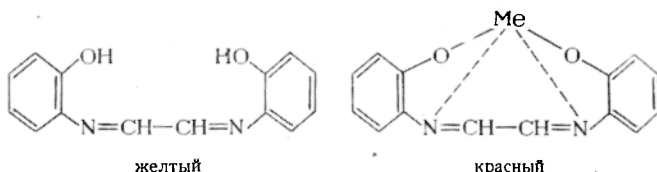
рис. 97, при увеличении содержания MeR будет наблюдаться ослабление светопоглощения, что также может быть основой определения.

С другой стороны, измерение оптической плотности на участке крутого падения спектра поглощения связано с возможностью ошибки. Например, небольшое изменение ширины щели спектрофотометра приводит к изменению эффективной длины волны. Из формы кривой каждого спектра поглощения (см. рис. 97) очевидно, что небольшие колебания эффективной длины волны сравнительно мало отражаются на измеряемой оптической плотности в том случае, если измеряют вблизи $\lambda_{\text{макс}}$. Наоборот, оптическая плотность сильно изменяется в зависимости от эффективной длины волны в том случае, если поглощение измеряют на крутом склоне спектра поглощения.

В литературе нередко рекомендуются новые реактивы со спектрами поглощения, подобными указанным на рис. 97, т. е. с малой разностью $\lambda_{\text{MeR}} - \lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ и с сильным взаимным наложением полос реактива и комплекса. Это наблюдается не только для азокрасителей, но и при ряде других типов окрашенных реактивов*. Для теории органических реактивов синтез подобных реактивов может представлять интерес, например, если изучается влияние различных заместителей на спектры поглощения. Однако для практических целей лучше всего отказаться от применения подобных реактивов. Это сделать тем более легко потому, что реактивы, содержащие OH- или C=O-группы, обладают широким кругом действия, т. е. не являются специфическими. Поэтому они легко могут быть заменены другими реактивами, содержащими те же функциональные группы, но имеющими лучшие спектрофотометрические характеристики.

Из большого количества красителей этой подгруппы, предложенных в качестве реактивов на металлы в фотометрическом анализе, наибольшее значение и наиболее широкое применение имеют следующие (приводятся параллельно формулы реактивов и их комплексов).

Глиоксаль-бис-(2-оксанил)

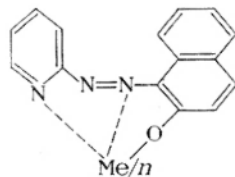
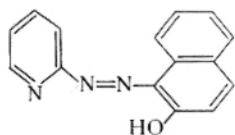


Как видно из формулы комплекса, реактив является тетраденатным. Комплекс имеет три пятичленных кольца, что обуславливает прочность связей и коор-

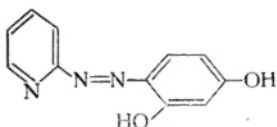
* Для азокрасителей указанное явление лишь более известно. Это обусловлено, с одной стороны, тем, что азокрасители, содержащие полярные группы ($\geq \text{C}-\text{OH}$ или $>\text{C}-\text{O}$), сильно окрашены в свободном виде. С другой стороны, синтез азокрасителей сравнительно легок, поэтому именно здесь делается наибольшее количество попыток получить новые реактивы.

динационную насыщенность. Глиоксаль-бис-(2-оксанил) предложен для определения кальция (при pH 12) и образует также окрашенные соединения с ионами цинка, кадмия и многих других катионов.

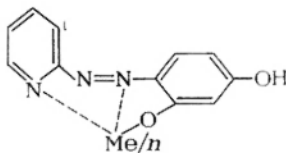
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)



4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР)



желтый



красный

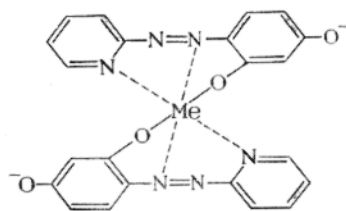
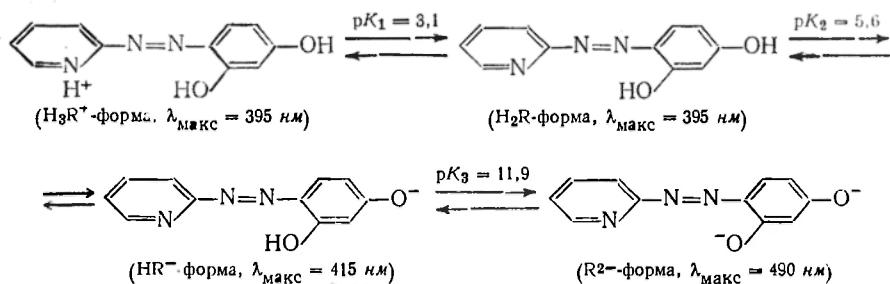
Спектрофотометрические характеристики обоих последних реактивов приведены выше (см. табл. 12 и рис. 95, стр. 288 и 96, стр. 290) на примере взаимодействия с индием. Оба реактива в сильно кислой среде способны к реакции протонирования по азоту радикала пиридила. Образование комплексов при pH 2—6 связано с замещением водорода фенольной группы в орто-положении к азогруппе. Оба реактива близки по свойствам. Главное различие заключается в том, что ПАР имеет вторую гидроксильную OH-группу, что повышает растворимость свободного реактива ПАР и его комплексов в воде. Наоборот, ПАН является, как видно из формулы, более органомфильным. Реактив и его комплексы малорастворимы в воде и довольно хорошо экстрагируются. Предложена даже экстракционная система фотометрического анализа с ПАН [28], аналогичная дитизоновой системе, однако более широкая по охвату элементов.

Пиридилазонафтол (ПАН) и пиридилазорезорцин (ПАР) синтезированы Чичибабиным [29]. Эти реактивы предложены в качестве индикатора при комплексонометрическом титровании ряда металлов [30—33]. Как отмечено выше, в фотометрическом анализе ПАН удобнее применять в экстракционном варианте.

ПАР и его комплексы более растворимы в воде; ПАР применяется также для фотометрического определения кобальта, свинца и уранила [34] и других металлов. Для образующейся при pH < 3 протонированной формы (H_3R^+) характерна полоса поглощения при $\lambda \approx 395$ нм; полоса довольно широкая, так что H_3R^+ -форма ПАР заметно поглощает даже при 500—520 нм. Так же широка полоса молекулярной H_2R -формы ПАР. При pH > 4 отщепляется ион водорода, находящийся в пара-положении к азогруппе [35]. Образующаяся при этом HR^- -форма имеет $\lambda_{max} = 413$ нм, эта форма в большинстве случаев и является реактивом, который находится в равновесии с комплексами металлов, образующимися в интервале pH 4—12. Комплексы образуются за счет замещения иона водорода о-фенольной группы (по отношению к азогруппе). При реакции со щелочами этот водород отщепляется только при pH ~ 12 с образованием R^{2-} -формы.

Ряд цветных и редких металлов реагирует с ПАР, образуя соединения с отношением $[Me]:[ПАР]=1:1$ (в более кислой среде) или с отношением $[Me]:[ПАР]=1:2$ (при избытке реактива и в менее кислой среде). Для фотометрического анализа, очевидно, наиболее важна последняя группа комплексов.

Таким образом, для ПАР имеют значение следующие формы реактива и комплексов [35].

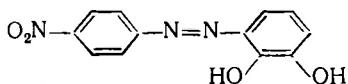


(MeR_2^- -форма, $\lambda_{\text{макс}} \approx 490-510 \text{ нм}$)

Константы диссоциации комплексов [35]:

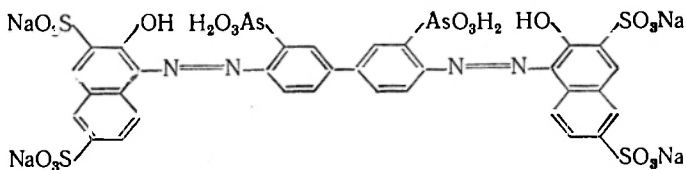
кадмия $pK_{\text{CdR}_2^{2-}} = 19,6$; цинка $pK_{\text{ZnR}_2^{2-}} = 23,3$;
свинца $pK_{\text{PbR}_2^{2-}} = 24,7$; меди $pK_{\text{CuR}_2^{2-}} = 36,1$.

Описано много других азокрасителей — металлохромных индикаторов. Некоторые из них являются бидентатными реактивами, например, *n*-нитробензолазопирокатехин (см. табл. 12):

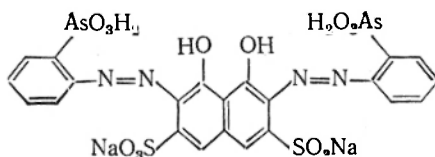


Однако бидентатные реактивы, как правило, образуют менее прочные комплексы по сравнению с описанными выше полидентатными. Известный интерес представляет группа бисазокрасителей, содержащих сочетание двух азогрупп: одной (или более) фенольной и одной (или более) арсоногруппы. Хотя константы этих реактивов, а также растворимость или прочность комплексов еще мало изучены, тем не менее разработан ряд методов анализа с применением этих реактивов. Одно из ценных свойств этой группы реактивов — это устойчивость окрашенных комплексов некоторых металлов (Zr, Th и др.) в сильно кислой среде. Наиболее изучены следующие реактивы:

Торон II

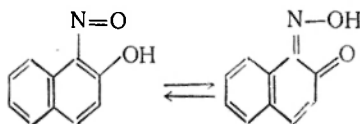


Арсеназо III



Особенностью арсеназо III является то, что ряд высокозарядных ионов взаимодействуют с ним в сильноокислом растворе [36]. Так, ионы тория, циркония, гафния, протактиния и урана взаимодействуют с арсеназо III в солянокислой среде с концентрацией HCl до 10 г-моль/л. Полученные комплексы не разрушаются многими комплексообразователями [37]. Спектры поглощения подобных реактивов состоят из одной или двух полос, комплексы с металлами имеют, как правило, две ясно выраженные полосы со значительным перекрытием полосы реактива. Перекрытие обычно значительно меньше для второй (длинноволновой) полосы поглощения комплекса.

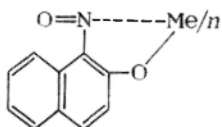
Подгруппа реактивов, содержащих нитро- или оксимную группу. Первым синтетическим органическим реактивом для фотометрического анализа [38] был α -нитрозо- β -нафтол, способный к таутомерному превращению:



Реактив представляет собою оранжево-бурые кристаллы или порошок. Он плохо растворим в воде, но хорошо растворяется в этиловом спирте (при нагревании), диэтиловом эфире, бензоле, ледяной уксусной кислоте и в растворах щелочей. Температура плавления его 109,0—109,5°C.

Для аналитических целей пользуются 2—4%-ным раствором в ледяной уксусной кислоте или в спирте.

При взаимодействии α -нитрозо- β -нафтола с ионами кобальта, железа (III), циркония, палладия, меди и других ионов образуются малорастворимые интенсивно окрашенные соединения:

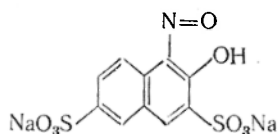


Наиболее широко применяется этот реактив для определения кобальта. При этом за счет кислорода воздуха (или нитрозогруппы избытка реактива) кобальт окисляется до трехвалентного. Нитросонафтолат кобальта (III) устой-

чив в сильноокислых растворах. Это позволяет определять кобальт в присутствии ряда других элементов.

Нитрозоафталаты многих металлов экстрагируются органическими растворителями. Это дает возможность вести разделение металлов и их фотометрическое определение. Так, для отделения железа от алюминия, кальция, магния и других ионов применяют экстракцию нитрозоафталата железа хлороформом.

Н и т р о з о-Р-с о л ь — двунариевая соль 1-нитрозо-2-афтаол-3,6-дисульфокислоты:

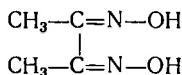


Золотисто-желтые кристаллы, довольно мало растворимые в холодной воде, лучше в горячей, легко растворяются в метиловом и этиловом спиртах. Раствор нитрозо-Р-соли в нейтральной и кислой средах окрашен в светло-желтый, а в щелочной — в оранжевый цвет.

Нитрозо-Р-соль при взаимодействии с кобальтом образует растворимое соединение красного цвета. Состав и условия образования соединения аналогичны предыдущему. Отличие заключается в том, что комплекс нитрозо-Р-соли вследствие наличия гидрофильной сульфогруппы достаточно растворим в воде, что значительно удобнее для фотометрического анализа.

Близки по строению к нитрозосоединениям, хотя значительно отличаются по свойствам, различные оксимы.

Реактив Чугаева — диметилглиоксим

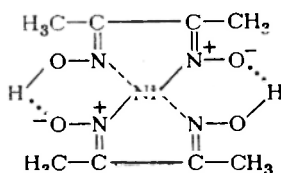


Широко известный реактив представляет собой бесцветные кристаллы, довольно мало растворимые в воде, лучше в этиловом спирте, диэтиловом эфире и др., а также в растворах щелочей при $\text{pH} \geq 12$. Диметилглиоксим является слабой двухосновной кислотой (схематически H_2Dm). Первая константа его кислотной диссоциации [39] равна $K_1 = [\text{H}^+][\text{HDm}^-]/[\text{H}_2\text{Dm}] = 2,3 \cdot 10^{-12}$. Вторая константа ($K_2 = [\text{H}^+][\text{Dm}^{2-}]/[\text{HDm}^-]$) очень мала — $K_2 \leq 10^{-14}$, и поэтому не может быть точно установлена в водных растворах. Тем не менее легко синтезируется двузамещенная натриевая соль диметилглиоксима.

Наиболее широко применяется диметилглиоксим для фотометрического определения никеля. Диметилглиоксимат никеля, применяемый обычно для весового определения, представляет собой малорастворимую однозамещенную соль $\text{Ni}(\text{HDm})_2$ интенсивно красного цвета.

Строение комплекса никеля с диметилглиоксимом давно привлекало внимание многих исследователей. На основании рентгеновских данных и инфракрасных спектров есть основания полагать, что кроме тех или других связей между никелем и оксимными группами имеется также водородная связь между оксимными группами двух молекул реактива, что приводит к образованию двух дополнительных хелатных колец. Предполагается также, что в красных кристаллах $\text{Ni}(\text{HDm})_2$ имеет связь между соседними атомами никеля. Однако нельзя считать этот вопрос решенным. Во всяком случае ни одна из теорий не объясняет резко специфического действия диоксимов и многих свойств этих соединений. Так, $\text{Ni}(\text{HDm})_2$ красного цвета только в твердом виде, растворы его в органических жидкостях желтые. Железо (II) образует хорошо растворимый в воде комплекс интенсивно красного цвета, кобальт и медь — слабо окрашенные комплексы и т. д. Между тем строение всех этих соединений выражается

одинаковыми формулами. Для комплекса никеля принята следующая формула строения:



Произведение растворимости диметилглиоксимата никеля [40] равно $2 \cdot 10^{-25}$.

Для фотометрического определения никеля в виде диметилглиоксимата его экстрагируют хлороформом или другими органическими растворителями. Эти неводные растворы окрашены в желтый цвет. Аналогично определяют палладий.

Для фотометрического определения никеля чаще пользуются тем, что никель с диметилглиоксимом при введении окислителей образует красно-бурое, растворимое в воде соединение. Состав и строение его точно не установлены. По одним предположениям, это — соединение трех- или даже четырехвалентного никеля с диметилглиоксимом; по другим — соединение двухвалентного никеля с продуктом окисления диметилглиоксима. Вопрос о строении трудно разрешим, так как оба компонента (никель и диметилглиоксим) способны окисляться. Аналогично этому трудно решить вопрос о характере соединения, образующегося при введении, например, перманганата или персульфата в смесь KI и KBg. При этом образуется соединение иода с бромом, которое в равной степени можно рассматривать и как I^+Bg^- (бромид иода) и как Bg^+I^- (иодид брома). В подобных случаях вопрос можно решить косвенным путем, установив, какой из компонентов легче окисляется. Известно, что иод окисляется легче, что дает основания принять формулу бромида иода. Опыт показывает, что диметилглиоксим довольно легко окисляется даже слабыми окислителями, тогда как никель (II) окисляется значительно труднее. Поэтому имеется больше оснований считать, что названное соединение является комплексом двухвалентного никеля с некоторым продуктом окисления диметилглиоксима (возможно, типа нитрозо-оксима).

Из других соединений диметилглиоксима имеет значение комплекс железа (II), на образовании которого основан один из широко применяемых методов фотометрического определения железа. Диметилглиоксим и другие диоксимы образуют также более или менее интенсивно окрашенные комплексы с медью, палладием, кобальтом и другими, однако эти соединения не имеют существенного значения для фотометрического анализа.

§ 5. Органические реактивы, содержащие тионную и тиольную группы

Среди органических реактивов, применяемых в неорганическом анализе, большое значение имеют реактивы, содержащие тионную $>C=S$ и тиольную $(\rightarrow C-S-H)$ группы. Эти реактивы образуют с тяжелыми металлами комплексные и внутрикомплексные соединения. Некоторые из этих соединений, например тиомочевинные комплексы осмия, рутения, висмута, окрашены и растворимы в воде. Большинство же внутрикомплексных соединений металлов с этой группой реактивов практически нерастворимы в воде, но

хорошо растворяются в органических растворителях и применяются для разделения и экстракционно-фотометрического определения различных ионов. К этого рода реактивам относятся: дитиокарбаматы, ксантогенаты, меркаптохиолин, дитиолы, дитиооксалат, дитизон и ряд других.

Реактивы, содержащие тионную и тиольную группы, образуют прочные соединения с теми катионами, сульфиды которых мало растворимы в воде [41]. Это справедливо для преобладающего большинства реактивов и катионов, как это видно [42] из табл. 13.

Таблица 13

Взаимодействие катионов металлов с реактивами, содержащими тионную и тиольные группы*

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | I | II | III | IV | V | VI | VII | O |
|----|----|-----|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----|-----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | Al | | | | | | | | | | | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V Δ | Cr Δ | Mn Δ | Fe Δ | Co Δ | Ni Δ | Cu Δ | Zn Δ | Ga Δ | Ge Δ | As Δ | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb Δ | Mo Δ | Tc | Ru Δ | Rh Δ | Pd Δ | Ag Δ | Cd Δ | In Δ | Sn Δ | Sb Δ | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W Δ | Re Δ | Os Δ | Ir Δ | Pt Δ | Au Δ | Hg Δ | Tl Δ | Pb Δ | Bi Δ | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | (Th) | (Pa) | (U) | | | | | | | | | | | | |

* Жирной линией обведены элементы, которые образуют нерастворимые в воде сульфиды, треугольниками отмечены элементы, образующие прочные дитиодитиокарбаматы, кружками — дитизонаты, прямоугольниками — тиомочевинные комплексы. Те же фигуры даны пунктирными линиями для обозначения элементов, образующих малопрочные соответствующие комплексы.

Для сопоставления прочности связи между металлом и реактивом в случае малорастворимых и растворимых комплексных соединений металлов нельзя сравнивать величины произведений растворимости и констант нестойкости комплексов, так как в одних случаях образуются бинарные соединения, а в других — более сложные, причем концентрация компонентов входит в константу равновесия в соответствующих степенях. Сопоставимые величины, не зависящие от формулы соединения (суммы коэффициентов), можно получить, если рассчитать концентрацию ионов металлов в насыщенном растворе малорастворимых соединений или концентрацию свободных ионов металлов, например в одномолярных

растворах комплексов без избытка реактива. Для этого необходимо знать состав и произведения растворимости мало растворимых соединений, а также состав и величины констант нестойкости комплексов. Такие количественные характеристики известны пока не для всех рассматриваемых соединений. Однако это дает возможность, хотя и с большей осторожностью, сравнить прочность комплексов металлов с органическими реактивами с прочностью сульфидов металлов.

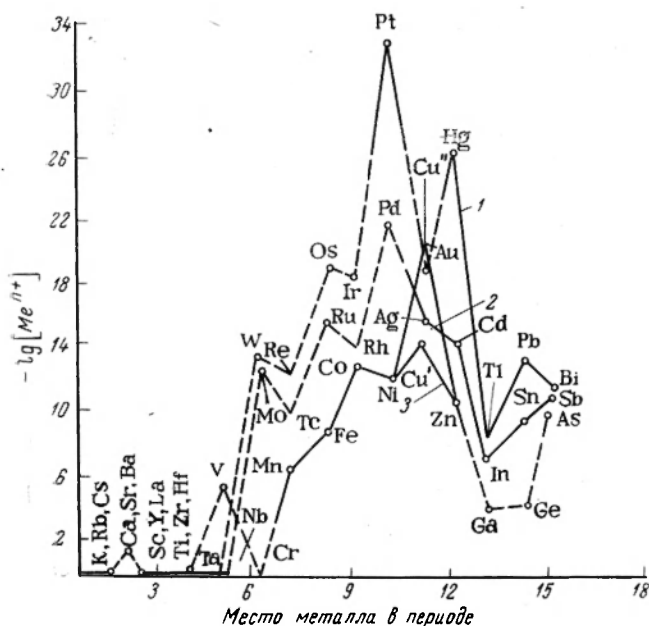


Рис. 98. Прочность сульфидов металлов, в зависимости от места металла в периоде:

1 — металлы радонового периода; 2 — металлы ксенонового периода; 3 — металлы криптонового периода.

На рис. 98 сопоставлена прочность сульфидов металлов в зависимости от положения металла в периодах периодической системы Менделеева; на рис. 99 сопоставлены прочности дитизонатных и тиомочевинных комплексов с прочностью сульфидов соответствующих металлов. На этих рисунках сплошными линиями нанесены величины, рассчитанные на основании произведений растворимости и констант нестойкости соединений, а пунктирными линиями — данные, основывающиеся на качественной характеристике прочности соответствующих соединений. На оси ординат даны отрицательные логарифмы концентрации металла в насыщенном водном растворе соответствующего мало растворимого соединения, а в случае растворимых комплексных соединений — отрицательный логарифм кон-

центрации свободных ионов металла в одномолярном растворе комплекса в отсутствие избытка реактива.

Наибольшей прочностью обладают сульфиды элементов, расположенных в центральной части периодической системы (см. рис. 98). Если же прочность сульфидов рассматривать по периодам, то наибольшей прочностью обладают сульфиды металлов радонового периода, а наименьшей — сульфиды металлов криптонового периода. Наибольшая прочность характерна для

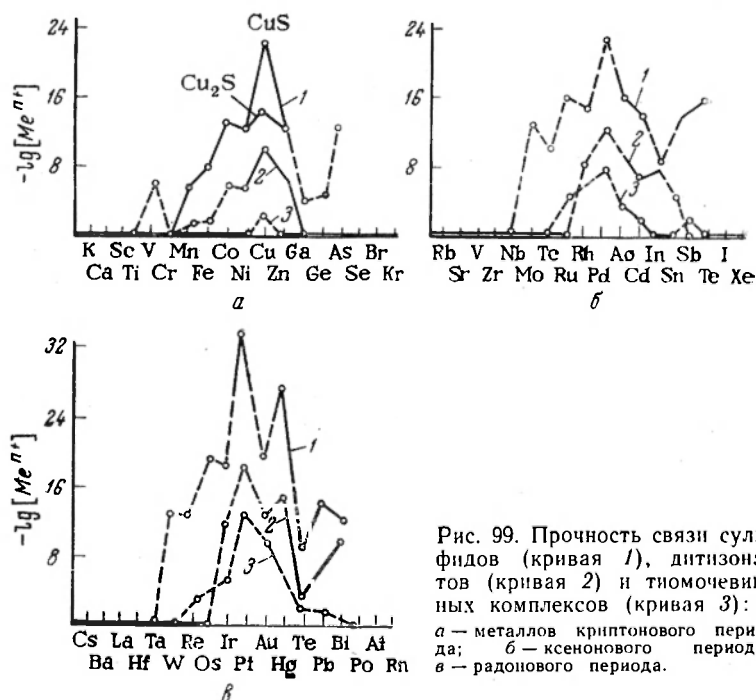


Рис. 99. Прочность связи сульфидов (кривая 1), дитиозантов (кривая 2) и тиомочевинных комплексов (кривая 3): *a* — металлов криптонового периода; *б* — ксенонового периода; *в* — радонового периода.

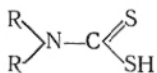
комплексов металлов радонового периода и наименьшая для комплексов металлов криптонового периода. Прочность связи растет в группах с увеличением порядкового номера: $Pt^{2+} > Pd^{2+} > Ni^{2+}$; $Au^+ > Ag^+ > Cu^+$; $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

В случае образования внутрикомплексных соединений последовательность элементов в рядах прочности в группах сохраняется, однако с увеличением порядкового номера прочность комплекса увеличивается в меньшей мере.

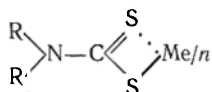
Прочность связи органических реактивов, содержащих тионную и тиольную группы, с катионами тяжелых металлов, как правило, значительно меньше прочности соответствующих сульфидов. Однако известны исключения; так, титан и ниобий в водных растворах не дают прочных сульфидов, но реагируют с некоторыми реактивами, содержащими тиольную группу.

§ 6. Дитиокарбаматы

Дитиокарбаминовые кислоты соответствуют общей формуле



Многие из них в свободном виде неустойчивы; поэтому обычно в качестве реактивов применяют натриевые или аммониевые соли. Дитиокарбаматы тяжелых металлов



мало растворяются в воде и хорошо растворимы в органических растворителях. Неводные растворы дитиокарбаматных комплексов тяжелых металлов главным образом бесцветны. Лишь некоторые металлы образуют окрашенные соединения: медь—бурое (440 нм)*; висмут — желтое (370 нм); железо (II) и (III) — бурое (515 нм); никель — желто-зеленое (395 нм); кобальт—зеленое (650 нм); уран — красно-коричневое (390 нм); олово (II) и (IV) — оранжевое; молибден (VI) — красное; хром (VI) — зеленое; теллур (IV) — желтое.

Реактив — диэтилдитиокарбамат натрия — белые, слегка желтоватые в результате разложения кристаллы, хорошо растворимы в воде.

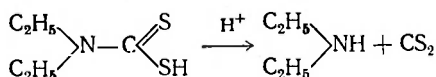
Описано [43] отношение многих катионов к диэтилдитиокарбамату и оптимальные величины pH для экстрагирования комплексов металлов этилацетатом. По этим данным комплексы серебра, ртути (II), свинца, висмута, меди (II), кадмия, молибдена, селена, теллура, никеля, кобальта, цинка, таллия (I), индия (III), галлия, ванадия и рения (VII) полностью экстрагируются, а железо (III) и марганец (II) частично остаются в водной фазе после их экстрагирования.

Большинство диэтилдитиокарбаматов тяжелых металлов образуются быстро и практически нерастворимы в воде. Тем не менее экстракция их хлороформом нередко идет довольно медленно [44]. Вероятно, это связано с тем, что частицы осадка хорошо смачиваются водой и плохо смачиваются хлороформом (а также CCl_4). Вопреки распространенному мнению, большой избыток реактива замедляет экстракцию. Применение сложных эфиров (или спиртов) вместо CHCl_3 значительно ускоряет экстракцию.

Боде [45] изучил устойчивость диэтилдитиокарбаминовой (ДДК) кислоты во времени при различном значении pH раствора

* В скобках указано значение $\lambda_{\text{макс}}$.

(рис. 100). При pH 4,0 эта кислота полностью разлагается в водном растворе в течение 2 мин по реакции:



Поэтому при экстракции применяют один из следующих приемов: а) испытуемый раствор доводят до pH > 4 или 5, прибавляют диэтилдитиокарбамат натрия и экстрагируют. Только после этого, если необходимо, подкисляют; б) к водному раствору диэтилдитиокарбамата натрия прибавляют органический растворитель, затем медленно, порциями подкисляют, каждый раз сильно встряхивая. ДДК переходит в слой органического растворителя, тогда как избыток сильной кислоты остается в водной фазе. В дальнейшем в качестве реагента применяют свежеприготовленный экстракт диэтилдитиокарбаминовой кислоты.

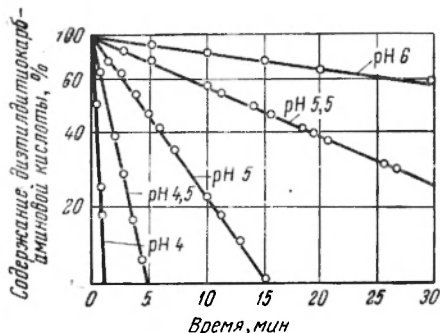
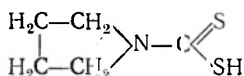


Рис. 100. Устойчивость диэтилдитиокарбаминовой кислоты во времени в зависимости от pH среды.

Дитиокарбаминовые кислоты с большими радикалами более устойчивы в кислой среде. Например, пирролидиндитиокарбаминовая кислота



при pH 3 разрушается наполовину только в течение 270 мин.

Изучены условия экстракции ДДК-комплексов тяжелых металлов четыреххлористым углеродом в зависимости от pH в присутствии ЭДТА и цианида калия [46]. Полученные данные показывают возможность разделения металлов при введении маскирующих веществ. Константа диссоциации диэтилдитиокарбаминовой кислоты в 60%-ном этиловом спирте (по объему) при 25°C равна $3 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, при pH > 6 будет доминировать ионная форма, которая не экстрагируется неводными растворителями. Константы распределения (K) форм реактива между водой (в) и органической (о) фазами

$$K = [\text{HDDK}]_o / [\text{DDK}^-]_v [\text{H}^+]_v$$

В случае CCl_4 значение $K_{\text{CCl}_4} \approx 1,6 \cdot 10^{-8}$.

7. Дитизон

Наиболее важным для фотометрического анализа реактивом, содержащим ионную и тиольную группы, является дифенилтиокарбазон, который сокращенно называется дитизон.

Дитизон синтезировал Э. Фишер [47] в 1878 г., но только в 1925 г. Гельмут Фишер [48] показал его способность реагировать с тяжелыми металлами с образованием внутрикомплексных соединений. Реактив оказался весьма ценным и широко применяется в фотометрическом анализе [49].

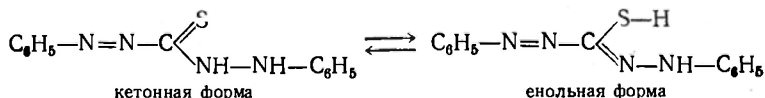
Дитизон представляет собою тонкие иглы сине-черного цвета с фиолетовым оттенком. В воде дитизон практически не растворим; сравнительно легко растворяется во многих органических растворителях*. Обычно применяются растворы в хлороформе или в четыреххлористом углероде. Комплексы металлов с дитизоном также практически нерастворимы в воде и растворимы в органических растворителях.

Дитизон применяется в фотометрии в очень своеобразных условиях: как реактив, так и продукт реакции практически полностью находятся в неводной фазе. В то же время степень связывания металла определяется главным образом изменением pH водной фазы или введением комплексообразователей в водную фазу.

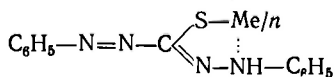
Таким образом, направление реакций определяется условиями в водной фазе, а вещества, которые определяют оптическую плотность, находятся в органической фазе.

Практически полная экстракция определяемого элемента в малый объем неводного растворителя приводит к высокой чувствительности реакции.

В молекуле дитизона имеется два атома водорода, способных замещаться на металл. Известно, что присутствие в органическом соединении группы $>C=S$ (аналогично кетонной группе $>C=O$) увеличивает подвижность ближайшего водородного атома [50], т. е. увеличивает его кислотные свойства. Поэтому дитизон обнаруживает способность к таутомерии:

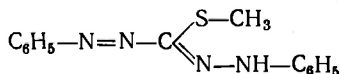


Имея в виду способность дитизона к таутомерному превращению, большое сродство металлов, которые образуют дитизонаты, к сере, аналогию между рядами дитизонатов и сульфидов, а также результаты изучения инфракрасных спектров [51], обычно считают [52—54], что связь между металлом и реактивом в дитизонатах осуществляется через серу. Поэтому структуру однозамещенных (кислых) дитизонатов, образующихся в кислых и щелочных растворах, можно представить следующим образом:



где $n=1-3$.

S-Метилдитизон [55, 56] (ω-метилмеркаптодифенилформазаз или метиловый тиозфир дитизона)



* Растворы дитизона в хлороформе и других органических растворителях обладают ясно выраженным дихроматизмом, т. е. темно-красная окраска в толстых слоях при разбавлении переходит в ярко-зеленую.

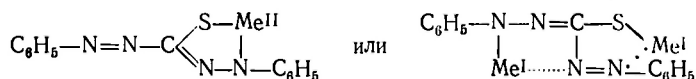
Условия экстракции и окраски дитизонатов некоторых металлов
(К — кислые дитизонаты, С — средние дитизонаты)

| Катион | Комп- лекс | Окраска в CCl_4 | $\lambda_{\text{макс. нм.}}$ в CCl_4 | pH экстракции | Примечание |
|---------------|---------------|---------------------------------------|--|---|--|
| Висмут | К С | Оранжево-желтая Оранжево-красная | 490 — | $>2,8 (\text{CCl}_4)$ Щелочная среда | Реагирует в присутствии KCN (рН 7—8). Образуется при недостатке I_2Dz |
| Железо (II) | К | Фиолетово-красная | — | $>7 (\text{CCl}_4)$ | Не стабилен |
| Золото | К | Желтая | — | Сернокислая среда | Повидимому, золото (III) восстанавливается до одновалентного. Бромид не мешает реакции: отличие от серебра |
| Индий | С | Красная | — | — | Нерастворим в CCl_4 |
| Кадмий | К | Красная | 510 520 | $6-7 (\text{CCl}_4)$ $8,3-9,6 (\text{CHCl}_3)$ >6 | Повидимому, золото (I) Цианид не мешает |
| Кобальт | К | Красно-фиолетовая | 542 | Оптимальное рН 8—9 (CCl_4) | Устойчив при встряхивании с 1 н. раствором NaOH с водой, насыщенной H_2S |
| Марганец (II) | С (?) К | Коричневая Коричнево-фиолетовая | — — | Сильно щелочная среда 11 | Устойчив к слабым растворам минеральных кислот Неустойчив Очень неустойчив |
| Медь (I) | К С | Коричневая Фиолетовая | — — | 1 Щелочная среда | Нерастворим в CCl_4 |
| Медь (II) | К С | Красно-фиолетовая Желто-коричневая | 510 — | 1,7 Щелочная среда | Может образоваться в слабощелочной среде; при избытке меди |

| | | | | | |
|---------------|-------|--|-----|---|---|
| Никель | К | Коричневая | 665 | > 7,9 | Комплекс в растворе CCl_4 трудно разлагается слабыми растворами. Эстракт имеет серый цвет. В воде зеленого цвета |
| Олово (II) | К | Красная | — | Оптимальное pH 8,4—9 (CCl_4) | Неустойчив вследствие окисления олова |
| Палладий (II) | К | Коричневая | 640 | В растворе минеральной кислоты | Устойчив в титрах 6 н. H_2SO_4 до 6 н. NaOH . Экстрагируется медленно |
| Платина (II) | С | Красно-фиолетовая | — | В растворе минеральной кислоты при избытке Pd^{2+} | Слабо растворим в CCl_4 |
| Полоний | К? | Слабо желтая | 490 | HCl (1:3; в присутствии SnCl_2) | Состав, по видимому, отвечает формуле $\text{PoO}(\text{HDz})_2$ |
| Ртуть (I) | К | Оранжевая | — | При pH 0—5 экстрагируется 1,1%-ным дигидроном в CHCl_3 на 95% | Слабо растворим в CCl_4 |
| Ртуть (II) | С | Пурпурно-красная | 485 | Разбавленная минеральная кислота | Может образоваться и в слабнокислой среде при избытке ионов ртути |
| Свинец | К | Оранжево-красная | 515 | Щелочная среда | Цинрид не мешает реакции |
| Серебро | С | Пурпурно-красная | 520 | Щелочная среда | Не растворим в CCl_4 , слабо растворим в CHCl_3 (раствор красного цвета) |
| Таллий (I) | К | Желтая | 462 | Оптимальное pH 8—11 (CCl_4) | Лучше экстрагируется раствором дигидроном в CHCl_3 |
| Таллий (III) | К (?) | Красно-фиолетовая | — | Разбавленная минеральная кислота | Таллий (III) окисляет дитазон. Экстракция идет только частично |
| Теллур (IV) | К | Красная | — | Щелочная среда | При $\text{pH} > 1$ экстракция ухудшается |
| Цинк | К (?) | Желто-оранжевая | 430 | 11—12 (CCl_4) | Тноульфат не мешает реакции |
| Сурьма (III) | К (?) | Пурпурно-красная | 538 | 3—4 | |
| | | Красно-коричневая (C_2H_6) | | ~0,1—1 М минеральная кислота | |
| | | | | 1,2 н. раствор HCl | |
| | | | | 6—8,3 | |

не растворяется в водных растворах аммиака или щелочей и не взаимодействует с катионами тяжелых металлов. Это также подтверждает связь металлов в дитизонатах через серу.

Дитизон иногда взаимодействует с образованием двузамещенных (средних) солей со ртутью, медью, серебром, платиной, палладием и золотом. Структуру двузамещенных дитизонатов можно представить следующим образом:



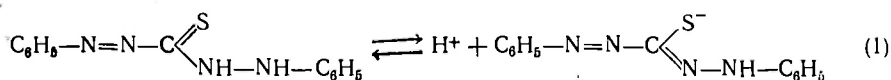
В анализе имеют значение только однозамещенные дитизонаты. Дитизонаты марганца и железа практического значения не имеют, так как они образуются в узких пределах в слабощелочных растворах, а в этих условиях марганец и железо окисляются кислородом воздуха до высших валентных форм, которые с дитизоном не реагируют. Все остальные кислые дитизонаты металлов имеют практическое значение для определения следов металлов в различных объектах. В табл. 14 представлены условия экстракции, окраска и максимумы поглощения дитизонатов некоторых металлов.

Растворы дитизона в органических растворителях характеризуются двумя максимумами в видимой области спектра. Так, раствор дитизона в четыреххлористом углероде имеет два максимума при 450 и 620 нм; молярные коэффициенты поглощения соответственно равны $2,0 \cdot 10^4$ и $3,28 \cdot 10^4$.

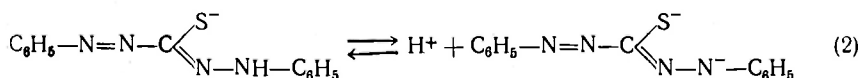
Дитизонаты металлов также имеют высокие молярные коэффициенты поглощения. Например, для дитизоната серебра $\epsilon_{462} = (3,0 \pm 0,5) \cdot 10^4$ [57], а для дитизоната висмута $\epsilon_{490} = 8,0 \cdot 10^4$ [58].

§ 8. Физико-химические основы применения дитизона в анализе

Дитизон представляет собою кислоту, которая в водном растворе диссоциирует по уравнению:



и далее



Для аналитических целей применяют раствор дитизона в органическом растворителе (CCl_4 , CHCl_3 и др.). Реакции же с катионами металлов происходят в водной фазе. Таким образом, над раствором дитизона в органическом растворителе находится водная фаза, в которую при взбалтывании частично переходит дитизон и диссоциирует по уравнению (I). Согласно уравнению (I) равновесие в водной фазе характеризуется константой (истинная константа диссоциации дитизона):

$$K_{\text{H}_2\text{Dz}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HDz}^-]}{[\text{H}_2\text{Dz}]} = \frac{[\text{H}^+]\text{C}_{\text{H.В.}}}{\text{C}_{\text{M.В.}}} \quad (3)$$

где $C_{и.в.}$ — концентрация анионов дитизона ($[HDz^-]$) в водной фазе; $C_{м.в.}$ — концентрация молекул дитизона ($[H_2Dz]$) в водной фазе.

Последняя связана с концентрацией дитизона в органическом растворителе согласно уравнению (4)



через величину константы распределения (K_p) дитизона между водой и органическим растворителем:

$$K_p = \frac{C_{м.в.}}{C_{м.о.}} \quad (5)$$

где $C_{м.о.}$ — концентрация молекул дитизона в слое органического растворителя.

Подставляя в уравнение (3) значение $C_{м.о.}$ из уравнения (5), находим:

$$K_{H_2Dz} K_p = [H^+] \frac{C_{и.в.}}{C_{м.о.}} = K'_{H_2Dz} \quad (6)$$

Величина K'_{H_2Dz} характеризует энергию химической связи в водном растворе между анионом HDz^- и водородным ионом, т. е. энергию образования молекул дитизона (H_2Dz), которые находятся в слое органического растворителя. Именно эта характеристика и необходима для рационального аналитического применения дитизона, так как она дает возможность рассчитать концентрацию ионов дитизона (образующих комплексы с металлами) при известной концентрации дитизона в органическом растворителе и известном значении рН водной фазы.

В случае применения четыреххлористого углерода эта величина оказалась [59] равной $2 \cdot 10^{-9}$. Для других растворителей она будет больше или меньше в зависимости, главным образом, от растворимости дитизона в органическом растворителе.

Дитизонаты металлов. Образование дитизонатных комплексов можно представить следующим образом. В водной фазе находится насыщенный раствор дитизона (H_2Dz), молекулы которого частично диссоциируют на ионы согласно уравнению (1). Образование простых (некомплексных) солей дитизона с аммиаком или щелочью, т. е. образование анионов HDz^- , в случае четыреххлористого углерода, идет при рН около 9. Однако при меньших значениях рН образуется некоторое количество анионов дитизона, которые дают с катионами тяжелых металлов соединения комплексного характера; последние при встряхивании с органическим растворителем переходят в слой органического растворителя.

Таким образом, в воде кроме равновесия (1) имеют место также следующие:



и



Обозначим* концентрацию комплекса MeHDz в воде через $C_{\text{к.в.}}$, а концентрацию комплекса в органическом растворителе через $C_{\text{к.о.}}$. Применяя указанные выше обозначения ($C_{\text{и.в.}}$ и $C_{\text{м.о.}}$), получим следующее. Из уравнения (7) очевидно:

$$\frac{[\text{Me}^+] C_{\text{и.в.}}}{C_{\text{к.в.}}} = K_{\text{MeHDz}} \quad (9)$$

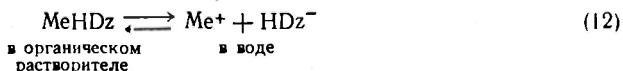
Распределение MeHDz между водой и слоем органического растворителя [уравнение (8)] характеризуется константой распределения (K_p):

$$\frac{C_{\text{к.в.}}}{C_{\text{к.о.}}} = K_p \quad (10)$$

Поэтому уравнение (9) можно представить следующим образом:

$$\frac{[\text{Me}^+] C_{\text{и.в.}}}{C_{\text{к.о.}}} = K_{\text{MeHDz}} K_p = K'_{\text{MeHDz}} \quad (11)$$

Эта константа (K'_{MeHDz}) характеризует равновесие:



т. е. энергию связи в водном растворе между катионом металла и анионом дитизона при образовании из них дитизонатного комплекса, растворенного в органическом растворителе. Эта характеристика наиболее важна для обсуждения практического применения дитизона в анализе.

Для экспериментального определения величины K'_{MeHDz} , а также для расчета условий определения металла с помощью дитизона пользуются зависимостями, которые выводятся из сопоставления уравнений (6) и (11):

$$\frac{[\text{Me}^+] C_{\text{м.о.}} K'_{\text{H}_2\text{Dz}}}{C_{\text{к.о.}} [\text{H}^+]} = K'_{\text{MeHDz}} \quad (13)$$

$$\frac{C_{\text{к.о.}}}{[\text{Me}^+]} = \frac{K'_{\text{H}_2\text{Dz}} C_{\text{м.о.}}}{K'_{\text{MeHDz}} [\text{H}^+]} \quad (14)$$

* Здесь и далее Me^+ означает ион одновалентного металла.

Уравнение (14) характеризует степень извлечения металла (в виде дитизонатного комплекса) из водной фазы в органический растворитель. Это извлечение может быть характеризовано величиной $C_{к.о.} : [Me^+]$, т. е. отношением извлеченной части металла к части, оставшейся в водной фазе. Таким образом, извлечение металла в виде дитизонатного комплекса тем полнее, чем меньше константа дитизонатного комплекса, чем больше концентрация дитизона и чем выше значение pH раствора.

В случае извлечения двухвалентного металла уравнение (13), очевидно, принимает вид:

$$\frac{[Me^{2+}] C_{к.о.}^2 (K'_{H_2Dz})^2}{[H^+]^2} = K'_{Me(HDz)_2} \quad (15)$$

и в случае извлечения трехвалентного металла:

$$\frac{[Me^{3+}] C_{к.о.}^3 (K'_{H_2Dz})^3}{[H^+]^3} = K'_{Me(HDz)_3} \quad (16)$$

Численное значение констант нестойкости дитизонатов некоторых металлов при использовании в качестве органического растворителя четыреххлористого углерода приведены в табл. 15.

Зная константы нестойкости дитизонатов металлов*, можно

Таблица 15

Кислотность раствора, при которой извлекается металл в виде дитизоната

| Дитизонат | Значение константы нестойкости дитизоната | Кислотность, при которой извлекается 1% металла в виде дитизоната (нормальность раствора кислоты) | Максимальная кислотность раствора, при которой извлекается 99% металла pH | Литература |
|-----------------------|---|---|---|------------|
| Hg (HDz) ₂ | $0,7 \cdot 10^{-44}$ | $7 \cdot 10^{10}$ | $7 \cdot 10^5$ н. | 60 |
| AgHDz | $2,3 \cdot 10^{-18}$ | 10^7 | 10 н. | 60 |
| Cu (HDz) ₂ | $1,1 \cdot 10^{-27}$ | $2 \cdot 10^2$ | 1,7 | 60 |
| Bi (HDz) ₃ | $1,1 \cdot 10^{-37}$ | 10 | 2,9 | 60 |
| Zn (HDz) ₂ | $0,8 \cdot 10^{-20}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | 5,65 | 54 |
| Cd (HDz) ₂ | $2,9 \cdot 10^{-20}$ | $7 \cdot 10^{-3}$ | 5,70 | 54 |
| In (HDz) ₃ | $1,16 \cdot 10^{-31}$ | 10^{-1} | 6,5 | 61 |
| Pb (HDz) ₂ | $2,2 \cdot 10^{-19}$ | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | 6,9 | 54 |
| Co (HDz) ₂ | $5 \cdot 10^{-18}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | 7,6 | 60 |
| Ni (HDz) ₂ | $1,7 \cdot 10^{-17}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 7,8 | 60 |
| Sn (HDz) ₂ | $4,5 \cdot 10^{-18}$ | $3,3 \cdot 10^{-3}$ | 8,4 | 60 |
| TiHDz | $4,35 \cdot 10^{-6}$ | pH 5,4 | 11,3 | 61 |

Примечание. Разумеется, рассчитанные концентрации кислот не всегда достижимы реально. Так, для серебра и ртути величины кислотности порядка 10^{10} или даже 10^2 н. недостижимы. Рассчитанные величины указывают лишь, что при любой реально достижимой кислотности извлечение будет количественным. Кроме того, расчет не принимает во внимание возможности совместного действия, например, H^+ и Cl^- -ионов и др.

* Константой нестойкости дитизоната металла будем называть произведение истинной константы нестойкости дитизоната на коэффициент распределения, а константой диссоциации дитизона как кислоты соответственно — произведение истинной константы диссоциации на коэффициент распределения.

рассчитать необходимое значение рН водной фазы и концентрации избытка дитизона для практически полного извлечения металла в виде дитизоната.

Можно допустить, что условия, при которых извлечение металла в виде дитизоната составляет 99%, являются в большинстве случаев удовлетворительными для фотометрического определения металла. Отсюда можно рассчитать необходимую кислотность водного раствора.

Например, для облегчения расчетов можно принять, что первоначальная концентрация металла, в данном случае серебра, в водной фазе равна 10^{-4} моль/л, объем водной фазы — 50 мл; экстракцию проводят эквивалентным количеством дитизона; объем четыреххлористого углерода — 20 мл. $K_{\text{AgHDz}} = 2,3 \cdot 10^{-18}$ (см. табл. 15).

Согласно уравнению (13), имеем:

$$K'_{\text{AgHDz}} = \frac{[\text{Me}^+] C_{\text{м.о.}} K'_{\text{H}_2\text{Dz}}}{C_{\text{к.о.}} [\text{H}^+]}$$

В соответствии с названными условиями в момент равновесия $[\text{Me}^+] = [\text{Ag}^+] = \frac{1}{100} \cdot 10^{-4} = 10^{-6}$ моль/л. При этом 99% ионов серебра образуют дитизонат серебра, который растворится в четыреххлористом углероде. Таким образом

$$C_{\text{к.о.}} = \frac{99 \cdot 10^{-4} \cdot 50}{100 \cdot 20} \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Одновременно понизится концентрация свободного дитизона в четыреххлористом углероде на $2,5 \cdot 10^{-4}$, т. е. концентрация его станет равной $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л — $C_{\text{м.о.}}$. Подставляя все эти значения в уравнение (13), находим:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{Me}^+] C_{\text{м.о.}} K'_{\text{H}_2\text{Dz}}}{C_{\text{к.о.}} K'_{\text{AgHDz}}} = \frac{10^{-6} \cdot 2,5 \cdot 10^{-8} \cdot 2 \cdot 10^{-9}}{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 2,3 \cdot 10^{-18}} \approx 10 \text{ г-ион/л}$$

Если концентрация водородных ионов равна 10 г-ион/л (10 н. раствор кислоты), то тогда еще наблюдается практически полное извлечение ионов серебра. Действительно, дитизонат серебра не разрушается 10 н. серной кислотой.

Для более полного извлечения металла следует проводить экстрагирование несколько раз все новыми порциями раствора дитизоната, что ясно из уравнений (13), (15) и (16).

Необходимо отметить, что на практике регулировать кислотность раствора весьма трудно. Это обусловлено тем, что концентрация металлов при определении колеблется в широких пределах, и на процесс извлечения накладывается влияние значительной концентрации посторонних металлов. Поэтому при анализе очень важно знать, какие максимальные количества посторонних металлов могут присутствовать при определении того или другого металла. Эти данные можно рассчитать на основании уравнений (13), (15) и (16) и данных табл. 15.

Так, если мы сохраним концентрационные условия для определяемого металла, принятые в предыдущем примере, и учитывая то обстоятельство, что

при работе с дитизоном более чем 10 н. кислоту брать неудобно*, то из данных табл. 15 следует, что раздельно определить, например, ртуть и серебро дитизоном на основании изменения кислотности раствора не представляется возможным.

Рассчитаем, какие количества других металлов не мешают титрованию ртути дитизоном в 10 н. серной кислоте, т. е., другими словами, какова может быть концентрация посторонних катионов, чтобы в неводном растворе концентрация их дитизонатов не превышала 10^{-6} моль/л (1% от определяемого металла).

В случае дитизоната меди из уравнения (15) находим:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K'_{\text{Cu}(\text{HDz})_2} C_{\text{к.о.}} [\text{H}^+]^2}{C_{\text{м.о.}}^2 [K'_{\text{H}_2\text{Dz}}]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-6} \cdot 10^2}{(2 \cdot 10^{-4})^2 (2 \cdot 10^{-8})^2} = 10^{-6} \text{ моль/л}$$

т. е. ртуть (а также серебро) можно удовлетворительно определить титрованием дитизоном ($C_{\text{м.о.}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) только в присутствии 10^{-6} моль/л раствора соли меди.

Аналогично рассчитанные данные для других посторонних ионов представлены в табл. 16.

Таблица 16

Допустимые концентрации посторонних ионов при определении металлов в виде дитизонатов

| Определяемый металл | Определение возможно в присутствии катионов, $g\text{-моль/л}$ | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | Ti^+ | Sn^{2+} | Ni^{2+} | Co^{2+} | Pb^{2+} | In^{3+} | Cd^{2+} | Zn^{2+} | Bi^{3+} | Cu^{2+} |
| $\text{Hg}^{2+} + \text{Ag}^+$ | 10^3 | $3 \cdot 10^5$ | 10^4 | $3 \cdot 10^3$ | 10^3 | $5 \cdot 10^2$ | 20 | 5 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 10^{-6} |
| Cu^{2+} | 5,5 | 4,4 | 10^{-2} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-8} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-10} | — |
| Bi^{3+} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-4} | 10^{-6} | 10^{-8} | 10^{-7} | 10^{-7} | — | — |
| Zn^{2+} | 10^{-5} | 10^{-7} | 10^{-9} | 10^{-9} | 10^{-11} | 10^{-11} | 10^{-12} | — | — | — |
| Cd^{2+} | 10^{-5} | 10^{-7} | 10^{-9} | 10^{-10} | 10^{-11} | 10^{-11} | — | — | — | — |
| In^{3+} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-12} | 10^{-12} | 10^{-12} | — | — | — | — | — |
| Pb^{2+} | 10^{-7} | 10^{-9} | 10^{-12} | 10^{-12} | — | — | — | — | — | — |
| Co^{2+} | 10^{-7} | 10^{-10} | 10^{-12} | — | — | — | — | — | — | — |
| Ni^{2+} | 10^{-7} | 10^{-7} | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Sn^{2+} | 10^{-8} | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

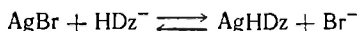
Как следует из этой таблицы, ртуть и серебро при соответствующей концентрации водородных ионов можно определить прямым титрованием дитизоном в присутствии больших количеств таллия, олова, никеля, кобальта, свинца, индия, кадмия, цинка, а также в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л висмута и 10^{-6} моль/л меди. Определению ртути и серебра в сильной мере мешают золото, палладий, платина (II), константы нестойкости дитизонатов кото-

* Это неудобство заключается в том, что органический растворитель (CCl_4 , CHCl_3 и др.) плохо отделяется от слоя концентрированной кислоты, так как плотность ее довольно высока. С другой стороны, в концентрированной серной кислоте дитизон играет роль основания.

рых очень малы и пока не установлены. Из данных табл. 16 видно, что медь можно определить прямым титрованием дитизоном в присутствии больших количеств таллия (I), олова, никеля, кобальта и свинца. Что касается прямого раздельного определения других катионов в их смеси, то оно в значительной мере затруднено. В таких случаях нередко прибегают к повторному дробному извлечению, т. е. сначала извлекают при определенном значении pH раствора по возможности полно один катион с примесью постороннего иона, а затем неводный раствор обрабатывается буферным раствором с таким же значением pH и таким образом уменьшают концентрацию постороннего дитизоната металла в неводной фазе.

Пользуясь величинами констант нестойкости дитизонатов металлов, можно рассчитать условия экстракции металлов в присутствии осадителей или комплексообразователей, которые можно использовать для связывания посторонних ионов.

Например, в табл. 16 показано, что серебро практически полностью экстрагируется в виде дитизонатного комплекса в присутствии 10 н. серной кислоты. Рассчитаем, при каком значении pH раствора можно практически полностью (т. е. 99%) экстрагировать серебро в виде дитизоната в присутствии 1 М раствора бромида калия. При этом в растворе произойдет реакция:



откуда

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{AgHDz}][\text{Br}^-]}{[\text{HDz}^-]} \quad (17)$$

Из уравнения (13) находим значение $[\text{AgHDz}]$ и, подставляя в уравнение (17), получим:

$$K_{\text{равн}} = \frac{P_{\text{AgBr}}}{K'_{\text{AgHDz}}} = \frac{[\text{AgHDz}][\text{Br}^-][\text{H}^+]}{K'_{\text{H}_2\text{Dz}}[\text{H}_2\text{Dz}]} \quad (18)$$

Решая это уравнение относительно $[\text{H}^+]$, находим:

$$[\text{H}^+] = \frac{P_{\text{AgBr}} K'_{\text{H}_2\text{Dz}} [\text{H}_2\text{Dz}]}{K'_{\text{AgHDz}} [\text{AgHDz}][\text{Br}^-]} \quad (19)$$

Подставляя в уравнение (19) численные значения, согласно нашим условиям, получаем:

$$[\text{H}^+] = \frac{3,3 \cdot 10^{-13} \cdot 2 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-4}}{2,3 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л}$$

т. е. в этом случае серебро можно экстрагировать 10^{-4} М раствором дитизона только при pH раствора водной фазы, равном 3,54, в то время как в отсутствие осадителя серебро экстрагируется практически полностью даже в присутствии 10 н. серной кислоты.

Можно рассчитать также, при какой кислотности в этом случае образуется только 1% дитизоната серебра, т. е. при какой минимальной кислотности серебро не будет мешать определению золота в присутствии 1 М раствора бромида

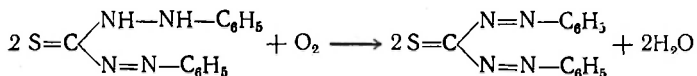
алия. Подставляя соответствующие численные значения в уравнение (12), находим:

$$[H^+] = \frac{PP_{AgBr} K'_{H_2Dz} [H_2Dz]}{K_{AgHDz} [AgHDz] [Br^-]} = \frac{3,3 \cdot 10^{-13} \cdot 2 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 3 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-6} \cdot 1} = 2,87 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л}$$

т. е. при pH раствора, равном 1,54, можно титровать дитизонат золота, а серебро, в примерно равных количествах, мешать не будет.

§ 9. Методика работы с дитизоном

Приготовление раствора дитизона. Водные растворы натриевой или аммонийной соли дитизона окрашены в желтый цвет с красноватым оттенком. Дитизон с заметной скоростью окисляется кислородом воздуха или другими слабыми окислителями (Fe^{3+} и т. п.) с образованием дифенилтиокарбодиазона:



Продукт окисления дитизона является постоянной примесью в торговом препарате и окрашивает неводный раствор в желтый цвет, чем мешает фотометрическому определению металлов. При действии сильных окислителей дитизон окисляется необратимо.

Многие производные дитизона более устойчивы на воздухе.

На рис. 101 представлены спектры поглощения растворов дитизона, дифенилтиокарбодиазона и дитизоната серебра в четыреххлористом углероде. Дифенилтиокарбодиазон мешает определению металлов в виде дитизонатов.

Кроме дифенилтиокарбодиазона препараты дитизона содержат также примеси дитизонатов металлов. Иногда наблюдается образование дитизонатов цинка и свинца в процессе хранения растворов в склянках, стекло которых содержит тяжелые металлы.

Испытание дитизона на чистоту легко провести следующим образом. Растворяют до 1 мг дитизона в 2—3 мл четыреххлористого углерода и раствор в пробирке обрабатывают 1—2%-ным раствором аммиака*. Если дитизон не содержит примесей, то он

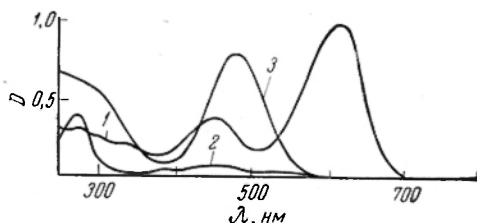


Рис. 101. Спектры поглощения растворов дитизона (1), дифенилтиокарбодиазона (2) и дитизоната серебра (3) в четыреххлористом углероде.

* Вследствие высокой чувствительности реакции с дитизоном при работе применяют дважды перегнанную или пропущенную через катионит воду, а все реактивы очищают дитизоном. Аммиак очищают подобно соляной кислоте (см. стр. 231).

полностью переходит в водную фазу и слой четыреххлористого углерода обесцвечивается. В случае же наличия примесей в дитизоне слой четыреххлористого углерода остается окрашенным в желтый или в красно-бурый цвет.

Для очистки дитизона готовят насыщенный его раствор в четыреххлористом углероде или хлороформе и фильтруют через сухой бумажный фильтр. Отфильтрованный раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 1—2%-ный раствор аммиака и взбалтывают*.

Отделяют слой органического растворителя и к водному раствору прибавляют 2 раза по 5 мл растворителя, каждый раз встряхивают и отделяют органический слой. Затем к водному раствору прибавляют 5%-ный раствор серной кислоты до кислой реакции и некоторый избыток кислоты. При этом дитизон выделяется в виде фиолетово-черных хлопьев, которые растворяют в органическом растворителе. Этот раствор после разбавления до некоторой концентрации применяют для определения тяжелых металлов. Можно также выделить дитизон в свободном состоянии.

В тех случаях, когда дитизоном пользуются часто, лучше приготовить более концентрированный запасной раствор его.

Раствор препарата следует хранить в склянке из темного стекла. Очень часто для предохранения раствора дитизона от разложения его сохраняют под слоем водного раствора сернистой кислоты, солянокислого гидроксилamina или просто под слоем серной или соляной кислоты. Раствор дитизона в органическом растворителе интенсивно окрашен; поэтому чувствительность реакций с дитизоном уменьшается, если применяют концентрированный раствор препарата.

Запасной раствор дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде обычно готовят 10^{-3} М, что соответствует 25,6 мг дитизона в 100 мл растворителя. Перед применением запасной раствор разбавляют в 10 или в 100 раз в зависимости от концентрации определяемого металла. Концентрацию раствора дитизона для экстрактивного титрования металлов устанавливают титрованием (стандартного) раствора нитрата серебра.

Методика фотометрического определения. Применяют несколько различных приемов работы: а) определение по смешанной окраске дитизоната металла и избытка дитизона; б) определение интенсивности окраски раствора дитизоната металла после отделения избытка дитизона; в) определение избытка дитизона после отделения его от дитизоната металла; г) экстрактивное титрование.

Определение тяжелых металлов по смешанной окраске. Исследуемый раствор помещают в делительную во-

* Необходимо иметь в виду, что в щелочной среде дитизон, как и многие другие органические вещества, быстрее окисляется кислородом воздуха. Поэтому описанную операцию очистки следует делать достаточно быстро.

ронку и из бюретки прибавляют небольшими порциями (1,0—0,5 мл) раствор дитизона. После прибавления каждой порции закрывают воронку пробкой и содержимое воронки взбалтывают. При этом зеленая окраска дитизона переходит в желтую или красную окраску дитизоната тяжелого металла. Неводному раствору дают отстояться, открывают пробку и сливают неводный раствор через нижнее отверстие воронки. Операцию повторяют до тех пор, пока раствор дитизона при энергичном взбалтывании не остается зеленым. Все экстракты сливают в один цилиндр и перемешивают. В другой такой же цилиндр (цилиндр сравнения) помещают равное количество дитизона в органическом растворителе, создают те же условия кислотности и титруют стандартным раствором определяемого металла. Титруют до тех пор, пока окраска неводного раствора в цилиндре сравнения не будет такая же, как и испытуемого раствора. По количеству израсходованного стандартного раствора находят содержание тяжелого металла в испытуемом образце.

Изменение интенсивности окраски можно также проводить на фотоколориметре или спектрофотометре. При этом выбирают соответствующие светофильтры или устанавливают необходимую длину волн.

Фотоколориметрическое определение тяжелых металлов по смешанной окраске можно проводить не только с помощью дитизона, а также с помощью дитизоната. При этом пользуются дитизонатом металла, который менее устойчив по сравнению с устойчивостью дитизоната определяемого металла. Так, при определении серебра иногда пользуются дитизонатом меди. При этом красный дитизонат меди переходит в желтый дитизонат серебра. Этим методом иногда пользуются при определении серебра в присутствии меди.

Необходимо иметь в виду, что скорость экстракции различных металлов различна. В щелочной среде скорость экстракции металлов значительно выше. В кислых же растворах скорость экстракции снижается. Во всех случаях быстрее экстрагируются металлы, которые образуют более прочные комплексы.

Экстракция раствором дитизона в четыреххлористом углероде проходит быстрее, чем в случае применения хлороформного раствора. Чем выше концентрация дитизона, тем полнее и быстрее экстракция металла.

Особое внимание необходимо обратить на очистку растворителей. Иногда в четыреххлористом углероде присутствуют вещества, которые препятствуют экстракции меди и других металлов. Эти вещества, по-видимому, содержат сульфгидрильные группы, которые и связывают металл-ионы. Такой растворитель необходимо перед перегонкой обработать хлором или бромом, после чего удалить избыток окислителя и очистить растворитель.

Иногда для ускорения извлечения тяжелого металла применяют аммиачный водный раствор дитизона [62], что аналогично уве-

личению рН раствора. Однако применение аммиачного раствора мало удобно, так как в щелочных растворах дитизон довольно быстро меняет титр, т. е. дитизон легко окисляется кислородом воздуха. Поэтому применение аммиачного или щелочного раствора дитизона не рекомендуется, а вместо этого лучше повысить рН раствора, если это допустимо в связи с условиями определения ионов.

Определение интенсивности поглощения по окраске дитизоната металла. Техника работы в данном случае заключается в следующем. Подготовленный для фотометрического определения испытуемый раствор помещают в делительную воронку и прибавляют раствор дитизона, как и в первом случае. Неводные растворы (экстракты) сливают не в цилиндр, а в другую делительную воронку. Полученный неводный раствор дитизоната металла и дитизона обрабатывают несколько раз разбавленным раствором аммиака или буферным раствором с $\text{pH} \gg 9$. При этом свободный дитизон полностью переходит в водную фазу, а в неводной фазе остается дитизонат металла.

Этот метод наиболее удобен, так как интенсивность окраски раствора, содержащего одно вещество, измерять более удобно, чем раствор, содержащий два окрашенных вещества. Однако применения такого варианта не всегда возможно. Этот вариант измерения интенсивности окраски не может быть применен для дитизонатов ртути, золота, платины, палладия, серебра и меди, которые в щелочной среде образуют средние (двузамещенные) дитизонаты; последние, как известно, плохо растворимы в воде и органических растворителях, и поэтому в анализе мало применяются. При обработке аммиаком или щелочным буферным раствором дитизоната никеля последний разрушается с образованием, по-видимому, сульфида никеля в виде коллоидного раствора. Поэтому определение никеля по этому варианту может привести к большим ошибкам.

Дитизонаты цинка, свинца, олова и висмута при обработке избытком аммиака или щелочей разрушаются, и после обработки металлы обнаруживаются в водной фазе. Таким образом, при определении цинка, свинца, олова и висмута этим методом нужно быть очень осторожным и не применять аммиака высокой концентрации или буферных растворов с очень высоким значением рН.

При рассмотрении методов определения отдельных ионов этот вопрос будет исследован более подробно.

Определение интенсивности поглощения по окраске дитизона. В этом случае экстрагируют избыток дитизона слабым раствором аммиака или буферным раствором, а затем водную фазу подкисляют серной кислотой и реэкстрагируют дитизон органическим растворителем. Неводный раствор дитизона разбавляют до определенного объема и измеряют оптическую плотность. Этот метод имеет ограниченное применение.

Экстрактивное титрование. При объемном методе определения тяжелых металлов испытуемый раствор помещают в делительную воронку, создают необходимую кислотность водного раствора и титруют малыми порциями (1—2 мл) титрованного раствора дитизона в CCl_4 или CHCl_3 , отделяя каждый раз органический слой до прекращения перехода зеленой окраски дитизона в окраску дитизоната металла. Если титруют не дитизоном, а дитизонатом другого металла, то титрование продолжают до прекращения изменения цвета дитизоната металла, который применяется в качестве рабочего раствора. В конце титрования дитизон прибавляют меньшими порциями (0,3—0,5 мл), так как точность определения в этом случае зависит от прибавленного избытка дитизона. После каждого отделения органического слоя с дитизонатом металла титруемый раствор промывают 0,2—0,5 мл соответствующего растворителя, для извлечения мелких капель предыдущего экстракта дитизоната металла. Определение этим методом необходимо проводить не менее двух раз: первое предварительное титрование и второе более точное. При большом навыке бывает достаточно одного титрования.

Одно определение методом экстрактивного титрования обычно требует 20—25 мин, что является недостатком метода. Кроме того, недостатком метода является также большая ошибка определения, которая главным образом зависит от избытка прибавляемого рабочего раствора.

Создание специфических условий при использовании дитизона. Как выше было указано, дитизон реагирует со многими катионами тяжелых металлов. Таким образом, реакции на катионы тяжелых металлов с дитизоном являются мало специфичными. Однако детальное изучение свойств дитизонатов металлов показывает, что химик имеет много возможностей увеличить специфичность реакции на тот или другой катион с дитизоном. Эти пути в основном можно свести к следующему:

Таблица 17

Маскирование металлов при экстракции дитизоном

(М — маскируется, С — слабо маскируется, «—» — не реагирует с дитизоном при данных условиях)

| pH | Маскирующие вещества | Маскируемые катионы | | | | | | | | | | | | |
|-----|--|---------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | | Ag ⁺ | Hg ¹⁺ | Pd ²⁺ | Au ³⁺ | Cu ²⁺ | Bi ³⁺ | In ³⁺ | Zn ²⁺ | Cd ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Pb ²⁺ | Tl ⁺ |
| <1 | Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ | M | C | | | | | — | — | — | — | — | — | — |
| <1 | I ⁻ | M | M | | | | | — | — | — | — | — | — | — |
| 2—5 | CN ⁻ + SCN ⁻ | M | C | M | M | | | — | — | — | — | — | — | — |
| 2—5 | S ₂ O ₃ ²⁻ | M | M | | | M | M | | | C | C | C | M | — |
| 2—5 | CN ⁻ | M | C | C | M | M | M | | | M | M | M | M | — |
| >9 | CN ⁻ | M | M | M | M | M | M | — | M | M | M | M | M | M |
| >6 | Комплексон III | | | | | M | M | M | M | M | M | M | M | M |

а) изменение рН водной фазы; б) применение комплексообразователей для удержания в растворе мешающих ионов. Некоторые примеры маскирования посторонних ионов приведены в табл. 17; в) изменение валентности мешающих ионов [63]; г) осаждение мешающих ионов в виде малорастворимых соединений.

§ 10. Другие реактивы, содержащие тионную и тиольную группы

Аналоги дитизона [64]. Дитизон сравнительно легко окисляется кислородом воздуха и другими окислителями. Это в значительной степени ухудшает его качества как аналитического реактива. В настоящее время синтезировано очень много аналогов дитизона, но химико-аналитические свойства и применение их в анализе изучены недостаточно. Однако на основании уже имеющихся данных можно отметить, что многие аналоги дитизона более устойчивы к окислителям и поэтому применение их в анализе имеет преимущества. Так, для определения следов ртути хорошие результаты были получены с *о*-пропоксидифенил-тиокарбазоном. Этот реактив почти не окисляется на воздухе; поэтому результат холодного опыта невелик, что в свою очередь существенно увеличивает чувствительность [65] определения.

Длины волн максимумов поглощения комплексов металлов с аналогами дитизона существенно не отличаются от таковых для дитизонатов (табл. 18). В некоторых случаях аналоги дитизона образуют более прочные и более интенсивно окрашенные комплексы с металлами (табл. 19).

Таблица 18

Длины волн максимумов поглощения комплексов металлов с некоторыми аналогами дитизона, нм

| Реактив | Комплексообразующие ионы | | | | | | | Литература |
|-------------------------------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------|
| | Ag ⁺ | Hg ²⁺ | Bi ³⁺ | Cd ²⁺ | Pb ²⁺ | Zn ²⁺ | Cu ²⁺ | |
| Дитизон | 462 | 485 | 490 | 520 | 520 | 538 | 550 | 49 |
| Ди-(<i>п</i> -толил)-тиокарбазон | — | 525 | 535 | — | 552 | 568 | 570 | 66 |
| Ди-(<i>о</i> -толил)-тиокарбазон | — | 512 | — | — | 555 | 560 | 560 | 66 |
| Ди-(β-нафтил)-тиокарбазон | 474 | 500 | — | 530 | 530 | 546 | 554 | 67, 68 |
| Ди-(α-нафтил)-тиокарбазон | 460 | 465 | — | — | 520 | 535 | — | 69 |
| Ди-(<i>о</i> -бифенил)-тиокарбазон | 456 | 486 | 476 | 515 | 500 | 525 | 538 | 68 |

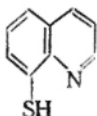
Таблица 19

Молярные коэффициенты поглощения комплексов металлов с некоторыми аналогами дитизона при λ_{макс}; ε = x · 10³

| Реактив | Комплексообразующие ионы | | | | | Литература |
|---|--------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------|
| | Hg ²⁺ | Cu ²⁺ | Zn ²⁺ | Cd ²⁺ | Pb ²⁺ | |
| Дитизон | 71,2 | 45,2 | 92,0 | 88,0 | 68,8 | 49 |
| Ди-(<i>п</i> -толил)-тиокарбазон | 80,3 | — | 98,4 | 99,3 | 69,7 | 67 |
| Ди-(<i>о</i> -толил)-тиокарбазон | 50,7 | — | — | — | — | 68 |
| Ди-(β-нафтил)-тиокарбазон | 140,0 | — | 170,0 | 150,0 | — | 70 |
| Ди-(α-нафтил)-тиокарбазон | 51,5 | — | — | — | — | 66 |
| Ди-(<i>о</i> -бифенил)-тиокарбазон | 48,6 | 66,3 | — | 75,0 | — | 71 |

Техника фотометрического анализа с применением аналогов дитизона не отличается от техники работы с дитизоном.

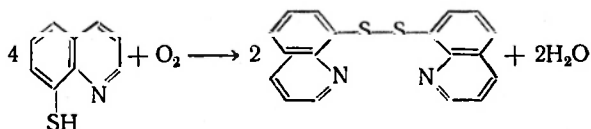
8-Меркаптохиолин. Аналог 8-оксихиолина—8-меркаптохиолин (тиооксин):



впервые был получен Эдингером [72] в 1908 г. Ю. А. Банковский разработал синтез натриевой соли меркаптохиолина [73] и изучил реакции между 8-меркаптохиолином и ионами многих металлов [74]. Шевчук улучшил синтез натриевой соли тиюксина [75].

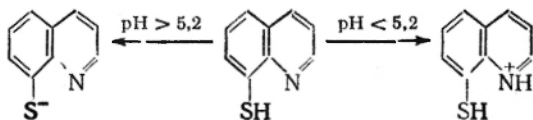
8-Меркаптохиолин кристаллизуется с 2 молекулами воды $C_9H_6NSH \cdot 2H_2O$ и представляет собою бархатистые кристаллы вишнево-красного цвета. Безводный тиюксин — жидкость сине-фиолетового цвета. В качестве реактива обычно пользуются хорошо растворимой в воде калиевой солью, представляющей собой лимонно-желтые кристаллы со слабым запахом меркаптана.

В твердом состоянии калиевая соль хорошо сохраняется. Водные растворы калиевой соли быстро мутнеют вследствие образования дисульфида тиюксина:



Кислые растворы тиюксината калия сохраняются довольно продолжительное время. При нейтрализации водного раствора калиевой соли соляной кислотой выпадают красные кристаллы дигидрата, которые растворяются в избытке соляной кислоты с образованием желтого раствора. Солянокислая соль в твердом состоянии представляет собою лимонно-желтые кристаллы, легко разлагающиеся водю с образованием красного дигидрата тиюксина.

Константа кислотной диссоциации тиюксина [76] $K_s = (3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$, а константа диссоциации его как основания $K_b = (9,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$. Изoeлектрическая точка тиюксина находится при $pH = \frac{8,48 + 2,02}{2} = 5,25$. Таким образом, в зависимости от pH, в водных растворах тиюксин существует в следующих равновесных формах [77]:



Тиюксин образует комплексы с металлами при большей кислотности, чем 8-оксихиолин.

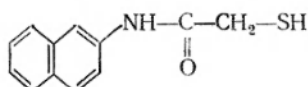
Комплексы металлов с тиюксином и его производными малорастворимы в воде, но многие из них хорошо растворимы в органических растворителях. Эти растворы окрашены в более глубокие цвета по сравнению с 8-оксихиолинатами, что дало возможность разработать целый ряд фотометрических методов определения различных ионов [74, 78—82].

Условия экстракции 8-меркаптохинолинов некоторых металлов

| Элемент | Состав комплексов | Окраска экстракта | Границы кислотности экстракции металлов |
|---------|--|-------------------|---|
| Cu | $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2$ | Желтая | 6н. HCl — pH 11 |
| Zn | $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2$ | Желтая | pH 0—11 |
| TlI | $\text{TlC}_9\text{H}_6\text{NS}$ | Желтая | pH 6—11 |
| Pb | $\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2$ | Желтая | pH 2,5—11 |
| V | $\text{V}_2\text{O}_5(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_4$ | Зеленая | pH 2,5—11 |
| Bi | $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$ | Желтая | pH 1,5—11 |
| Sb | $\text{Sb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Желтая | pH 0,8—11 |
| Mo | $\text{MoO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_4$ | Фиолетовая | 5,5 н. HCl — pH 11 |
| Mn | $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2$ | Бурая | pH 5,8—11 |
| FeII | $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Красно-бурая | pH 1,0—11 |
| Ni | $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Красно-розовая | pH 1,0—11 |
| Co | $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_6\text{NSH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Бурая | pH 1,0—11 |
| Pd | $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Розовая | 8,5 н. HCl — pH 11 |

В табл. 20 приведены условия экстракции 8-меркаптохинолинов основными растворителями:

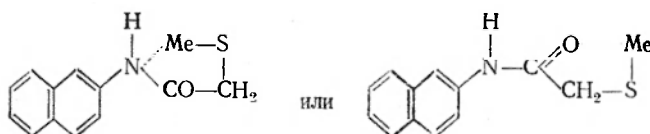
β -Нафтиламид тиогликолевой кислоты (тионалид)



Тионалид представляет собой слегка желтоватые, почти белые кристаллы или порошок. Реактив нерастворим в воде, хорошо растворяется в водных растворах щелочей, этиловом спирте, диэтиловом эфире и других органических растворителях.

Константа кислотной диссоциации тионалида [83] равна $6,2 \cdot 10^{-9}$.

Тионалид образует комплексы с металлами сероводородной группы. Строение этих комплексов выражают формулами:

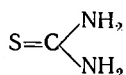


Окраска комплексов в большинстве случаев белая или желтая.

Тионалид применяется главным образом для весового и объемного определения тяжелых металлов. Кроме того, он находит применение для нефелометрического, а также для фотометрического косвенного определения тяжелых металлов. С этой целью используют его восстановительные свойства. Таким образом, определив количество тионалида, связанного с металлом, например по реакции восстановления желтой гетерополикислоты до синей, находят содержание металла.

Тионалины некоторых металлов (висмута, сурьмы и мышьяка) экстрагируются хлороформом.

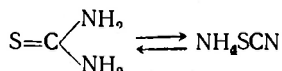
Тиомочевина (тиокарбамид)



представляет собою белые, хорошо растворимые в воде кристаллы. В этиловом спирте растворяется при нагревании и очень плохо растворима в диэтиловом эфире.

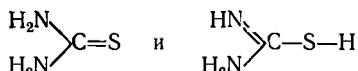
Растворы тиомочевины имеют нейтральную реакцию, устойчивость растворов тиомочевины во времени зависит от ее чистоты. Реактив высокой чистоты сохраняется очень долго. Частично разложенный реактив в растворе разлагается быстрее.

Расплавленная тиомочевина изомеризуется в роданид аммония:

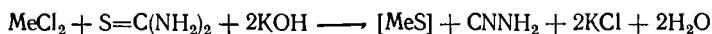


Тиомочевина взаимодействует со многими тяжелыми металлами с образованием комплексных соединений [84—87]. Еще в 1881 г. было замечено [86], что прочные соединения с тиомочевинной образуют главным образом те металлы, сульфиды которых малорастворимы в воде. Изучая образование комплексных соединений металлов с тиомочевинной, мочевиной и гуанидином, Н. С. Курнаков [87] показал, что только тиомочевина образует прочные комплексные соединения с тяжелыми металлами.

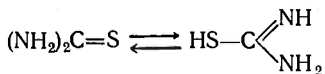
Изучению структуры тиомочевины и ее комплексов посвящено много работ. Так, изучение строения тиомочевины по спектрам комбинационного рассеяния света показывает [88], что молекулы тиомочевины находятся в следующих состояниях:



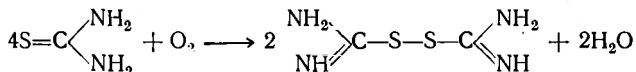
Тиомочевина связывается с металлом за счет свободной пары электронов серы, несмотря на то, что азот амидных групп тоже имеет неподеленные пары электронов [89]. Тиомочевинные комплексы тяжелых металлов в слабощелочных растворах постепенно разлагаются с образованием сульфидов. Это обусловлено связью $\text{Me}:\text{S}$, которая переходит в ионную связь при образовании сульфида:



Существование тиомочевины в виде двух таутомерных форм



подтверждается реакцией ее окисления с образованием дисульфида:



Константы нестойкости тиомочевинных комплексов некоторых металлов представлены в табл. 21.

Применение тиомочевины в анализе. Тиомочевина применяется в анализе в следующих случаях: а) для получения комплексного соединения с целью его дальнейшего определения; б) для связывания мешающих ионов; в) в качестве восстановителя.

Константы нестойкости тиомочевинных комплексов

ТМ обозначает $S = C \begin{matrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$; методы определения констант: (а) потенциометрический; (б) полярографический; (в) спектрофотометрический

| Состав комплекса | Выражение константы нестойкости | Величина константы | Литература: |
|-------------------|---|--------------------------------|-------------|
| $[Hg(TM)_4]^{2+}$ | $\frac{[Hg^{2+}][TM]^4}{[HgTM_4^{2+}]}$ | $10 \cdot 10^{-28}$ (а) | 90 |
| $[Cu(TM)_4]^+$ | $\frac{[Cu^+][TM]^4}{[CuTM_4^+]}$ | $4,1 \cdot 10^{-16}$ (а) | 91 |
| $[Cu(TM)_3]^+$ | $\frac{[Cu^+][TM]^3}{[CuTM_3^+]}$ | $1,5 \cdot 10^{-13}$ (а) | 90 |
| $[AgTM_3]^+$ | $\frac{[Ag^+][TM]^3}{[AgTM_3^+]}$ | $1,39 \cdot 10^{-14}$ (а) | 92 |
| $[Ag(TM)_3]^+$ | » | $7 \cdot 10^{-14}$ (а) | 90 |
| $[Ag(TM)_3]^+$ | » | $(5,2-7,5) \cdot 10^{-10}$ (а) | 93 |
| $[Bi(TM)_6]^{3+}$ | $\frac{[Bi^{3+}][TM]^6}{[BiTM_6^{3+}]}$ | $1,1 \cdot 10^{-12}$ (б) | 94 |
| $[Bi(TM)_9]^{3+}$ | $\frac{[BiTM_9^{3+}][TM]}{[BiTM_8^{3+}]}$ | $6,7 \cdot 10^{-3}$ (в) | 95 |
| $[Cd(TM)_3]^{2+}$ | $\frac{[Cd^{2+}][TM]^3}{[CdTM_3^{2+}]}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ (б) | 96 |
| $[Pb(TM)_8]^{2+}$ | $\frac{[Pb^{2+}][TM]^2}{[PbTM_8^{2+}]}$ | $1,7 \cdot 10^{-2}$ (б) | 96 |

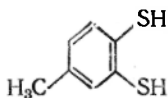
Определение металлов в виде тиомочевинных комплексов. Л. А. Чугаев [97] показал, что осмий с тиомочевинной образует легко растворимое комплексное соединение, окрашенное в красный цвет. Он предложил применять эту реакцию для открытия и колориметрического определения осмия, чем и было положено начало применения тиомочевинны в анализе. Предложен также метод колориметрического определения рутения, тиомочевинный комплекс которого окрашен в синий цвет [98]. Разработана методика колориметрического определения висмута [95] и теллура [99] в виде их желтых тиомочевинных комплексов.

Применение тиомочевинны как маскирующего реактива. Тиомочевина применяется для восстановления и связывания меди при колориметрическом определении висмута в меди [95], а также для связывания серебра, ртути, висмута, кадмия и сурьмы, которые образуют растворимые комплексы. Иногда тиомочевину применяют для связывания меди при колориметрическом определении висмута в виде иодидного комплекса. Последний значительно прочнее тиомочевинного комплекса висмута.

Применение тиомочевинны в качестве восстановителя. Предложено применять тиомочевину в качестве восстановителя при колориметрическом определении молибдена в виде роданидного комплекса, для восстанов

нения иода при определении висмута в виде иодидного комплекса, а также для восстановления желтых гетерополикислот до соответствующих синих комплексов при определении кремния и других элементов.

■ Д и т и о л. 4-Метил-1,2-димеркаптобензол или толуол-3,4-дитиол

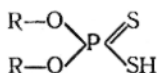


представляет собою твердое, слегка желтоватое вещество с т. пл. 31 °С. В воде и в кислых растворах дитиол растворяется плохо, но хорошо растворяется в органических растворителях и в водных растворах щелочей.

Дитиол — слабая кислота. Первая константа диссоциации его $4 \cdot 10^{-6}$. Дитиол взаимодействует со многими тяжелыми металлами с образованием малорастворимых соединений. В водных растворах образуются осадки с медью, никелем и кобальтом черного цвета; висмутом — кирпично-красного, оловом — красного, свинцом и сурьмой — желтого, молибденом (VI) — желто-зеленого, вольфрамом — зелено-голубого. Соединения извлекаются бутил- и амилцетатами, а также другими растворителями. В щелочном растворе пиридина дитиол образует окрашенные соединения со многими ионами.

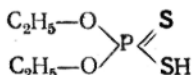
Дитиол применяют как для отделения, так и для колориметрического определения ряда ионов.

Диалкил- и диарилдитиофосфаты. Соединения спиртов и фенолов с сульфидами фосфора давно применяются в качестве флотореагента под общим названием «аэрофлоты». Эти соединения можно выразить общей формулой



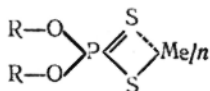
где R — арил или алкил.

Для аналитических целей из этой группы соединений впервые была применена диэтилдитиофосфорная кислота



для открытия осмия [100] и молибдена [101].

Диарил- и диалкилдитиофосфаты образуют с тяжелыми металлами внутрикомплексные соединения [102], строение которых можно представить формулой



Эти соединения практически нерастворимы в воде, но хорошо экстрагируются неполярными растворителями [103, 104].

Окрашенные комплексы диалкил- и диарилдитиофосфаты образуют только с ионами металлов, обладающими хромоформными свойствами.

Применение экстракции дает возможность проводить разделение и фотометрическое определение ряда металлов в виде диалкил- и диарилдитиофосфатов. Так, разработаны методы фотометрического определения молибдена в присутствии вольфрама [101, 105], палладия в присутствии платины и других металлов [106], меди [107—109], висмута [110] и никеля [103, 111, 112].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ley H., Z. Electrochem., 10, 954 (1904).
2. Вернер А., Новые воззрения в области неорганической химии, ОНТИ Ленинград, 1934.
3. Дзюмонко В. И., в сб. «Химические реактивы и препараты». Труды ИРЕА, вып. 26, 1964, стр. 7.
4. Пятницкий И. В., Успехи химии, 32, 93 (1963).
5. Бабко А. К., Ж. общ. хим., 16, 34 (1946).
6. Sjöberg Y., Moshia K., Talanta, 11, 1213 (1964).
7. Бабко А. К., Наук. зап. Київськ. ун-т, 2, 59 (1936).
8. Бабко А. К., Наук. зап. Київськ. ун-т, 3, 49 (1937).
9. Сердюк Л. С., Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 11, 253 (1960).
10. Бабко А. К., Ж. прикл. хим., 12, 1960 (1959).
11. Мустафин И. С., Кашевская Е. А., Ж. анал. хим., 13, 215 (1958).
12. Malat M., Suk V., Yenickova A., Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 1156 (1954).
13. Malat M., Suk V., Ryba O., Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 253 (1955).
14. Flaschka H., Faron M., Z. anal. Chem., 152, 401 (1956).
15. Чернихов Ю. А., Лукьянов В. Ф., Князева Е. М., Ж. анал. хим., 14, 207 (1959).
16. Назаренко В. А., Винарова Л. И., Ж. анал. хим., 18, 1217 (1963).
17. Сердюк Л. С., Силич У. Ф., Ж. анал. хим., 18, 166 (1963).
18. Ross W., White Y., Anal. Chem., 33, 424 (1961).
19. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Бирюк Е. А., Шустова М. Г., Ж. неорг. хим., 7, 2731 (1962).
20. Жаровский Ф. Г., Пилипенко А. Т., Зав. лаб., 24, 1192 (1958).
21. Бабко А. К., Волкова А. И., Гетьман Т. Е., Ж. анал. хим., 22, 1004 (1967).
22. Бабко А. К., Киш П. П., Ж. анал. хим., 17, 693 (1962).
23. Berg R., Z. anal. Chem., 70, 70 (1927).
24. Берг Р., Применение оксихинолина в аналитической химии, ОНТИ, 1937.
25. Hollingshead R., Oxin and its Derivations, v. 1—4, 1954.
26. Ohnesorge W., Burlingame A., Anal. Chem., 34, 1086 (1962).
27. Fa-Chun Chou, Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., 37, 361 (1965).
28. Berger W., Elvers H., Z. anal. Chem., 171, 255 (1959).
29. Чичибабин А. Е., Рязанцев М. Д., ЖРФХО, 47, 1582 (1915).
30. Cheng K., Brooy K., Anal. Chem., 27, 782 (1955).
31. Бусев А. И., Типцова В. Г., Ж. анал. хим., 13, 180 (1958).
32. Sommer L., Hnilickova M., Naturwiss., 45, 544 (1958).
33. Wehber R., Z. analyt. Chem., 158, 10 (1957).
34. Pollard F., Hanson P., Georgy J., Anal. chim. acta, 20, 26 (1962).
35. Hnilickova M., Sommer L., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 2189 (1961).
36. Саввин С. Г., ДАН СССР, 127, 1231 (1959).
37. Саввин С. Г., Успехи химии, 32, 195 (1963).
38. Ильинский М. А., Кнорре Г., Берг, 18, 699 (1885).
39. Бабко А. К., Михельсон П. Б., Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 5, 267 (1951).
40. Бабко А. К., Михельсон П. Б., Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 8, 61 (1954).
41. Кузнецов В. И., Ж. анал. хим., 2, 67 (1947).
42. Пилипенко А. Т., Успехи химии, 25, 1402 (1956).
43. Чернихов Ю. А., Добкина Г. М., Зав. лаб., 15, 1143 (1949).
44. Sedwec V., Flack J., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 1310 (1964).
45. Bode H., Z. anal. Chem., 142, 414 (1954).
46. Bode H., Z. anal. Chem., 143, 182 (1954).
47. Fischer E., Ann., 190, 114 (1878); 212, 316 (1882).

48. Fischer H., Wiss. Veroffentlich. Siemens-konzern, 4, 158 (1925).
49. Иванчев Г., Дитизон и его применение, Издательский, 1961.
50. Вознесенский С. А., Внутриклеточные соединения и их значение для аналитической химии, ГОНТИ—НКТП СССР, 1938.
51. Dufverman A., Acta chem. scand., 17, 1609 (1963).
52. Irving H., Cooke S. H., Woodger S. C., Williams R. J. P., J. Chem. Soc. (London), 1949, 1847—1855.
53. Geiger R. W., Diss. Abstr., 12 (1952), Publicat. № 3407.
54. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Ж. анал. хим., 2, 33 (1947).
55. Irving H., Bell C. F., Nature (London), 169, 756 (1952).
56. Пелькис П. С., ДАН СССР, 88, 999 (1953).
57. Irving H., Rama Krishna R., Analyst, 85, 860 (1960).
58. Bode H., Z. anal. Chem., 144, 174 (1955).
59. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Ж. анал. хим., 1, 275 (1946).
60. Пилипенко А. Т., Ж. анал. хим., 8, 286 (1953).
61. Пилипенко А. Т., Ж. анал. хим., 5, 14 (1950).
62. Delavant R., Irich R., Compt. rend., 229, 1079 (1949).
63. Колодуб П. А., Зав. лаб., 9, 514 (1940).
64. Супрунович И. Г., добавление редактора к книге Г. Иванчева «Дитизон и его применение», Издательский, 1961, стр. 414.
65. Пелькис П. С., Дубенко Р. Т., Лисецкая Г. С., Камая К. К., Авт. свид. СССР № 23069 (1961).
66. Takei S., Japan Analyst, 9, 288, 294 (1960); РЖхим, 1960, 84391.
67. Takei S., Shibuga K., Japan Analyst, 5, 695 (1956); РЖхим, 1956, 48246.
68. Takei S., Japan Analyst, 6, 630 (1957); РЖхим, 1958, 28386.
69. Пелькис П. С., Пупко Л. С., Укр. хим. ж., 17, 93 (1951).
70. Гржегоржевский А. С., Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 11, 165 (1960).
71. Takei S., Japan Analyst, 9, 369 (1960); РЖхим, 1960, 96110.
72. Edinger E., Ber., 41, 938 (1908).
73. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Чера Л. М., Лукша Э. А., Лиепиньш Я. Р., Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 1, 155 (1962).
74. Bankovsky J., Latvijas PSR Zinatru Akadēmijas Vestis, № 12 (65), 127 (1962).
75. Банковский Ю. А., Меркаптохинолины и их взаимодействие с ионами металлов, автореферат докторской диссертации, АН Латв. ССР, 1968.
76. Шевчук И., Лукша Э., Изв. АН Латв. ССР, № 2, 127 (1961).
77. Банковский Ю. А., Чера Л. М., Иевиньш А. Ф., Ж. анал. хим., 18, 668 (1963).
78. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лиепиня З. Э., Изв. АН Латв. ССР, № 11, 129 (1958).
79. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лиепиня З. Э., Ж. анал. хим., 15, 4 (1960).
80. Банковский Ю. А., Цируне Я. А., Иевиньш А. Ф., Ж. анал. хим., 16, 562 (1961).
81. Банковский Ю. А., Чера Л. М., Иевиньш А. Ф., Ж. анал. хим., 19, 48 (1964).
82. Кузнецов В. И., Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Ж. анал. хим., 13, 267 (1958).
83. Пилипенко А. Т., Костышина А. П., Кудрицкая Л. Н., Укр. хим. ж., 28, 109 (1962).
84. Reipolds J. E., Ann. Chem. Pharm., 150, 232 (1869).
85. Claus A., Ber., 7, 235 (1874); 8, 43 (1875); 9, 226 (1876).
86. Rathke A., Ber., 14, 1780 (1881); 17, 297 (1884).
87. Курнаков Н. С., Сборник избранных работ, т. I, ГОНТИ—НКТП СССР, 1938, стр. 56.
88. Черницкая Р. Е., Сыркин Я. К., ДАН СССР, 45, 402 (1944).
89. Головня В. А., Прокофьев И. В., Изв. сектора платины и других благородных металлов, 27, 74 (1952).

90. Пилипенко А. Т., Лисецкая Г. С., Укр. хим. ж., 19, 81 (1953).
91. Onstatt E., Laitinen H., J. Am. Chem. Soc., 72, 4724 (1950).
92. Pavelka F. G., Z. Elektrochem., 30, 180 (1924).
93. Jasnicke W., Hauf K., C. A., 44, 827 (1950).
94. Федорова О. С., Ж. общ. хим., 24, 62 (1954).
95. Пилипенко А. Т., Лисецкая Г. С., Укр. хим. ж., 17, 76 (1951).
96. Федорова О. С., Сборник статей по общей химии, 1, 206 (1953).
97. Чугаев Л. А., Z. allg. anorg. Chem., 167, 35 (1918).
98. Wohler L., Metz L., Z. anorg. allg. Chem., 138, 368 (1924).
99. Grossley P. B., Analyst, 69, 206 (1944).
100. Бусев А. И., Ж. анал. хим., 4, 49 (1949).
101. Бусев А. И., Ж. анал. хим., 4, 234 (1949).
102. Бусев А. И., Иванютин М. И., Турчинский М. Ф., Вестн. МГУ, 12, № 2, 177 (1957).
103. Бусев А. И., Иванютин М. И., Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 11, 172 (1960).
104. Haddley T., Nuclear Sci. Eng., 16, 440 (1963).
105. Бусев А. И., ДАН СССР, 66, 1093 (1949).
106. Бусев А. И., Иванютин М. И., Ж. анал. хим., 13, 18 (1958).
107. Бусев А. И., Иванютин М. И., Вестн. МГУ, 12, № 5, 157 (1957).
108. Бусев А. И., Иванютин М. И., Фейгина Э. М., Зав. лаб., 24, 265 (1958).
109. Виноградова Е. Н., Иванова В. А., Вестн. МГУ, 12, № 3, 237 (1957).
110. Бусев А. И., Иванютин М. И., Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технол., 1, 73 (1958).
111. Raluca R., Studii și cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 14, 57 (1963).
112. Masocio M., Perini M., La chimica e l'industria, 37, 945 (1955).

ГЛАВА 14

ТРОЙНЫЕ (СМЕШАННЫЕ) КОМПЛЕКСЫ

§ 1. Комплексообразование в системе трех компонентов

В начале изучения равновесий комплексообразования исследовали двойные системы: центральный ион — лиганд (в растворе). В качестве третьего компонента рассматривался только водородный ион, которым обычно регулируют концентрацию свободных ионов лиганда. Взаимодействие комплекса с третьим компонентом рассматривалось всегда как конкурирующее равновесие. Принималось, что если известны константы соответствующих двойных систем, то равновесие в системе трех компонентов может быть рассчитано из соотношения двух констант.

В наиболее простых случаях диссоциация комплекса XY и соответствующая прочность связи между компонентами выражается константой:

$$K_{XY} = \frac{[X][Y]}{[XY]} \quad (1)$$

Один из компонентов этого комплекса, например Y (безразлично — центральный ион или лиганд), может реагировать с третьим компонентом Z . Соответствующее равновесие характеризуется константой:

$$K_{YZ} = \frac{[Y][Z]}{[YZ]} \quad (2)$$

В тройной системе предполагается равновесие:

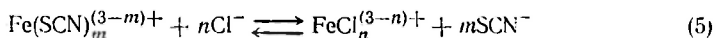


Если реакция соответствует этому уравнению, то нет необходимости изучать такое равновесие отдельно, так как константа его должна быть функцией первых двух констант:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[X][YZ]}{[Z][XY]} = \frac{K_{XY}}{K_{YZ}} \quad (4)$$

Ранее (гл. 7, § 9) рассматривалась роль хлоридов при фотометрическом определении железа в виде роданида. В первой ста-

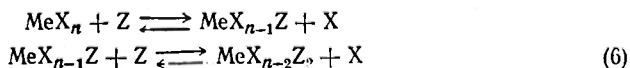
дии изучения подобных равновесий всегда предполагается, что расчет может быть осложнен только в математическом отношении вследствие наложения многих ступеней комплексообразования, как в системе $\text{Fe}^{3+}-\text{SCN}^-$, так и в системе $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$. Однако в химическом отношении реакция представлялась простым конкурирующим взаимодействием по схеме:



Отсюда, если известны константы двойных систем $\text{Fe}^{3+}-\text{SCN}^-$ и $\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$, можно рассчитать ослабление окраски роданидных комплексов железа при любой заданной концентрации хлорид-ионов. Экспериментальные данные приблизительно соответствуют расчету. Однако такое представление является лишь упрощенной моделью процесса. Изучение спектров поглощения указывает на некоторые отклонения от расчета. Так, следовало ожидать, что при увеличении концентрации хлорид-ионов полоса поглощения роданидных комплексов железа должна лишь понижаться, но длина волны максимума спектра поглощения должна оставаться неизменной. Между тем наряду с ослаблением окраски наблюдается сдвиг максимума в коротковолновую часть спектра.

Все методы фотометрического определения фторидов основаны на реакции ионов фтора с окрашенными комплексами металлов. При этом обычно предполагается конкурирующая схема (3); ионы фтора связывают металл во фторидный комплекс, вследствие чего уменьшается концентрация окрашенного комплекса. Ослабление оптической плотности приблизительно соответствует расчетам. Однако и в этих случаях часто вместо простого понижения полосы поглощения окрашенного комплекса наблюдается также сдвиг волны максимума.

Для платиновой группы металлов давно известно образование комплексных соединений со смешанной координационной сферой. Правда, в комплексах платиновой группы металлов прочность связи определяется в основном кинетическими факторами. Замена одного лиганда на другой здесь происходит медленно, причем термодинамические характеристики энергии связи часто не являются решающими. Известно, что для комплексов платиновой группы металлов образование изомеров представляет обычное явление, хотя из двух изомеров только один является термодинамически устойчивым. Для равновесных систем, наоборот, термодинамический фактор оказывается решающим. Поэтому конкурирующее равновесие типа (3) считалось общей закономерностью. Тем не менее координационная теория не указывает на какие-либо препятствия при образовании соединений со смешанной координационной сферой. Так, насыщенный в координационном отношении комплекс MX_n может реагировать с новым лигандом ступенчато:

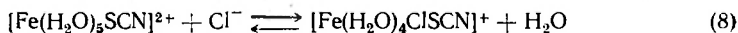


При этом нет никаких оснований считать, что взаимодействие трех компонентов должно обязательно протекать по конкурирующей схеме (3) даже для ненасыщенных в координационном отношении комплексов. В этом случае вполне возможно взаимодействие и по типу «кооперации»:



Так, известны смешанные галогенид-роданидные комплексы железа [1]. Новый лиганд не обязательно должен конкурировать с первым лигандом: новый лиганд может вытеснять молекулы воды из координационной сферы [2, 3].

Если принять во внимание явления сольватации, то реакция монороданидного комплекса железа с ионами хлора может иметь следующий вид:



Таким образом, в пределах простых представлений о равновесных системах образование тройных (смешанных) комплексов должно быть скорее правилом, чем исключением.

Для комплексов, у которых преобладающим является ионный (электростатический) характер связи, например для фторидов, все координационные места вокруг центрального атома являются равноценными. Поэтому при определенном соотношении концентрации, в соответствии с химическим потенциалом связи $\text{Fe}^{3+} - \text{Cl}^-$, эта связь становится более вероятной, чем связь $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$; тогда ионы хлора будут вытеснять дипольные молекулы воды независимо от того, имеется ли в координационной сфере роданид-ион или он отсутствует. Взаимодействие двух лигандов в сфере действия одного центрального атома еще очень мало изучено, однако оно, несомненно, имеется. В данном случае прочность связи между ионом металла и каждым из двух различных лигандов мало изменяется по сравнению с комплексами «гомогенными» (двойными). Однако окраска, обусловленная связью $\text{Fe}^{3+} - \text{SCN}^-$, все же ослабляется и наблюдается некоторый сдвиг полосы поглощения в сторону, характерную для хлоридных комплексов железа. Спектр поглощения не является аддитивным, т. е. не отвечает геометрической сумме полос, характерных для смеси соответствующих количеств роданидного и хлоридного комплексов железа.

Для многих комплексов химическая связь имеет в значительной степени ковалентный характер. Очевидно, что в таких комплексах имеет значение направленность связей центрального атома, а также размеры лиганда и направленность его связей. Еще более возрастает значение названных факторов при хелатных лигандах. Пространственная и энергетическая неравноценность координационных мест в комплексах со значительной долей ковалентных связей может привести как к облегчению, так и затруднению при образовании смешанной координационной сферы. В последнем

случае может оказаться термодинамически выгодным диспропорционирование тройного комплекса на два двойных по схеме



Вероятно, такое взаимодействие имеет место во многих случаях. Так, например, ионы меди (II) легко образуют тройные комплексы в растворах, содержащих амины в качестве первого лиганда и различные электроотрицательные лиганды, как роданид, салицилат и другие, в качестве второго лиганда. Другой результат получается в том случае, если лигандом является аминоксусная кислота, образующая с медью хелатное соединение, содержащее как координационную (донорно-акцепторную), так и обычную связь (замещение иона водорода карбоксильной группы). В этом случае взаимодействие с различными лигандами не приводит к образованию тройных соединений. Соответствующие растворы имеют аддитивные свойства, т. е. реакция идет по конкурентному типу (3) или (9). Вероятно, что диспропорционирование тройного (смешанного) комплекса по схеме (9) правильное отражает физическое содержание процесса, чем уравнение (3), которое само по себе не может объяснить конкуренции лигандов, если в координационной сфере центрального атома имеются свободные (или занятые только водой) места.

Проблема взаимодействия трех компонентов в общем сложна. Ниже рассматриваются наиболее важные типы таких реакций, имеющих значение в фотометрическом анализе. Наиболее характерным и важным признаком образования тройного соединения является отсутствие аддитивности спектра поглощения и (или) некоторых других свойств трехкомпонентной системы по сравнению с соответствующими двухкомпонентными. Например, салицилат меди CuSal зеленого цвета, а пиридиновый комплекс меди CuPy_2^+ синего цвета, оба нерастворимы в хлороформе. При смешении двух растворов образуются тройные соединения различных типов в зависимости от pH и других условий. Именно так образуется $[\text{CuPy}_2]\text{Sal}$ или $\text{Py}_2\text{H}_2[\text{CuSal}_2]$; эти соединения более интенсивно окрашены, чем каждое из составляющих соединений, они имеют собственный (не аддитивный) спектр поглощения, а также отличаются растворимостью в хлороформе.

Тройные комплексы (комплексы со смешанной координационной сферой) имеют значение в фотометрическом анализе в двух отношениях. На образовании таких соединений основан ряд методов анализа, в частности многие методы определения высоковалентных элементов. С другой стороны, образование тройных комплексов иногда приводит к неожиданным затруднениям, так как третий компонент, сам по себе не образующий окрашенных соединений в данных условиях, иногда изменяет спектр поглощения определяемого окрашенного комплекса. Отклонение от аддитивности иногда невелико; в этих случаях систему можно моделировать уравнениями типа (3) и (4). Однако эти модели нередко не соот-

ветствуют действительным свойствам системы. Сильное отклонение от аддитивности или от предположений о простом конкурентном взаимодействии в трехкомпонентной системе наблюдается обычно для высоковалентных элементов, а также для многих ионов переходных элементов, особенно с нечетным числом электронов на d -подуровне в данном валентном состоянии.

Термодинамические характеристики энергии связи в тройных комплексах (со смешанной координационной сферой) мало изучены. Отсутствие конкурентных отношений наблюдается обычно лишь в некотором интервале концентрационных условий. При большом избытке одного из компонентов и при заполнении им

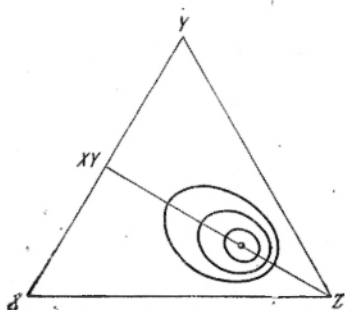


Рис. 102. Диаграмма трехкомпонентной системы с образованием тройного комплекса XYZ_2 .

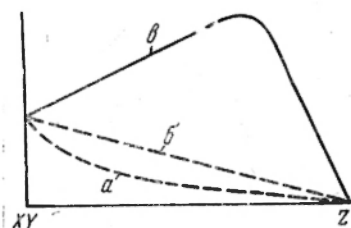


Рис. 103. Разрез тройной диаграммы по линии $XY-Z$:

a — компонент Z конкурирует с одним из компонентов двойного соединения XY ; b — компонент Z не реагирует с соединением XY (прямая линия характеризует аддитивность системы $XY-Z$); v — компонент Z образует с XY тройное соединение XYZ_2 .

координационной сферы конкуренция все же возникает. В некоторых случаях, в частности при смешанных галогенидных комплексах железа ($[FeBrSCN]^+$ и т. п.), наблюдается ослабление связи при незаполненной координационной сфере [4]. В других случаях наблюдается некоторое взаимное увеличение прочности связи; это видно, например, из расширения области оптимального pH для тройных гетерополикомплексов и др.

Полное изучение систем с тройными комплексами очень сложно. Состав системы может быть представлен тетраэдром, в трех вершинах которого находятся реагирующие компоненты, а в четвертой вершине — растворитель [4]. Даже отдельные разрезы такого тетраэдра являются довольно сложными. Так, изомолярная серия требует изучения большого количества смесей трех растворов, содержащих одинаковые концентрации компонентов X , Y и Z , при условии, что эти растворы смешиваются в различных отношениях, но сумма объемов (т. е. сумма концентраций) остается постоянной. На основании значений того или другого свойства системы во многих точках можно составить «изолинии», где данное свойство системы имеет одинаковые значения. Если в системе

образуется тройное соединение XYZ , тогда изолинии будут описывать концентрические круги вокруг точки, отвечающей составу тройного комплекса; эта точка находится внутри треугольника. На рис. 102 дана диаграмма образования тройного комплекса XYZ_2 . Если в системе образуются только двойные соединения, тогда изолинии будут примыкать к одной из сторон треугольника состава [5]. Для практических целей часто достаточно изучить какой-либо простой разрез сложной системы. Если разрез хорошо подобран, с учетом наиболее характерных физических и химических свойств, тогда свойства системы могут дать убедительное доказательство образования тройного соединения, а также позволяют установить его состав. Так, на рис. 103 показан разрез по линии $XY-Z$. В случае если соединение XY не реагирует с компонентом Z , будет наблюдаться прямая линия свойств (линия б). Если компонент Z разрушает соединения XY , связывая один из его компонентов, тогда свойства двойного соединения XY будут ослабляться скорее, чем это отвечает изменению концентраций компонентов (кривая а). Если же XY , реагируя с компонентом Z , образует тройное соединение с особо характерными свойствами, тогда наблюдается отклонение от аддитивности, показывающее новое свойство тройного соединения, которого не было у соединения XY и у компонента Z . Кривая образует максимум при соотношении $[XY]:[Z]=1:2$, что указывает на состав тройного соединения (кривая в).

Все приведенные выше схемы опытов должны сопровождаться контрольными опытами путем наблюдения свойств систем без одного из компонентов. На осях ординат (см. рис. 103) должны быть нанесены, собственно, не свойства системы, а значения отклонений от аддитивности. Так, кривая а может быть доказательством разложения компонента XY под влиянием Z только в том случае, если проверено, что без компонента Z простое разбавление раствора XY дает прямую линию б. Без такого контрольного опыта нельзя утверждать, что имеет место конкуренция, так как вполне возможно, например, что комплекс XY просто диссоциирует при разбавлении, независимо от того, имеется в системе компонент Z или нет. Точно так же кривая типа в может быть доказательством образования тройного соединения только в том случае, если, например, без компонента Y не наблюдается аналогичной зависимости, так как возможно, что компонент Z вытесняет компонент Y из соединения XY с образованием окрашенного соединения XZ_2 . В самом общем виде можно считать, что существование тройного соединения доказано в том случае, если имеется отклонение от аддитивности по сравнению с любыми сочетаниями соответствующих двойных систем.

В некоторых случаях описанный простой вариант изомолярной серии не удается осуществить, например, вследствие образования осадка при необходимом рН и др. Тогда применимы другие разрезы диаграммы состава, например, при постоянном избытке одно-

го из трех компонентов и при соблюдении изомолярного отношения только по отношению к двум другим [4].

Например, систему медь — пиридин — роданид нельзя изучить обычным методом, так как в тех участках изомолярной серии, где имеется мало пиридина, образуется осадок роданида меди, который быстро разлагается, причем медь восстанавливается до одновалентной и выделяется свободный роданид $(\text{SCN})_2$. Однако при постоянном избытке пиридина можно изучить серию растворов, изомолярных по отношению к меди и роданиду, т. е. с постоянной суммой $\epsilon ([\text{Cu}^{2+}] + [\text{SCN}^-])$. Эта изомолярная серия дает возможность установить соотношение $\text{Cu}^{2+} - \text{SCN}^-$ в тройном комплексе. Найденное отношение само по себе указывает на характер тройного комплекса. Так, очевидно, если отношение $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{SCN}^-]=1:2$, то соединение представляет собой роданид — медь — пиридиновый комплекс $[\text{CuPy}_n](\text{SCN})_2$. Если же будет найдено $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{SCN}^-]=1:4$, тогда более вероятно образование $(\text{PyH})_2[\text{Cu}(\text{SCN})_4]$.

Соотношение концентраций центрального иона и одного из двух лигандов иногда нельзя установить изомолярной серией; в этих случаях пользуются другими методами, в частности методом сдвига равновесия [4].

Понятие о тройных комплексах широко применяется в отечественной и в иностранной литературе (triple complexes, ternary complexes). Однако точного определения этого понятия нет. Трудности в данном случае такие же, как и с общим вопросом о комплексах. Так, трудно решить в общем, является ли KMgCl_3 или $[\text{AmH}][\text{FeCl}_4]$ комплексным соединением, или двойной солью, или ионным ассоциатом. Вопрос необходимо решать конкретно, учитывая состояние вещества: твердое состояние, расплав, раствор; целесообразно также рассматривать не само соединение, а реакцию его образования. Образование тройного комплекса происходит лишь при взаимодействии трех компонентов X, Y и Z, из которых два могут быть конкурентами (реально или хотя бы по общим химическим свойствам), т. е. могут образовывать комплексы XY и XZ.

При совместном действии Y и Z не вытесняют друг друга (в некотором интервале концентраций), а оба входят в состав нового соединения с неаддитивными свойствами.

В дискуссиях постоянно спрашивают, является ли тройным комплексом феррицианид калия или хлороплатинат калия. Несомненно, что в твердом состоянии их можно рассматривать, как тройные соединения. Однако, очевидно, что в растворе ионы калия никогда не являются конкурентами для ионов железа или платины по отношению к их связям с цианидом или хлоридом; в растворе вообще ион калия не связан и нет никаких оснований говорить о тройном комплексе.

Труднее провести иногда границу между понятиями тройной комплекс и ионный ассоциат, тем более, что последний термин сам по себе не имеет точного определения. Однако следует напомнить, что понятие о ионных ассоциатах было введено именно для тех случаев, когда обнаруживалась связь между ионными компонентами, однако при этом не возникало новых электронных уровней, следовательно, не изменялся спектр поглощения. Именно поэтому вряд ли целесообразно называть ионным ассоциатом соединение $[\text{CuPy}_2]\text{Sal}$, если учесть его свойства.

В литературе название «тройные комплексные соединения» применяется наравне с названием «смешанные комплексные соединения». По-видимому, первое название более правильно, так как свойства «смесей» должны быть аддитивны. Как известно, элементарным признаком химической реакции является то, что смесь, например, железа и серы имеет аддитивные свойства, тогда как соединение (сульфид железа) имеет свойства, которых не было у железа и серы в их смеси. Как отмечено выше, главным отличием тройных комплексов является именно отклонение от аддитивности по сравнению со свойствами соответствующих двойных соединений, т. е. появление новых свойств, которых не было у исходных компонентов при двойных сочетаниях.

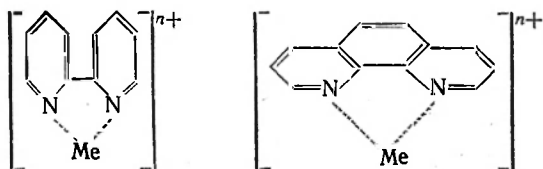
§ 2. Комплексообразование в системе ион металла — органическое основание — электроотрицательный лиганд

Комплексные соединения, образующиеся при взаимодействии ионов металла с электроотрицательным лигандом и органическим основанием или основным красителем, наиболее изучены и широко применяются в химической технологии и в различных методах анализа. На образовании этих соединений основаны такие ценные методы, как экстракция ацидокомплексов аминами (Am) или совместная экстракция ацидокомплексов и основных красителей. Для высоковалентных элементов известно образование трех типов комплексов: $(AmH)_m[MeX_n]$; $[MeAm_m]X_n$ и $[MeAm_mX_n]$ — в последнем случае сумма $(m+n)$ не превышает координационного числа.

Характер равновесий подробнее изучен, например, для пиридинсалицилатных комплексов ряда металлов [6, 7]. Такие комплексы образуют медь, серебро, цинк, кадмий, ртуть, кобальт, никель, а также некоторые элементы, как железо, которые в отсутствие салицилата не образуют комплексов с пиридином. Во всех случаях тройные комплексы экстрагируются хлороформом, тогда как двойные системы (металл — пиридин и металл — салицилат) в данном случае не экстрагируются. Характер соединений существенно зависит от pH раствора. В более кислой среде, когда пиридин находится в виде катиона пиридиния, обычно образуются пиридиниевые соли салицилат-металлических ацидокомплексов, например, $[PyH_2][MeSal_2]$. При более высоких значениях pH образуются салицилаты комплексных металл — пиридиновых катионов типа $[MePy_2]Sal$. Растворимость в хлороформе, а также окраска обоих типов соединений приблизительно одинаковы, что указывает на близкий характер связей в этих соединениях, хотя формально их нередко относят к различным группам. Спектр поглощения пиридинового комплекса меди характеризуется полосой в красной части спектра (рис. 104, кривая 1); спектр поглощения салицилатных комплексов меди имеет две полосы — в красной и в фиолетовой части спектра (кривая 2). Спектр смесей, содержащих три компонента (при той же концентрации меди), имеет две полосы, причем интенсивность обеих полос значительно выше, чем для обоих простых («двойных») комплексов (кривая 3).

На образовании подобных комплексов основано много фотометрических методов анализа. Так, широко применяется метод определения меди по образованию и экстракции пиридин-роданидного комплекса меди хлороформом. Интересно отметить, что пиридин-роданидный комплекс меди хуже растворим в хлороформе, чем пиридин-салицилатный, но интенсивность окраски значительно выше у пиридин-роданидного комплекса. Поэтому для определения следов меди целесообразнее использовать образование пиридин-роданидного комплекса.

Много фотометрических и экстракционно-фотометрических методов основано на применении α, α' -дипиридила и 1,10-фенантролина, образующих с металлами прочные хелатные комплексы:



Соединения с металлами, имеющими хромофорные свойства, интенсивно окрашены; с некоторыми анионами образуются соли, легко экстрагирующиеся органическими растворителями. Хорошо экстрагируются роданиды названных комплексных катионов и др.

α, α' -Дипиридил (Dipy) образует с железом (II) комплекс $[\text{FeDipy}_3]^{2+}$ интенсивно-красного цвета [8]. В отличие от многих других случаев комплекс α, α' -дипиридила с ионом низшей валентности (Fe^{2+}) более прочен и более интенсивно окрашен, чем комплекс α, α' -дипиридила с железом (III). Медь образует с α, α' -дипиридилом синий комплекс, ряд других элементов дают прочные, но слабо окрашенные комплексы. Некоторые трудности применения реактива обусловлены тем, что он образует малорастворимые в воде соединения со многими анионами, как перхлорат, молибдат, вольфрамат и др.

1,10-Фенантролин (Phen) имеет аналогичные свойства [8]. Комплексы фенантролина с железом (II) несколько более прочны по сравнению с комплексами дипиридила. Так, для $[\text{FeDipy}_3]^{2+}$ и для $[\text{FePhen}_3]^{2+}$ общие (полные) константы диссоциации соответственно равны $3 \cdot 10^{-18}$ и $5 \cdot 10^{-22}$ [9, 10].

Высокая прочность комплексов Phen и Dipy обусловлена образованием пятичленных колец (см. выше). Например, для пиридинового комплекса меди, где также имеется четыре координационных связи с азотом, общая константа диссоциации равна $K_{\text{CuPy}_4}^{2+} = 10^{-6.5}$. Таким образом, при 1 M концентрации избытка пиридина (и 1 M концентрации комплекса) концентрация свободных ионов меди равна $3 \cdot 10^{-6}$. Между тем общая константа комплекса $[\text{CuDipy}_2]^{2+}$ равна 10^{-14} , т. е. при 1 M концентрации дипиридила (и прочих равных условиях) равновесная концентрация несвязанных в комплекс ионов меди на много порядков меньше, чем в случае пиридинового комплекса.

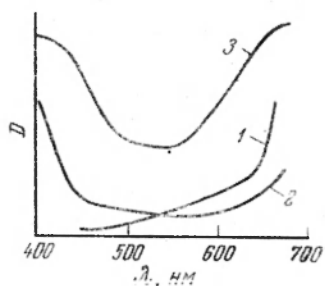


Рис. 104. Спектры поглощения пиридинового комплекса меди (кривая 1), салицилатного комплекса меди (кривая 2) и спектр поглощения раствора, содержащего медь, салицилат и пиридин (кривая 3).

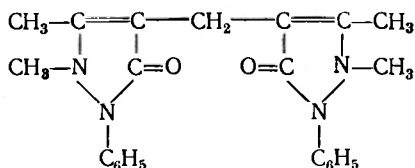
Общие зависимости в этих системах довольно сложны и недостаточно изучены. Например, комплексы железа (II) с Rhen и Dipy значительно более прочны, чем комплексы железа (II) с этилендиамином; между тем для железа (III) имеет место обратная зависимость. Кроме того, комплекс трехвалентного железа $[\text{FeDipy}_3]^{3+}$ (синего цвета) образуется только при окислении комплекса $[\text{FeDipy}_3]^{2+}$, но не образуется при непосредственном взаимодействии Fe^{3+} -ионов и дипиридила.

Надежно установлено, что дипиридил и фенантролин образуют комплексы только типа аммиакатов $[\text{MeAm}_m]\text{X}_n$, но не образуют комплексов типа ассоциатов $(\text{AmH})_m[\text{MeX}_n]$, хотя как однокислотное основание дипиридил близок к иону аммония. Это обусловлено высокой прочностью координационной связи при образовании пятичленных колец.

Изучены многочисленные производные этих реактивов. Введение мстильных групп рядом с атомом азота приводит к потере способности реагировать с железом, что обусловлено пространственными препятствиями. Однако медь, для которой характерно более сильное сродство к азоту, реагирует с таким замещенным реактивом. Поэтому 2,9-диметил-1,10-фенантролин (неокупронн) является специфическим реактивом на медь.

Эти реактивы применяются для фотометрического определения железа, меди, а также для экстракционно-фотометрического определения различных анионов в виде соединений $[\text{FeDipy}_3]\text{X}_2$.

Для экстракционно-фотометрических методов анализа значительный интерес представляет также диантипирилметан [11]:



Реактив получается при конденсации двух молекул антипирина (с помощью формальдегида). Диантипирилметан (Diant) представляет собой очень слабое основание. Его первая константа диссоциации

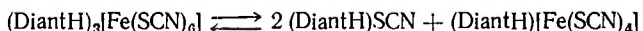
$$\bar{K} = \frac{[\text{Diant H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Diant}]} \sim 10^{-13}$$

Таким образом, при $\text{pH} = 14$ — $\text{pOH} = 14$ — $\text{pK} = 1$, т. е. даже в довольно сильноокислом растворе диантипирилметан лишь наполовину переходит в катион. В еще более кислых растворах диантипирилметан реагирует как двухкислотное основание, образуя, например, дироданид $(\text{Diant H}_2)(\text{SCN})_2$. Протонизированные формы Diant H^+ и Diant H_2^{2+} образуются, по-видимому, за счет $\text{C}=\text{O}$ -группы. Изучение инфракрасных спектров подтверждает это предположение. Свободное основание малорастворимо в воде, растворяется в соляной кислоте. Роданид диантипирилметана менее растворим в воде, хорошо экстрагируется хлороформом.

Применение диантипирилметана главным образом связано с экстракцией его комплексов хлороформом [12]. Образование комп-

лексов с металлами обусловлено связями иона металла как с С=О-группами, так, вероятно, и с ближайшими атомами азота. ИК-спектры указывают на участие С=О-группы. По данным о химическом составе комплексов, диантипирилметан занимает два координационных места. Связь $\text{Diant} - \text{Me}^{n+}$ характеризуется высокой прочностью, поэтому диантипирилметан нередко замещает атомы кислорода даже у таких сильно гидролизующихся ионов, как титан и др.

Для соединений диантипирилметана с различными металлами характерно образование комплексов различных по составу и даже по строению. Так, для железа (III) при $\text{pH} \sim 2$ образуется нейтральный комплекс $\text{Fe}(\text{Diant})_3(\text{SCN})_3$ с молярным коэффициентом $\epsilon_{455} = 10^4$. В более кислой среде (1 н. раствор HCl) образуется соединение типа соли ацидокомплекса: $(\text{DiantH})_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, для которого $\epsilon_{475} = 3,5 \cdot 10^4$, что характеризует очень высокую чувствительность реакции. Подобные соединения описывают иногда как ионные ассоциаты типа $[\text{AmH}^+][\text{MeX}_n^-]$; предполагается, что диссоциация их в неводной фазе отвечает этому строению. Однако изучение равновесий в хлороформном растворе [13] показывает, что комплекс действительно заметно диссоциирует, но диссоциация идет не по ионному, а по молекулярному типу:



При достаточном избытке роданида диантипирилметана образуются наиболее интенсивно окрашенные комплексы. Высоко чувствительна также реакция образования тройных комплексов в системе: титан — роданид — диантипирилметан; для этого комплекса $\epsilon_{420} \sim 6 \cdot 10^4$. По интенсивности окраски эти соединения соответствуют комплексам металлов с органическими красителями, хотя хромофором здесь, несомненно, является ион металла.

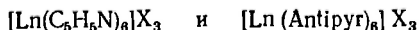
Дiantiпирилметан образует окрашенные комплексы аминного типа с некоторыми металлами (имеющими хромофорные свойства) также в водном растворе. Однако поглощение этих комплексов обычно сдвинуто в сторону ультрафиолета, что менее удобно для фотометрии. Наиболее важны для фотометрического анализа тройные соединения $\text{Diant} - \text{Me} - \text{SCN}$. Значительная прочность связи $\text{Me} - \text{Diant}$ приводит к тому, что диантипирилметан нередко замещает (частично или полностью) атомы кислорода в гидроксо-комплексах или способствует их замещению роданид-ионами. При этом образуются комплексы негидролизovaných форм высоковалентных металлов, что значительно увеличивает их хромофорный эффект. Последний обусловлен переносом (сдвигом) электронов от лигандов к центральному атому, поэтому естественно, что комплексы, например, Ti^{4+} -иона сильнее окрашены, чем комплексы титанил-иона TiO^{2+} . Обращает также внимание влияние лигандов, содержащих спиртовые или фенольные группы. Здесь, вероятно, проявляется связь $\text{Me}^{n+} - \text{O}$, в результате чего такие комплексы окрашены слабее, чем, например, аналогичные им роданиды.

Так, комплексы, образующиеся в системе титан — пирокатехин — диантипирилметан $Ti(Diant) (C_6H_4O_2)_2$, имеют значительно меньший молярный коэффициент светопоглощения ($\epsilon_{330} = 8 \cdot 10^3$) по сравнению с названными выше роданидами. Добавка спирта в хлороформные экстракты резко ослабляет светопоглощение, причем спектр поглощения в видимой части понижается и одновременно несколько усиливается полоса в ультрафиолете. Даже примесь спирта, который обычно прибавляется к хлороформу для увеличения его устойчивости при хранении, изменяет спектр поглощения. Такая добавка спирта, составляющая приблизительно 0,2 моль C_2H_5OH в 1 л хлороформа, более чем вдвое ослабляет оптическую плотность хлороформного экстракта титан — диантипирилметан — роданидного комплекса [14]. Подобным же образом добавление спирта или ацетона влияет на аналогичные комплексы железа и циркония, комплекс последнего поглощает в ультрафиолете [15].

При экстракции окрашенных диантипирилметан-роданидных комплексов, значительный избыток свободного диантипирилметана ослабляет окраску в тех случаях, если металл способен к образованию комплексов аминного типа (титан, железо).

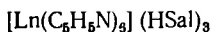
Однако при достаточном количестве диантипирилметана образование и экстракция тройных соединений типа $(DiantH)_m [Me(SCN)_n]$ дает возможность уже при сравнительно небольших концентрациях роданида (1 моль) получить комплексы с большим числом координированных роданид-ионов ($n=6$). Такие комплексы очень интенсивно окрашены, что позволяет повысить чувствительность определения титана [16], молибдена [17], ниобия и др.

Диантипирилметан нельзя рассматривать как азотистое основание. Из его строения, а также по инфракрасным спектрам его комплексов очевидно, что при образовании солей с простыми анионами или анионными комплексами металлов или при образовании комплексных катионов аминного типа значительную роль играют $C=O$ -группы реактива. Тем не менее диантипирилметан близок по свойствам к типичным азотистым основаниям, строение которых способствует образованию координационных связей металл — азот. Так, выше указывалось, что в системе пиридин — ион металла — салицилат образуются комплексы типа аммиакатов и типа аммонийных солей в зависимости от pH. Антипиридин, который является простым аналогом и исходным веществом для получения диантипирилметана, также способен к образованию комплексов обоих типов. Кроме названных ранее элементов, комплексы аминного типа образуют редкоземельные элементы (в формулах Ln):



Сходство состава и свойств пиридиновых и антипиридиновых комплексов редкоземельных элементов [18] указывает на близость

их строения. Аналогичные тройные соединения получены также с салицилатами редкоземельных элементов [19]:

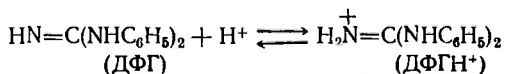


Подобные соединения имеют значения для люминесцентного определения некоторых лантаноидов.

§ 3. Соединения высокомолекулярных аминов с ацидокомплексами металлов

Выше были рассмотрены тройные соединения, где органическое основание может образовывать как «комплексы аминного типа» (в том числе хелатные), так и соединения типа аммониевых солей. Кроме этой подгруппы тройных соединений, известно много случаев, когда азотистое основание имеет очень слабую способность образовывать координационную связь с электроноакцепторными ионами металлов, т. е. почти не дают комплексов аминного типа. Тем не менее многие из таких оснований образуют аммонийные соли с ацидокомплексами металлов. Образование соединений этого типа широко применяется для экстракционного разделения элементов как для целей анализа, так и в технологии редких металлов.

Для экстракционно-фотометрических методов анализа представляет интерес ряд высокомолекулярных органических оснований. Например, новые возможности для анализа установлены при использовании дифенилгуанидина (ДФГ), который в кислой среде переходит в дифенилгуанидиний ион:



Свободное основание почти нерастворимо в воде, растворимо в хлороформе и некоторых других органических жидкостях. С различными ацидокомплексами дифенилгуанидиний образует соли, легко экстрагирующиеся органическими жидкостями. Кроме ацидокомплексов металлов, представляет интерес применение этого основания для экстракции соединений металлов с органическими реактивами, имеющими сульфогруппы [20].

Большинство комплексов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) представляют собой, в соответствии с их строением, отрицательно заряженные ионы. В фотометрическом анализе ЭДТА нередко применяют для маскирования некоторых мешающих элементов, в частности при экстракционно-фотометрическом определении других металлов. При этом принимают, что ЭДТА-комплексы металлов не экстрагируются вследствие наличия у них отрицательного заряда. Однако при введении в эту систему дифенилгуанидина экстрагируются комплексы железа, тория и др.

[21] в виде тройных соединений (ДФГН^+) $[\text{MeY}]$ (где Y — анион ЭДТА).

С помощью дифенилгуанидина экстрагируются также окрашенные комплексы молибдена с тиогликолевой кислотой и др. [22].

К группе тройных комплексов относят соединения: алкалоид — ацидокомплекс металла. Такие реакции применимы для определения алкалоидов [23], а также для определения металлов в виде галогенидных или салицилатных ацидокомплексов. В последнем случае, в частности, наблюдается иногда образование четырехкомпонентных (четверных) комплексов. Так, ацидокомплекс салицилата ванадила образует с хинином (Q) экстрагирующееся тройное соединение (Q—V—Sal) с максимумом поглощения при 580 нм . Если теперь в водный раствор ввести фторид-ион, то последний переходит в экстракт, вызывая при этом усиление светопоглощения и сдвиг максимума до 530 нм . Анализ равновесия показывает [24], что фторид входит в состав комплекса с отношением $[\text{V}]:[\text{F}]=1:1$, образуя четверное соединение (Q—V—F—Sal).

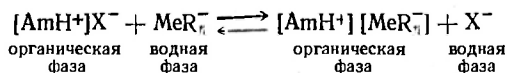
Трибутиламин образует тройные экстрагируемые соединения с винноокислыми и лимоннокислыми комплексами металлов [25, 26].

Образование аммониевого типа солей высокомолекулярных оснований с ацидокомплексами металлов, как было отмечено выше, очень широко применяется для экстракционного разделения элементов; этому вопросу посвящен ряд обзоров [27—29]. В последнем обзоре [29] сделаны попытки обобщить некоторые данные и установить хотя бы частные закономерности. В частности, показано, что прочность связи в образующихся соединениях растет при переходе от первичных аминов к вторичным или третичным.

В рассматриваемой области новые экспериментальные данные появляются в литературе с такой быстротой, что общие закономерности еще далеко не установлены. Так, ряд данных указывает на значение разветвленности цепи амина, особенно при наличии нескольких аминных групп. Иногда обнаруживается сильный эффект при введении в систему небольших количеств спирта или других кислородсодержащих растворителей. Поэтому теории, рассматривающие подобные реакции, как образование ионных ассоциатов $\text{AmH}^+ - \text{MeX}_n^-$, пользуются, несомненно, лишь упрощенными моделями системы.

Для реакций в системе высокомолекулярный амин — ион металла — электроотрицательный лиганд часто характерно взаимодействие типа ионного обмена. Многие высокомолекулярные основания, нерастворимые в воде, применяются в виде растворов в инертном растворителе, как бензол, керосин, хлороформ и т. п. При встряхивании такого раствора с кислотой (HF , HCl , H_2SO_4 и др.) образуются соли высокомолекулярных оснований, которые также нерастворимы в воде и растворимы в органической жидкости. Таким образом, в органической фазе находится аммониевая соль $[\text{AmH}]\text{X}$, химические свойства которой аналогичны аниониту

в X-форме. Поэтому такие системы обычно называют жидкими анионитами; многие методы разделения, разработанные для обычных (полимерных) анионитов, хорошо выполняются с жидкими анионитами. При взаимодействии жидких анионитов с водными растворами ацидокомплексов металлов происходит ионный обмен по схеме:

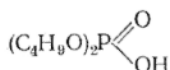


Из различных высокомолекулярных аминов наиболее часто применяют следующие (кроме названного выше дифенилгуанидина) — трибензиламин (ТБА): $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$, триоктиламин (ТОА): $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2]_3\text{N}$ и другие.

Для экстракции применяют 5%-ные или 10%-ные растворы ТБА или ТОА или других оснований в ксилоле, керосине и т. д. Для тех же целей применяют четвертичные основания, например, тетрагексиламмониййодид $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_4\text{NI}$ и тетрафениларсонийгалогенид $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Hal}$.

По химизму реакций и по области применения к указанной выше группе близки многие кислородсодержащие экстрагенты. В частности, широко применяются различные полные и кислые эфиры фосфорной кислоты. Так, имеется много методов, основанных на применении трибутилфосфата (ТБФ) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ и некоторых других [25].

Применяют также неполные (кислые) эфиры фосфорной кислоты, например дибутилфосфат (ДБФ)



ДБФ и подобные соединения экстрагируют катионные формы высоковалентных металлов. Для ТБФ и его аналогов характерно образование соединений оксониевого типа с ацидокомплексами металлов. Аналогичный характер имеют соединения сольватного типа, образующиеся при экстракции роданидных и других комплексов эфирами, кетонами и спиртами.

Для многих случаев методов изомольных серий установлено образование соединений с простыми стехиометрическими отношениями в системе ТБФ (или металл) — электроотрицательный лиганд.

К рассмотренной выше группе соединений весьма близки многие другие, хотя химизм их образования еще менее изучен. Так, экстракция ацидокомплексов, например $\text{H}[\text{Fe}(\text{SCN})_4]$ или $\text{H}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, кислородсодержащими растворителями также связана с образованием ониевых (оксониевых) соединений. Известны случаи, когда введение кислородсодержащих растворителей в

экстракционную систему вода — хлороформ приводит к изменениям, которые указывают на химическое воздействие с образованием тройных соединений. Так, введение небольших количеств спирта в систему ванадий — оксихинолин (в хлороформе) приводит к изменению спектра поглощения. Изменение полосы поглощения настолько заметно, что предложены фотометрические методы определения спирта с использованием этого явления [30, 31]. Выше упоминалось также влияние спирта на диантипирилметан-роданидные комплексы в хлороформе.

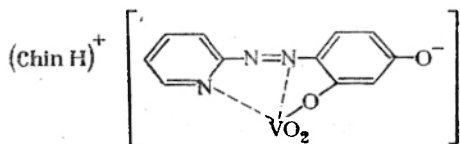
Для экстракции ацидокомплексов металлов кислородсодержащими растворителями отмечается значение полярности и строения растворителя, в частности пространственной «доступности» атома кислорода [32].

Образование тройных соединений типа аммониевых солей создает иногда новые возможности экстракционно-фотометрических методов. Так, оксихинолилат магния не экстрагируется хлороформом, а при введении бутиламина экстрагируется [33]. Предполагается образование соединения типа $[RNH_2H][MgOxin_3]$.

Известно, что этнлендиаминтетрауксусная кислота является энергичным полидентатным лигандом, который может занять 4 или даже 6 координационных мест вокруг атома металла. Тем не менее установлено [34], что даже первичные амины уменьшают поглощение ЭДТА-комплексов при 720 нм. Это явление предложено использовать для определения аминов.

Ализарины редкоземельных элементов в присутствии аминов образуют тройные соединения, что дает возможность увеличить чувствительность и избирательность определения [35].

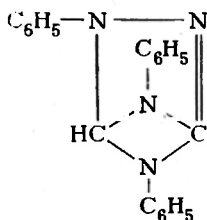
Из других тройных соединений, где хромофором является электроотрицательный лиганд, можно назвать комплекс, образующийся в системе: ванадий (V), пиридилазорезорцин (ПАР) и хинин. Первые два компонента образуют окрашенный комплекс анионного характера. Этот комплексный анион реагирует с катионом хинина (и других алкалоидов), причем получающееся соединение экстрагируется хлороформом [36]



Выше упоминались другие соединения металлов с окрашенными реактивами, причем наличие сульфогруппы обуславливает растворимость соединения в воде. Однако при необходимости такое соединение можно экстрагировать; для этого вводят основа-

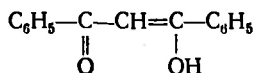
ние, например дифенилгуанидин. Последний образует соли с сульфогруппой реактива, что обуславливает растворимость соединения в органических жидкостях.

Нитрон [1,4-дифенил-(3,5-эндоанил)-дигидро-1,2,4-триазол]



при избытке роданида образует со многими металлами интенсивно окрашенные соединения, экстрагирующиеся неполярными растворителями [36]. Эти соединения во многих отношениях аналогичны описанным выше комплексам диантипирилметана, хотя нитрон, по-видимому, не образует координационных соединений с металлами.

Число известных соединений в системах амин—металл—электроотрицательный компонент очень велико. Однако строение и свойства их недостаточно изучены. В частности, в ряде случаев, по-видимому, недостаточно представлений о координационной сфере с шестью местами. Например, в системе: лантаноид—дибензоилметан (ДБМ)—фенантролин (Phen) образуются соединения с отношением компонентов: $[Ln]:[Phen]:[ДБМ]=1:1:3$. Учитывая состав соединения, а также способность к координации как фенантролина (см. выше), так и дибензоилметана (дикетон):



можно предположить, что в этом соединении координационное число должно быть равно восьми [37].

Действительно, как дибензоилметан, так и фенантролин занимают не менее двух координационных мест. Следовательно, 1 *г*-ион лантаноида, соединяясь с 4 *моль* бидентатного лиганда, образует смешанный (тройной) комплекс с координационным числом 8 [38].

В других описанных выше случаях следует предполагать «внешнесферную связь», так как простая ионная ассоциация не должна изменять спектров поглощения.

Соединения ацидокомплексов металлов с основными красителями. Возможности фотометрического определения ряда элементов, в особенности бора, сурьмы и тантала, значительно улучшились с разработкой методов, основанных на экстракции соединений их ацидокомплексов с основными красителями. В описанных

выше тройных соединений хромофором чаще всего был центральный атом металла, а иногда — электроотрицательный лиганд (ализарин, ПАР и т. п.). Очевидно, вполне возможно также образование окрашенных тройных соединений при реакции бесцветных ацидокомплексов металла с основными красителями. В образующихся соединениях связь между атомом аминного азота красителя и ионом металла не установлена с достоверностью ни в одном случае. Наблюдающаяся иногда специфичность реакции, отношение к органическим растворителям и другие свойства указывают лишь на внешнесферную связь. Что же касается оптических свойств рассматриваемой группы соединений, они близки к ионным ассоциатам; спектр поглощения основного красителя почти не изменяется при реакции с ацидокомплексом. Иногда при этом образуются осадки, цвет которых заметно отличается от цвета красителя в растворе (так называемые твердофазные цветные реакции). Однако изменение спектра поглощения невелико. Поэтому применение таких реакций в фотометрическом анализе в большинстве случаев целесообразно лишь в связи с экстракционным отделением продукта реакции от избытка основного красителя. При этом особое значение имеет выбор растворителя.

Следует различать два случая.

а) Необходимо не фотометрическое определение элемента, а лишь его отделение. Тогда, разумеется, наилучшим экстрагентом является органическая жидкость, хорошо извлекающая данный элемент в виде его ацидокомплекса или соли последнего с красителем. Например, для полного извлечения фторотанталата* в виде соли его с кристаллическим фиолетовым одним из лучших экстрагентов является хлороформ или хлорбензол [39]. Эти растворители извлекают 98% тантала и характеризуются широким интервалом оптимальной кислотности: от 2 н. раствора H_2SO_4 до pH 3. Хорошими экстрагентами являются также некоторые кислородсодержащие растворители, которые частично извлекают $HTaF_6$ даже без добавления красителя.

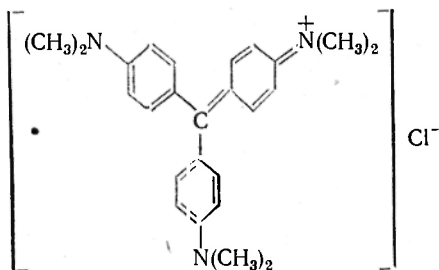
б) Однако если необходимо не просто извлечение тантала, а его фотометрическое определение, названные выше органические растворители непригодны: они хорошо извлекают свободный краситель (его простую галоидную соль). Краситель, как всякий реактив, вводится в избытке, а спектр поглощения его, как сказано выше, не изменяется при соединении с ацидокомплексом. Поэтому для фотометрического анализа по рассматриваемой схеме необходимо выбрать в качестве экстрагента особый растворитель: он должен извлекать соль $[AmH^+][MeX_n]$, но не должен извлекать краситель или, точнее, его простую соль $[AmH^+]X^-$. Многочисленные исследования в разных лабораториях показывают, что одним из лучших экстрагентов для названных целей является бензол или толуол.

* Контроль по радиоактивному изотопу тантала.

Характерно, что бензол и толуол не растворяют в отдельности ни ацидокомплекс HMeX_n , ни простую* соль красителя $[\text{AmH}^+]\text{X}^-$. Таким образом, свойства тройного соединения $[\text{A}_m\text{H}^+][\text{MeX}_n^-]$ сильно отличаются от свойств типичных ионных ассоциатов (ср. соединения дифенилгуанидина, трибензиламина и т. п.). Экстракцию бензолом соединения основного красителя с ацидокомплексом нельзя рассматривать ни как ионный обмен на жидком ионите, ни как соэкстракцию. Из различных терминов для данного процесса наиболее соответствует название кооперированная экстракция.

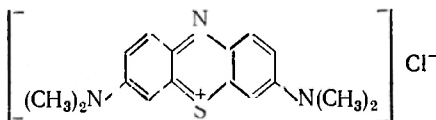
В рассматриваемых методах наиболее часто применяют следующие красители.

Кристаллический фиолетовый (КФ)

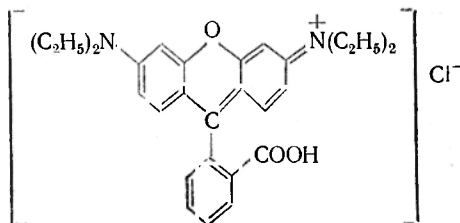


(Кристаллизуется с 9 молекулами воды)

Метиленовый синий (МС)



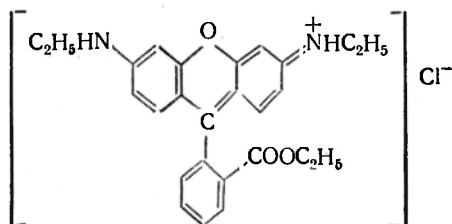
Родамин С (или В) (РС)



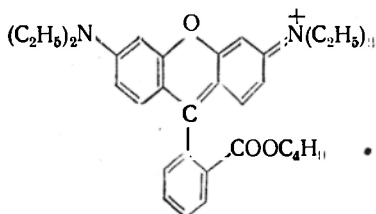
Родамин С имеет карбоксильную группу, что вызывает некоторые затруднения при использовании его в качестве основания. Поэтому для решения рассматриваемых здесь задач чаще используют этиловый или бутиловый эфиры аналогов родамина С.

* Свойства основных красителей близки к свойствам некоторых переходных металлов: при больших концентрациях ионов Cl^- , Br^- , I^- или SCN^- образуются малодиссоциированные галогениды красителей, которые извлекаются бензолом и др.

Родамин Ж (или 6Ж)



Бутилродамин (БР)



Кроме названных выше, в литературе описано много других красителей, однако преимущества их, как правило, не установлены. Мало изучено также влияние введения тех или других функциональных групп на свойства реактива. Некоторые исследователи [40] показывают, например, что для основных антипириновых красителей нецелесообразно вводить в молекулу реактива гидрофобные группы. При этом чувствительность качественной реакции возрастает, так как уменьшается растворимость в воде продукта реакции, $[AmH^+][MeX^-]$; однако для количественного анализа это не улучшает условий, так как одновременно увеличивается результат холостого опыта в связи с тем, что простые соли также менее растворимы, чем их аналоги, не содержащие гидрофобных групп.

Описанный выше тип соединений широко применяется для фотометрического определения ряда металлов, для которых ранее почти не было хороших методов. В приведенных ниже примерах, если не указано отдельно, в качестве растворителя применялся бензол или толуол.

Для количественного фотометрического определения сурьмы в виде $HSbCl_6$ описан родамин С [41], а также метиловый фиолетовый [42, 43]. Определение требует тщательного соблюдения определенных условий [43, 44], так как сурьма экстрагируется только в негидролизованной форме. Между тем при кислотности, оптимальной для экстракции, сурьма довольно быстро гидролизует.

Таллий экстрагируется в виде $H[TlCl_4]$ при введении родамин С [45]. Аналогично экстрагируются галлий [46] и золото [47] (последние — изопропиловым спиртом).

Для определения тантала одним из наиболее чувствительных и избирательных методов является [48—50] экстракция фторотантала кристаллического фиолетового $[K^+F^-][TaF_6^-]$. Важно, что постоянный спутник тантала, а именно — ниобий, образует гидролизованные формы $H[NbOF_4]$; гидролизованные же формы различных элементов обычно не экстрагируются.

Для определения бора его переводят во фторидный комплекс HBF_4 , который экстрагируется бензолом в виде солей с основными красителями [49, 50]. Здесь также очень важно соблюдение определенной кислотности, так как гидротропная форма, а именно $\text{H}(\text{BOHF}_3)$, не экстрагируется.

Описаны аналогичные методы для определения цинка (в виде роданида), кадмия и других элементов [51].

Теория этих важных методов разработана мало. Обычное представление о подобных соединениях, как о ионных ассоциатах, является лишь упрощенной моделью. Такая схема дает возможность описать некоторые термодинамические характеристики реакции, влияние концентрации красителя, отмечает значение размера иона красителя [52]. Однако указанное представление не объясняет многих важных особенностей, например влияния pH, влияния концентрации электроотрицательного лиганда и др. Ионный ассоциат представляет собой продукт простого сочетания двух ионов, спектр поглощения такого ассоциата в значительной степени аддитивен, а прочность определяется главным образом зарядом и радиусом ионов — компонентов. По спектрам поглощения рассматриваемая группа окрашенных соединений отвечает ионным ассоциатам. Однако многие другие свойства не определяются только зарядом и радиусом ионов компонентов. Например, выше отмечалось большое влияние гидролиза галогенидных комплексов. Между тем если принять за основу теорию ионных ассоциатов, названное влияние нельзя объяснить. Действительно, замена в ацидокомплексе одного иона фтора на гидроксил-ион почти не изменяет размера, расположения в пространстве и эффективного заряда комплекса: анион $[\text{BF}_4]^-$ в этом отношении практически не отличается от аниона $[\text{BF}_3(\text{OH})]^-$. Однако первый комплекс образует с основным красителем хорошо экстрагирующиеся соли, тогда как второй не реагирует. Аналогичные явления имеют место для сурьмы, тантала и др. Ряд важных вопросов, как выбор оптимального значения pH, выбор оптимальной концентрации электроотрицательного лиганда и многие другие, нельзя решить с помощью теории ассоциатов; они пока решаются лишь эмпирически.

В общем все эти факторы действуют независимо друг от друга [53, 54]. Поэтому целесообразно кислотность раствора создавать, например, серной кислотой, а концентрацию галогенид-иона (или роданид-ионов) — соответствующей солью щелочного металла. Повышение концентрации анионов лиганда способствует более полному связыванию определяемого иона в ацидокомплексе. Однако повышение концентрации аниона Hal^- имеет границу, после которой начинает сильно экстрагироваться простая соль красителя AmHNaI . Выбор оптимальной кислотности также очень важен, хотя теория вопроса здесь еще менее ясна. При низкой кислотности возможно образование слабоокрашенных и малодиссоциированных псевдооснований красителя. При сильном повышении кислотности экстракция часто также уменьшается вследствие образования различных протонизированных форм красителя. По-видимому, наиболее эффективной формой является однократно

протонизированный катион красителя, который реагирует с однозарядным анионом ацидокомплекса. Этим обычно объясняют, в частности, почему сурьма экстрагируется (HSbCl_6), а олово, образующее комплекс H_2SnCl_6 , не экстрагируется с красителями, хотя извлекается, например, хлороформным раствором диантипирилметана. Вследствие гидролиза некоторых ацидокомплексов (HBF_4 , HSbCl_6) иногда для их образования создают высокую кислотность, а затем перед прибавлением красителя разбавляют до более низкой кислотности.

§ 4. Комплексы металлов с двумя различными электроотрицательными лигандами

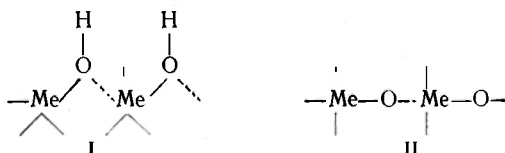
Выше уже обсуждались некоторые равновесные процессы с образованием комплексов типа $\text{FeCl}(\text{SCN})^+$ и т. п. Можно назвать еще немало подобных тройных (трехкомпонентных) комплексных соединений, имеющих значение в фотометрическом анализе. Например, один из наиболее распространенных методов определения урана основан на образовании интенсивно окрашенного желтого комплекса в растворе, содержащем карбонат и перекись водорода. Отдельно взятый карбонат образует с ураном слабо окрашенное соединение, а отдельно взятая перекись водорода осаждает уранил. Следовательно, фотометрическое определение основано на образовании смешанного перекисно-карбонатного комплекса уранила, свойства которого отличаются от свойств соответствующих двойных систем. Известен также ряд других смешанных комплексов, содержащих перекись водорода, точнее ион HO_2^- . Так, трехвалентное железо образует с этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА) комплекс желтого цвета FeY^- (где Y^{4-} — анион ЭДТА) или в щелочной среде $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$. С перекисью водорода железо не образует устойчивых комплексов, а в щелочной среде гидроокись железа катализирует разложение перекиси. Между тем при совместном присутствии ЭДТА и H_2O_2 при $\text{pH} > 10$ образуется тройной комплекс Fe^{3+} —ЭДТА— HO_2^- , интенсивно окрашенный в фиолетовый цвет. Подобные тройные соединения Me^{n+} — HO_2^- — X^- известны для ряда других металлов.

Возможно, что эти соединения играют важную роль в каталитических (кинетических) методах анализа, так как ион металла способствует переносу электрона от лиганда-восстановителя к лиганду-окислителю. Если ограничиться значением подобных соединений непосредственно в фотометрическом анализе, необходимо подчеркнуть особую роль рассматриваемого типа комплексов для химии высоковалентных металлов. В качестве примера подробнее можно рассмотреть образование некоторых окрашенных комплексов ниобия и тантала.

Еще недавно считалось, что тантал и ниобий не реагируют с большинством типичных металлохромных индикаторов, как ПАИ, ПАР, ксиленоловый оранжевый и др. Обычно эту инертность

объясняли сильным гидролизом солей ниобия и тантала, вследствие чего в растворе остается мало свободных ионов этих металлов, а различные гидролизованные формы мало активны, что связано, по-видимому, с их полимеризацией. Действительно, распространенные методы фотометрического определения тантала и ниобия основаны на образовании окрашенных комплексных соединений с анионами достаточно сильных кислот и лишь в сильно-кислой среде. Именно в этих условиях получают роданидный комплекс ниобия и фторотанталат основного красителя. Между тем реакции с металлохромными индикаторами требуют, как правило, некоторого повышения рН, так как в сильноокислой среде диссоциация индикатора сильно подавлена и концентрация его анионов недостаточна для образования комплекса.

Повышение же рН вызывает гидролиз ионов высоковалентных металлов, однако только гидролизом нельзя объяснить их малую реакционную способность по отношению к металлохромным индикаторам. Действительно, такие высоковалентные элементы, как цирконий или титан, образуют ряд окрашенных комплексов в сильноокислой среде (при рН 0—1). Известно также, что если раствор соли циркония содержит слишком много кислоты и его нейтрализуют сначала до рН 3—5, а затем подкисляют до рН 1, то после этого цирконий не реагирует с металлохромными индикаторами. Таким образом, реакционная способность зависит не только от рН, но и от состояния иона в растворе, а также от пути достижения этого состояния [55]. В частности, для циркония [56], ниобия и тантала большое значение имеет образование полимерных гидролизованных форм, звенья которых связаны через гидроксил (I) или кислород (II):



Ниобий находится в мономерной форме только в среде 10 н. раствора HCl, а тантал при любой допустимой кислотности всегда образует только полимерные формы. Полимерные формы довольно легко разрушаются многими комплексообразователями, как фторид, перекись водорода, иногда — оксалат и др. Однако крупные анионы металлохромных индикаторов очень медленно реагируют с полимерными гидролизованными формами высоковалентных ионов. Стояние или нагревание раствора не ускоряет образования окрашенного комплекса, так как при этом еще быстрее идет более глубокий гидролиз. При длительном стоянии или нагревании гидролиз становится, кроме того, менее обратимым. Это обусловлено, по-видимому, дегидратацией гидролизованных форм, т. е. переходом полимерных форм от типа I к типу II (см. выше), еще менее реакционноспособному.

Для подобных случаев особое значение имеет введение некоторого количества комплексообразователя, разрушающего полимерные формы. Такие вспомогательные лиганды называют иногда активаторами. При этом нет оснований предполагать, что вспомогательные лиганды, например F^- , H_2O и т. п., просто разрушают

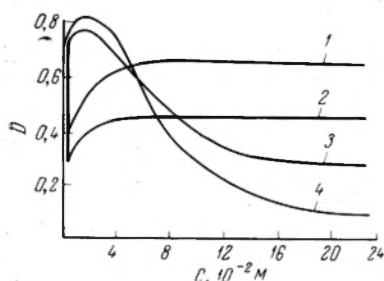


Рис. 105. Влияние вспомогательных комплексообразователей на образование окрашенных соединений ниобия с ксиленоловым оранжевым:

1 — $C_4H_8O_6$; 2 — H_2O_2 ; 3 — $H_2C_2O_4$; 4 — NaF .

полимерные формы и освобождают ионы высоковалентного элемента для реакции с металлохромным индикатором. Действительно, если в растворе, вследствие гидролиза, концентрация свободных Me^{n+} -ионов была недостаточна для образования комплекса с металлохромным индикатором, то эта концентрация должна стать еще меньшей при введении лиганда, разрушающего полимерные формы путем связывания металла в комплексе этого лиганда. Таким образом, повышение способности титана, тантала, ниобия и других к реакциям с металлохромными индикаторами, несомненно,

обусловлено тем, что вспомогательные лиганды входят также в состав смешанной координационной сферы окрашенного комплекса.

Сказанное подтверждается и тем, что большой избыток вспомогательного лиганда иногда приводит к ослаблению окраски.

Типичный пример влияния вспомогательного лиганда показан [57] на рис. 105. Фторид- и оксалат-ионы, образующие прочные комплексы с ниобием, сильно повышают способность ниобия образовывать окрашенные комплексы с ксиленоловым оранжевым. Однако уже при небольших концентрациях избытка NaF или $H_2C_2O_4$ (порядка 0,01–0,02 М) окрашенное соединение разрушается. Наоборот, перекись водорода и винная кислота повышают реакционную способность ниобия только после того, как в растворе создается более высокая концентрация этих вспомогательных лигандов (компонентов). Однако применение их делает определение более надежным, так как при значительном избытке перекиси водорода или винной кислоты они не ослабляют окраски.

Еще менее энергичные активаторы, как ацетилацетон, по-видимому, не доводят до конца деполимеризацию. Показано [58] образование твердых соединений с отношением $[Nb(Ta)] : [C_5H_8O_2] : [SCN^-] = 1 : 1 : 1$. Состав и свойства дают основание принимать это соединение за тройной (смешанный) комплекс с полимерным катионом $Nb_2O_4^{2+}$. С другой стороны, опыт показывает, что введение ацетилацетона в раствор, содержащий высоковалентные элементы и металлохромный индикатор, мало влияет на спектр поглощения.

Указанные выше особенности взаимодействия высоковалентных элементов с металлохромными индикаторами объясняют особенность ряда методов фотометрического анализа. В частности, для ниобия и тантала разработаны новые методы их фотометрического определения с ксиленоловым оранжевым и различными активаторами [57], с ПАР при использовании активатора — перекиси водорода [59] и др.

Образование тройных окрашенных соединений типа MeXU имеет место также и в тех случаях, когда хромофором является не один из лигандов, а центральный атом. Патровский [60] обратил внимание на то, что ЭДТА, который обычно вызывает обесцвечивание большинства комплексов металлов, наоборот, усиливает окраску пирокатехинового комплекса ниобия. Для определения ниобия и тантала довольно распространен метод, основанный на образовании их окрашенных комплексов с пирогаллолом или пирокатехином. При этом тантал образует окрашенный комплекс только в кислой среде, а ниобий — только в слабощелочной среде. Подробное исследование спектров поглощения соответствующих систем показало [61], что эти окрашенные соединения представляют собой тройные комплексы с двумя различными лигандами. Одним из этих лигандов является анион пирокатехина или пирогаллола (Pg), а другим — вспомогательный комплексообразователь. Последний иногда вводится при растворении навески в стадии подготовки вещества к анализу. Таким вспомогательным лигандом часто является щавелевая кислота. При этом спектры поглощения имеют следующие особенности. В кислой среде пирогаллат тантала (в отсутствие $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) бесцветен, полоса поглощения в видимой части спектра появляется только при введении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или ЭДТА и т. п. Таким образом, фотометрическое определение тантала основано на образовании окрашенного тройного соединения $\text{Ta}-\text{Br}(\text{Pg})-\text{ЭДТА}$.

Возможно, что образование окрашенного комплекса тантала в сильноокислой среде связано также с замещением лигандом — $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ или ЭДТА — части атомов кислорода в танталат-ионе. Известно, что подобное же замещение атомов кислорода титанила на диантипирилметан (или роданид и т. д.) сильно повышает хромофорные свойства титана. Комплексы, содержащие Ti^{IV} , всегда значительно более интенсивно окрашены, чем аналогичные комплексы титанила TiO^{2+} . При повышении pH пирогаллатные комплексы тантала оказываются более прочными, что и обуславливает отсутствие видимой полосы поглощения тантала при повышении pH. Наоборот, пирогаллат ниобия в кислой среде не окрашен. Бесцветным оказывается тройное соединение ниобий — оксалат — пирогаллат (если оксалат добавляется при растворении плава) или ниобий — ЭДТА — пирогаллат. Возможно также, что в сильноокислой среде связи пирогаллола с ниобием оказываются непрочными и образуется лишь бесцветный оксалатный комплекс ниобия. При увеличении pH увеличивается концентрация пирогаллат-ионов и образуется пирогаллат-оксалатный (или $\text{Pg}-\text{ЭДТА}$) комплекс ниобия. Образование тройного комплексного соединения ясно видно из спектра поглощения (рис. 106). В отсутствие вспомогательного лиганда кислый (pH 2,5) раствор смеси пирогаллола с ниобатом окрашен слабо (кривая 1) и максимум находится в ультрафиолетовой части спектра. После введения ЭДТА поглощение в видимой части спектра значительно усиливается (кривая 2).

Аналогичные явления, связанные с деполимеризацией и образованием тройных комплексов, имеют место и во многих других случаях при реакциях высоковалентных металлов с различными типами лигандов. Так, диантипирилметан является избирательным и чувствительным реактивом на титан (даже в отсутствие роданида). Несудобством является длительное время образования окрашенного соединения, что, по-видимому, связано с медленностью замены атома кислорода титанил-иона (или его полимерных форм) на диантипирилметан. Однако показано, что реакция значительно ускоряется при введении винной кислоты [62].

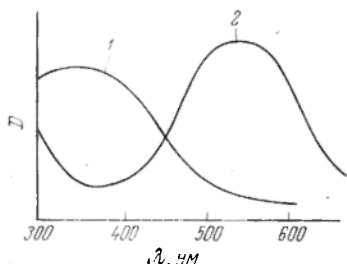


Рис. 106. Спектр поглощения раствора, содержащего ниобат калия и пирогаллол, после подкисления до pH 2,5 (кривая 1) и той же смеси после добавления ЭДТА (кривая 2).

При избытке винной кислоты полоса поглощения смещается в ультрафиолетовую часть спектра.

Лимонная кислота ускоряет также образование окрашенного соединения олова с фенилфлуороном [63]. Для высоковалентных элементов подобные

явления «кооперированного» действия двух лигандов встречаются довольно часто.

Образование комплексов атома металла с двумя различными хелатными реактивами показывает ряд интересных свойств этих соединений, перспективных для фотометрического анализа [64].

§ 5. Тройные гетерополикомплексы

Значение гетерополикомплексов для фотометрического определения фосфора, кремния и ряда других элементов хорошо известно (см. гл. 12, § 6). Теория строения гетерополикомплексов встречает большие трудности вследствие ряда необычных свойств этих соединений. Необычным является прежде всего большое число координированных групп.

Это, несомненно, связано с тем, что лиганды даже в отсутствие фосфора (кремния, мышьяка и др.) способны к образованию различных полимерных групп. В связи с этим строение гетерополикомплексов может быть представлено формулами $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ или $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$. Это несколько уменьшает трудности теоретического рассмотрения вопроса, однако не снимает этих трудностей. В рассматриваемом здесь разрезе вопроса очевидным является несомненный факт крайней перегруженности координационной сферы. Поэтому можно было предполагать, что при действии третьего компонента, способного реагировать с одним из компонентов гетерополиокислоты, последняя будет разрушаться. Например, можно было полагать, что при действии титана на фосфорно-

молибденовый комплекс последний будет разрушаться с образованием малорастворимого фосфата титана. Между тем опыт показывает, что при этом образуется новое соединение, содержащее три компонента: фосфат, титан и молибдат.

Некоторые из подобных соединений были известны ранее. Так, для определения фосфора широко применяется ванадийфосфорно-молибдат, который по ряду свойств имеет преимущества перед обычным фосфорномолибдатом. Известен также титанфосфорно-молибдат и другие гетерополикислоты, содержащие три различных компонента.

Все эти соединения применяются в фотометрическом анализе [65—70], как для определения центрального иона, например фосфора, так и для определения дополнительного компонента — ванадия, титана, ниобия. Фотометрическое определение фосфора в виде ванадийфосфорномолибденового комплекса более чувствительно, чем определение в виде фосфорномолибдата, так как полоса поглощения тройного комплекса сдвигается сильнее к видимой части спектра. Фотометрическое определение ванадия, титана и ниобия в виде тройных комплексов этих элементов с фосфорномолибдатом имеет в ряде случаев преимущества в отношении избирательности. Действительно, способность к образованию тройных соединений встречается более редко, чем способность к реакции с различными металлохромными индикаторами.

Эти тройные соединения имеют ряд характерных свойств, важных для применения в фотометрическом анализе. Прежде всего следует отметить, что тройные соединения часто более прочны, хотя, если учитывать сложность состава, можно было ожидать обратный эффект. Прочность выражается в том, что тройные гетерополикомплексы устойчивы в более широком интервале pH, чем обычные гетерополикомплексы [71]. Кроме того, для образования тройных гетерополикомплексов необходим меньший избыток реактива (молибдата). Это приводит к меньшей зависимости от присутствия посторонних ионов, связывающих молибдат, а кроме того, дает лучшие возможности отделения гетерополикислот от избытка реактива.

Тройные гетерополикомплексы имеют ряд характерных свойств, определяющих их химическую индивидуальность. Так, они обычно лучше растворимы в воде и меньше извлекаются неполярными органическими жидкостями, что дает возможность отделить их от обычных гетерополикомплексов [72]. Для фотометрического анализа важно также, что спектры поглощения тройных соединений более сдвинуты к видимой области спектра.

Строение тройных гетерополикомплексов недостаточно изучено. Имеются основания [73] полагать, что, по крайней мере в ряде случаев, дополнительный компонент (ниобий, титан) входит в комплекс не как новый лиганд, а образует сложную центральную группу, например фосфат титана или ниобия. Действительно, окраска таких комплексов обусловлена, несомненно, поляризацией

атомов молибдена, так как фосфору или кремнию, очевидно, нельзя приписать хромоформных свойств. Следовательно, увеличение в 2—3 раза молярного коэффициента поглощения в видимой части спектра следует объяснить тем, что изменился характер поляризующего центра, т. е. вместо центрального атома фосфора или кремния появился новый сложный центр, например фосфат ниобия или фосфат титана. Состав некоторых тройных гетерополикомплексов также соответствует этим предположениям: соотношение фосфата к ниобию приблизительно равно единице. Некоторые изменения состава происходят не при изменении концентрации молибдата, а при изменении кислотности, причем увеличение рН несколько увеличивает относительное содержание ниобия. Это отвечает образованию основного фосфата ниобия, который, вероятно, является центром соединения. Наконец, тройные комплексы этого типа более устойчивы по отношению к избытку фосфорной кислоты, тогда как обычная фосфорномолибденовая кислота, как известно, обесцвечивается при избытке фосфата. Это также соответствует предположению о возникновении сложного центра — фосфата титана или ниобия — в последних соединениях.

Таким образом, тройные гетерополисоединения представляют собой новую группу тройных комплексов. В этой группе, в отличие от рассмотренных выше, имеется однородная координационная сфера (молибдат- или полимолибдат-ионы), но образуется «смешанный» центр, точнее «центральная молекула» фосфата титана, ниобия или ванадия и т. д.

При образовании тройных гетерополикомплексов изменяются также окислительно-восстановительные свойства молибдена. Это дало возможность разработать ряд методов определения «третьих компонентов» по образованию восстановленных синих форм, например фосфорномолибденово-ниобиевого комплекса [74]. Химизм этих реакций восстановления мало изучен. Имеются данные [75] о том, что ниобий можно определять по образованию молибденовой сини также и в отсутствие фосфорной кислоты.

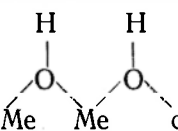
§ 6. Комплексы двух металлов с одним электроотрицательным лигандом

В фотометрическом анализе известно много случаев, когда два различных металла образуют смешанный (тройной) комплекс с одним и тем же лигандом. По некоторым формальным признакам эти соединения иногда похожи на некоторые полиядерные комплексы хрома, кобальта и других элементов. Однако здесь рассматриваются соединения, содержащие не два атома одного и того же металла, а два иона различных металлов или по крайней мере два иона различной валентности одного элемента. Связь обоих (различных) ионов с лигандом имеет комплексный характер; по-

этому здесь не рассматриваются соединения типа, например, $K_3[Fe(CN)_6]$, так как нет никаких данных о том, что в растворе ионы калия связаны с комплексной группой феррицианида.

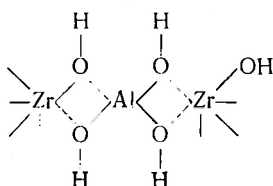
Тройные комплексные соединения рассматриваемого типа (два иона металла — один лиганд), вероятно, наименее изучены. Однако это не уменьшает их значения в фотометрическом анализе. К данной группе комплексов принадлежат различные по характеру соединения, которые можно разделить по крайней мере на четыре подгруппы.

Образование смешанных гидроксокомплексов. При образова-

нии цепи — Me — O — Me — или  совершенно естественно ожидать, что два различных металла могут войти в одну цепь полимерного иона оксо- или гидроксокомплекса, особенно если численные значения растворимости гидроокисей мало отличаются. Подобные явления хорошо известны в аналитической химии ниобия и тантала, которые в обычных (не комплексантах) кислотах находятся в виде различных полимерных гидроксокомплексов. В связи с этими явлениями многие свойства ниобия и тантала в смеси отличаются от их свойств, когда они находятся в отдельности [55]. Например, ниобий связывает в комплекс перекись водорода, образуя прочное соединение, имеющее характерную полосу поглощения в ультрафиолете и очень медленно реагирующее с перманганатом [75]. Тантал в солянокислых или сернокислых растворах находится в полимерной форме и при небольших концентрациях перекиси водорода почти не образует комплекса в обычных условиях; перекисный комплекс образуется лишь из фторотантала, если прибавить к нему H_2O_2 и $AlCl_3$. Таким образом, в обычных условиях можно рассчитывать, что тантал не будет препятствовать фотометрическому или титриметрическому определению ниобия. Однако при совместном присутствии тантал и ниобий образуют смешанные гидроксокомплексы и ниобий теряет те особые свойства и отличия от тантала, которые присущи ему в растворе, не содержащем тантала [76].

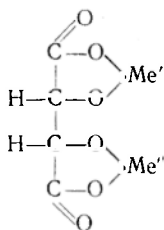
Подобные явления наблюдаются во многих случаях при взаимодействии высоковалентных металлов. Иногда такие явления удается использовать, наоборот, для повышения активности. Ранее упоминалось, что раствор циркония, предварительно нейтрализованный до pH 5—7, а затем подкисленный, почти не реагирует с металлохромными индикаторами, так как во время нейтрализации образуются полимерные гидроксоионы циркония. Однако активность циркония восстанавливается после подкисления значительно быстрее, если во время нейтрализации к раствору был прибавлен алюминий [77]. Несомненно, это обусловлено тем, что в последнем случае при нейтрализации раствора образуются смешанные гидр-

оксокомплексы, содержащие в отдельных звеньях ионы алюминия:



Связи $\text{Al} - \text{OH}$ легче разрываются при подкислении, чем связи $\text{Zr} - \text{OH}$, поэтому скорее образуются мономерные ионы циркония, реагирующие в кислой среде с металлохромными индикаторами.

Присоединение двух металлов к одному полидентатному лиганду. Известны случаи, когда свойства двух элементов, взятых в отдельности, при их реакции с некоторым комплексантом отличаются от свойств этих металлов, взятых при совместном присутствии. Очевидно, образование смешанных комплексов типа два металла — один лиганд может иметь место в том случае, если лиганд имеет достаточную протяженность, чтобы не возникали пространственные препятствия. Кроме того, образование таких смешанных комплексов облегчается, если хелатные группировки расположены на различных концах молекулы лиганда. Вероятно, таким требованиям в значительной степени отвечает винная кислота, для которой возможны комплексы с различными металлами Me' и Me'' :



Это предположение объясняет ряд хорошо доказанных случаев взаимного влияния двух металлов. Так, известен метод фотометрического титрования меди триэтилентетраминном. Тартрат не мешает этому определению. Алюминий образует комплекс с тартратом, но не реагирует с триэтилентетраминном. Таким образом, исходя из свойств этих систем в отдельности можно было полагать, что алюминий, в присутствии тартрата, не будет влиять на фотометрическое титрование меди триэтилентетраминном. Однако в действительности установлено, что образуется смешанный медь — алюминий — тартратный комплекс и простое титрование меди не удастся [78].

Известно также образование магний — железо — тартратного комплекса. Для фотометрического определения магния предложен ряд реактивов, одним из наиболее удобных является титановый

желтый, образующий с магнием в щелочной среде оранжевого цвета соединение. Присутствие тартратов мало влияет на образование окрашенного соединения магния. Железо (III) с тартратом в щелочной среде образует комплекс, не реагирующий с титановым желтым. Таким образом, по свойствам систем, изученных в отдельности, можно было предполагать, что тартрат будет хорошим маскирующим реагентом для связывания железа. Однако оказалось, что при совместном присутствии магния и железа оба они связываются тартратом, образуя смешанный комплекс, и магний не реагирует с титановым желтым [79].

К этой же группе тройных комплексов можно отнести ряд соединений, образующихся при взаимодействии некоторых металлов с диметилглиоксимом и оловом (II). Известно, что обычный диметилглиоксимат железа (II) образуется только в аммиачной среде и разлагается при $\text{pH} < 4$. Однако если железо реагирует с диметилглиоксиматом в сильно щелочной среде, а в качестве восстановителя вводится хлорид олова (II), тогда характер образующегося комплекса совершенно изменяется. Этот комплекс устойчив к кислотам до $\text{pH} \approx 1$; комплекс можно выделить в свободном состоянии, а из раствора этого комплекса олово лишь очень медленно осаждается сероводородом [80]. Интересно отметить при этом, что само по себе олово не проявляет заметной тенденции к образованию комплексов с диметилглиоксимом. Между тем совместно с железом, а также молибденом [81], рением [82] и другими образуются окрашенные комплексы, которые используются в фотометрическом анализе. Сначала предполагалось, что олово не входит в состав комплексов, а лишь играет роль восстановителя. Однако более подробное исследование показывает, что ни один из многочисленных восстановителей, испытанных в аналогичных условиях, не дает подобного эффекта; не образуются подобные окрашенные соединения и в тех случаях, если брать молибден или рений любой низшей валентности, получая их растворы электролитическим восстановлением. Образование тройных соединений в системе диметилглиоксим-ион металла — олово (II) отмечалось рядом исследователей. О строении подобных соединений данные пока отсутствуют.

Тройные соединения с «внешнесферной» связью. Известен ряд случаев, когда металл, сам по себе не образующий комплекса с некоторым простым (не хелатным) лигандом, тем не менее существенно влияет на свойства окрашенного комплекса другого металла. Так, ранее уже упоминалось о влиянии катионов щелочных металлов на экстракцию роданидного комплекса железа. Из экспериментальных данных [83] видно, что, например, при 3 н. концентрации роданида щелочного металла MeSCN коэффициент экстракции железа диэтиловым эфиром изменяется при $\text{Me} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ и Cs^+ соответственно следующим образом: 5,4; 2,4; 1,2; 0,3. Таким образом, катионы щелочных металлов, не образующие комплексов с роданид-ионами и стоящие вне координационной

сферы экстрагируемого комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$, весьма существенно влияют на свойства последнего. Это может быть объяснено и численно выражено константой «внешнесферного комплексообразования», т. е. образованием ассоциатов типа $\text{Me}^+ \dots [\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$.

Еще более заметно подобное внешнесферное влияние при некоторых других системах. Так, олово (IV) и железо (II) заметно влияют на спектр поглощения роданидного комплекса молибдена [84]. Значительные трудности возникают при определении молибдена в присутствии вольфрама [85]. В частности, установлено, что вольфрамовая кислота не выпадает в осадок в присутствии молибдата; кроме того, вольфрам оказывает влияние на скорость восстановления молибдена до пятивалентного, который образует окрашенный роданид. Ионы алюминия, не образующие прочных комплексов с роданид-ионами, снижают оптическую плотность раствора роданида молибдена [86].

Соединения, содержащие различные валентные формы одного и того же элемента. Различные соединения, содержащие атом одного и того же элемента в разных валентных состояниях, давно обращали на себя внимание. Многие из таких соединений интенсивно окрашены [87, 88]. Это наблюдение было основой одной из теорий, связывающих строение и окраску неорганических соединений. Выше (гл. 4) рассматривались соединения типа берлинской лазури или молибденовой сини или смесь FeO с Fe_2O_3 и т. п. Окраску таких твердых соединений объясняют осцилляцией электрона между двумя атомами элемента в одной молекуле. В растворе при смешивании соединений одного элемента в разных валентных формах наблюдается часто образование довольно интенсивно окрашенных комплексов. Так, давно известно, что при смешивании бесцветного раствора TiCl_4 со слабо-фиолетовым раствором TiCl_3 (в среде 2 M раствора HCl) образуется растворимое интенсивно окрашенное красно-фиолетовое соединение. Изучение спектров поглощения подтверждает образование соединения. Интенсивная окраска объясняется тем, что оба атома энергетически равноценны, т. е. потенциал ионизации одного атома титана точно равен сродству к электрону другого атома титана. Поэтому энергия переноса электрона в таком соединении близка к нулю и полоса поглощения смещается к длинным волнам [89].

Ряд исследований посвящен спектрам поглощения смеси SbCl_3 и SbCl_5 . Эти спектры не аддитивны и в ультрафиолете наблюдается новая полоса поглощения, которую объясняют либо образованием соединения сурьмы (IV), либо образованием смешанного хлоридного комплекса, содержащего трех- и пятивалентную сурьму [90]. Ранее было известно также о кристаллическом соединении Rb_2SbCl_6 интенсивно черного цвета [91].

Неаддитивность спектров поглощения смесей солей одного металла в разных валентных формах показана также в ряде других случаев, например для смесей $\text{Cu}^I\text{—Cu}^{II}$ [92], $\text{Sn}^{II}\text{—Sn}^{IV}$ [93], $\text{Pd}^{II}\text{—Pd}^{IV}$ [94].

Все приведенные выше группы тройных соединений в системе: два иона металла — один лиганд часто приводят к явлениям, которые называют потерей индивидуальности, т. е. к неаддитивному изменению свойств одного металла в присутствии другого. Эти явления нередко осложняют выполнение фотометрического анализа и требуют постоянного внимания при разработке методов анализа сложных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lister M., Kivington D., *Canad. J. Chem.*, **33**, 1591, 1603 (1955).
2. Kuto M., *Z. phys. Chem. N.F.*, **23**, 391 (1960).
3. Фридман Я. Д., *Ж. неорг. хим.*, **11**, 111 (1966).
4. Бабко А. К., *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*, изд. АН УССР, 1955.
5. Бабко А. К., *Ж. общ. хим.*, **18**, 1607 (1948).
6. Бабко А. К., Тананайко М. М., *Укр. хим. ж.*, **19**, 529, 666 (1953).
7. Бабко А. К., Тананайко М. М., *Ж. общ. хим.*, **23**, 1459 (1953).
8. Blau F., *Monatsh.*, **19**, 647 (1898).
9. Baxendale J., *Nature*, **162**, 777 (1948).
10. Lee T., Kolthoff I., Leussing D., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2348 (1948).
11. Живописцев В. П., *Зав. лаб.*, **16**, 1186 (1950).
12. Тананайко М. М., *Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР*, **14**, 114 (1963).
13. Бабко А. К., Тананайко М. М., *Ж. неорг. хим.*, **11**, 827 (1966).
14. Бабко А. К., Тананайко М. М., *Ж. неорг. хим.*, **7**, 571 (1962).
15. Тананайко М. М., *Укр. хим. ж.*, **29**, 505 (1963).
16. Тананайко М. М., Небылицкая С. Л., *Зав. лаб.*, **28**, 263 (1962).
17. Тананайко М. М., Блукке Л. А., *Укр. хим. ж.*, **29**, 974 (1963).
18. Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., *Изв. АН СССР, ОХН*, **1949**, 44.
19. Полуэктов Н. С., Овчар Л. А., *Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР*, **14**, 154 (1963).
20. Кузнецов В. И., Саввин С. Б., *Радиохимия*, **2**, 682 (1960); **3**, 79 (1961).
21. Золотов Ю. А., Петрухин О. М., Алимарин И. П., *Ж. анал. хим.*, **20**, 347 (1965).
22. Бусев А. И., Рудзит Г. П., *Ж. анал. хим.*, **18**, 840 (1963).
23. Бабко А. К., Конюшко В. С., *Ж. анал. хим.*, **21**, 389 (1966).
24. Бабко А. К., Волкова А. И., Гетьман Т. Е., *Доповіди АН УРСР*, **1963**, 620.
25. Ziegler M., *Naturwiss.*, **46**, 492 (1959).
26. Пятницкий И. В., Харченко Г. С., *Укр. хим. ж.*, **28**, 1115 (1962).
27. *Справочник химика*, т. IV, Изд. «Химия», 1965, стр. 84.
28. Оленович Н. Л., Мазуренко Е. А., Ермилова В. П., Рогачко М. М., *Зав. лаб.*, **30**, 389 (1964).
29. Шмидт В. С., Межов Э. А., *Успехи химии*, **34**, 1388 (1965).
30. Tanaka M., *Talanta*, **5**, 162 (1960).
31. Stiller M., *Anal. chim. acta*, **25**, 85 (1961).
32. Diamond R., *J. phys. Chem.*, **63**, 659 (1959).
33. Umland F., Hartmann W., Meckenstock K., *J. anal. Chem.*, **173**, 211 (1960).
34. Citron I., *Anal. chim. acta*, **33**, 612 (1965).
35. Сердюк Л. С., *Укр. хим. ж.*, **27**, 252 (1961); **31**, 302 (1965).
36. Бабко А. К., Волкова А. И., Гетьман Т. Е., *Ж. неорг. хим.*, **11**, 374 (1966).
37. Бабенко А. С., Толмачев В. Н., *Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР*, **14**, 160 (1963).
38. Мелантьева Е. В., Кононенко Л. И., Полуэктов Н. С., *Ж. неорг. хим.*, **11**, 362 (1966).

39. Алимарин И. П., Макарова С. В., Ж. анал. хим., 19, 90 (1964).
40. Живописцев В. П., Челнокова М. И., Ж. анал. хим., 18, 148 (1963).
41. Marek T., Anal. Chem., 19, 487 (1947).
42. Кузнецов В. И., Изв. АН СССР, ОХН, 52, 231 (1946).
43. Jean M., Anal. chim. acta, 11, 82 (1954).
44. Лурье Ю. Ю., Филиппова Н. А., Зав. лаб., 18, 30 (1952); 19, 771 (1953).
45. Feigl F., Gentil V., Guldstein D., Anal. chim. acta, 9, 393 (1953).
46. Onishi H., Sandell E., Anal. chim. acta, 13, 159 (1955).
47. Mac Nalty B., Woolard Z., Anal. chim. acta, 13, 154 (1955).
48. Пилипенко А. Т., Оболончик В. А., Укр. хим. ж., 24, 506 (1958).
49. Полуэктов Н. С., Кононенко В. И., Лауэр Р. С., Ж. анал. хим., 13, 396 (1958).
50. Алимарин И. П., Головина А. П., Гибало Н. М., Митцель Ю. А., Ж. анал. хим., 20, 339 (1965).
51. Павлова И. Н., Блюм И. А., Зав. лаб., 28, 1305 (1962).
52. Краснов К. С., Каширина Ф. Д., Яцимирский К. Б., Труды комиссии по аналитической химии АН СССР, 14, 59 (1963).
53. Бабко А. К., Чалая З. И., Ж. анал. хим., 16, 263 (1961); 18, 575 (1963).
54. Блюм И. А., Душина Т. К., Зав. лаб., 25, 135 (1959); 25, 250 (1961); 250 (1961).
55. Бабко А. К., Гридчина Г. И., Зав. лаб. 30, 773 (1964).
56. Бабко А. К., Гридчина Г. И., Ж. неорг. хим., 6, 1326 (1961); 7, 8-9 (1962).
57. Бабко А. К., Штокало М. И., Ж. анал. хим., 17, 1068 (1962).
58. Пилипенко А. Т., Савранский Л. И., Ж. неорг. хим., 10, 437 (1965).
59. Елинсон С. В., Победина Л. И., Ж. анал. хим., 18, 734 (1963).
60. Patrowsky V., Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 1774 (1958).
61. Бабко А. К., Лукачина В. В., Укр. хим. ж., 27, 682 (1961); 28, 371 (1962).
62. Лазарева В. И., Лазарев Д. И., Ж. анал. хим., 21, 172 (1966).
63. Рябчиков Д. И., Лазарев Д. И., Лазарева В. И., Ж. анал. хим., 19, 1110 (1964).
64. Дзиомко В. М., Руденко Н. П., Кременская И. П., в сб. «Химические реактивы и препараты», Труды ИРЕА, вып. 25, 1963, стр. 172-183.
65. Misson G., Chem. Z., 32, 633 (1908).
66. Никитина Е. А., Гетерополисоєдинєния, Госхимиздат, 1962.
67. Кокорин А. И., Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР, 8, 88 (1958).
68. Максимова И. В., Козловский М. Т., Ж. анал. хим., 2, 353 (1947).
69. Давыдов А. Л., Вайсберг З. М., Бурксер Л. Е., Зав. лаб., 13, 1036 (1947).
70. Вейцман Р. М., Зав. лаб., 25, 408, 552 (1959); 26, 927 (1960).
71. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф., Ж. неорг. хим., 6, 2091 (1961); 7, 1565 (1962).
72. Шкаравский Ю. Ф., Ж. анал. хим., 18, 196 (1963); 19, 320 (1964).
73. Шкаравский Ю. Ф., Ж. неорг. хим., 8, 2668 (1963).
74. Забоева М. Н., Барковский В. Ф., Ж. анал. хим., 17, 955 (1962).
75. Gujon J., Wollach U., Mellon M., Anal. Chem., 34, 640 (1962).
76. Бабко А. К., Лукианец И. Г., Набиванец Б. И., Ж. анал. хим., 20, 72 (1965).
77. Кузнецов В. И., Буданова Л. М., Матросова Г. В., Зав. лаб., 22, 406 (1956).
78. Flaschka H., Bitcher I., Speiglts R., Talanta, 8, 400 (1961).
79. Бабко А. К., Лутохина Н. В., Укр. хим. ж., 28, 359 (1962).
80. Бабко А. К., Михельсон П. Б., Ж. неорг. хим., 5, 2284 (1960).
81. Михельсон П. Б., Карманова Н. И., Ж. неорг. хим., 6, 503 (1961).
82. Бабко А. К., Михельсон П. Б., Василенко В. Г., Кононенко А. Г., Укр. хим. ж., 30, 310 (1964).
83. Миронов В. Е., Рутковский Ю. И., Ж. неорг. хим., 10, 1069 (1965).
84. Набиванец Б. И., Укр. хим. ж., 24, 775 (1958).

85. Потрохов В. К., Лебедева Л. И., Ж. анал. хим., **21**, 182 (1966).
86. Подберезский И. К., Труды Казахского ИМС, **2**, 232 (1960).
87. Hofman H., Hoschke F., Ann., **342**, 372 (1905).
88. Biltz H., Z. anorg. Chem., **127**, 169 (1923).
89. Jorgensen C., Acta chem. scand., **11**, 53, 80 (1957).
90. Whiting J., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **69**, 2076 (1947); **71**, 3809 (1949).
91. Jensen N., Z. anorg. Chem., **252**, 317 (1944).
92. Mac Connell, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3168, 5557 (1950).
93. Brown C., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1946 (1951).
94. Cohen A., Davidson N., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1955 (1951).

МАЛОРАСТВОРИМЫЕ ОКРАШЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ДРУГИЕ РЕАКЦИИ В ФОТОМЕТРИИ

§ 1. Малорастворимые окрашенные соединения

В фотометрическом анализе, как правило, применяются растворимые окрашенные соединения, так как для них легче достигается прямая пропорциональность между оптической плотностью и концентрацией определяемого вещества. Нерастворимые окрашенные соединения постепенно устраняются из практики анализа путем соответствующей замены реактивов. Например, ранее для определения кобальта применялся α -нитрозо- β -нафтол, образующий интенсивно окрашенное соединение с кобальтом; соединение это практически нерастворимо в воде. При стоянии наблюдается коагуляция взвеси, прилипание частиц к стенкам посуды и кювет, что приводит к общему изменению оптической плотности. Поэтому давно было предложено использовать различные приемы для того, чтобы получить не коллоидную взвесь, а истинный раствор окрашенного соединения. Так, растворимость нитрозо-нафтолата кобальта и других соединений повышается при введении 40—50% спирта или ацетона. Часто применяют также экстракцию неводными растворителями. Наиболее простым и распространенным методом является изменение реактива путем введения гидрофильной сульфогруппы. Поэтому в настоящее время кобальт определяют обычно нитрозо-Р-солью, представляющей сульфонат нитрозо-нафтола. Аналогично для определения алюминия и других элементов вместо применявшегося ранее ализарина используют ализарин С, представляющий собой тот же ализарин, в который дополнительно введена сульфогруппа. Благодаря влиянию сульфогрупп растворимость как самого реактива, так и его окрашенных комплексов увеличивается.

Несмотря на широкие возможности экстракционных методов, а также метода введения гидрофильных групп, и в настоящее время в ряде случаев применяются окрашенные соединения, которые не образуют истинных растворов, а только коллоидные взвеси. К таким соединениям принадлежат комплексы многих высоковалентных металлов с фенилфлуороном, пирокатехиновым фиолетовым и некоторыми другими.

Довольно распространенные методы определения тяжелых металлов в виде сульфидов ранее применялись очень широко. В настоящее время эти реакции используются главным образом как проба на тяжелые металлы в различных пищевых продуктах и других материалах. Часто в фотометрическом анализе применяют реакцию образования нерастворимого иодида ртутиаммония (реакция Несслера) для определения ионов аммония, а также реакции получения нерастворимых соединений гидроокиси магния с титановым желтым, магнезоном I, магнезоном II, фенозо, хинализарином, триазенами и т. д.

Свойства соединений, которые образуют ионы магния с красителями в щелочной среде, и причины возникновения окраски до сих пор окончательно не выяснены. По мнению многих авторов, при этом получаются соединения адсорбционного характера. Спектры поглощения соединения титанового желтого с гидроокисью магния полностью совпадают со спектрами поглощения этого же реактива в неводных растворах. Поэтому соединения с титановым желтым и другими реактивами этого типа можно рассматривать [1] как твердые растворы красителей в гидроокиси магния. Применение физико-химического анализа для изучения состава показало, что эти соединения не отвечают простым стехиометрическим соотношениям реагирующих компонентов. Однако для каждого красителя характерна своя предельная растворимость в гидроокиси магния, а именно: {титановый желтый}:[Mg^{2+}]=1:4; [фенозо]:[Mg^{2+}]=1:10 и [магнезон II]:[Mg^{2+}]=1:50. Эти данные также подтверждают образование в этом случае твердых растворов. Заметные количества ионов кальция, стронция и бария, а также небольшие количества алюминия, титана, железа и других ионов не мешают реакции на магний. Определению магния мешают заметные количества ионов, образующие в щелочной среде малорастворимые гидроокиси. При большом количестве аммонийных солей не осаждается гидроокись магния.

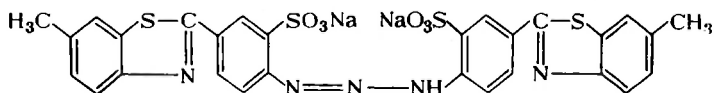
Цвет осадка и величина оптической плотности в сильной мере зависят от размера окрашенных частиц и при одинаковом содержании одного и того же вещества нередко получаются различные результаты. Поэтому при определении какого-либо компонента в виде окрашенного нерастворимого соединения необходимо строго придерживаться определенных условий при проведении реакции.

Прежде всего в случае применения этой группы реакций желательно использование стабилизаторов, т. е. веществ, которые препятствуют коагулированию осадка. В качестве таких веществ чаще всего применяют растворы гуммиарабика или крахмала, рекомендуют также другие вещества, например поливиниловый спирт [2].

Вторым обязательным условием является одинаковый порядок сливания растворов, как при подготовке испытуемого, так и стандартного растворов. Оптическую плотность растворов измеряют с помощью колориметров, фотометров, фотоколориметров или спек-

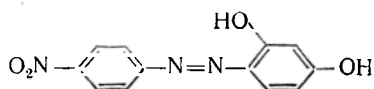
трофотометров. Метод шкалы в данном случае мало пригоден, а метод колориметрического титрования вообще не применим.

Титановый желтый [натриевая соль 2,2'-дисульфо-4,4'-ди-(6-метил-бензотиазолил-2)-диазаминобензола]:



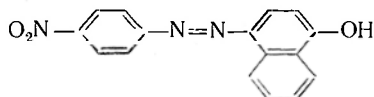
представляет собой желто-коричневый с красноватым оттенком порошок, который растворяется в воде и спирте, окрашивая раствор в желтый цвет. При осаждении гидроксида магния в присутствии титанового желтого образуется суспензия осадка, окрашенного от оранжевого до кирпично-красного цвета, в зависимости от содержания магния.

Магнезон I (*п*-нитробензолазорезорцин; 2,4-диокси-4'-нитроазобензол)



представляет собой темно-красный кристаллический порошок, который растворяется в щелочах, окрашивая раствор в малиновый цвет. В воде нерастворим. Плохо растворяется в горячем спирте, ацетоне, уксусной кислоте и толуоле, окрашивая раствор в слабый желтый цвет.

Магнезон II (*п*-нитробензол-азо- α -нафтол; 4-нитробензол-(1-азо-1')-4'-окснафталин]



представляет собой темно-коричневые или красные иглы со стальным блеском. Реактив хорошо растворим в растворах щелочей с образованием фиолетовой окраски. Реактив плохо растворим в органических растворителях, лучше других растворяется в нитробензоле.

§ 2. Реакции окисления — восстановления

Фотометрические методы, основанные на реакциях окисления — восстановления, сравнительно мало применяются в фотометрическом анализе. Чаще всего реакции окисления — восстановления используются для определения марганца, хрома, мышьяка, кислорода, галогенов, никеля и некоторых других компонентов.

Реакции окисления — восстановления в сильной мере зависят от кислотности раствора. Так, при определении марганца его окисляют до перманганата. Эта реакция хорошо проходит в кислой среде. При проведении реакции в нейтральной или щелочной среде марганец окисляется до низших валентностей и выпадает в осадок в виде двуокиси. Образование даже незначительных количеств двуокиси марганца в сильной мере искажает результаты визуального определения. В качестве окислителей марганца при-

меняют персульфат аммония (в присутствии нитрата серебра как катализатора), а также висмутат натрия, иодную кислоту и другие вещества. В качестве катализатора рекомендовано также применять соли кобальта и смеси солей кобальта и никеля. Однако практика показала, что эти катализаторы значительно менее эффективны, чем нитрат серебра.

Для определения хрома его окисляют до хромата и измеряют оптическую плотность щелочного или кислого раствора. В щелочной среде образуется хромат желтого цвета, а в кислой — бихромат оранжевого цвета. Полученный хромат можно также определять с помощью дифенилкарбазида.

Хром (III) окисляют теми же окислителями, которые применяют для окисления марганца. Хром (III) можно окислить до хромата также перманганатом или броматом в щелочной среде.

Реакции окисления — восстановления широко применяются для фотометрического определения иодида, бромидов, свободных галогенов или их соединений высших валентностей [3].

Свободные бром или иод можно фотометрировать в водных растворах и особенно хорошо в органических растворителях. Определению хлора и хлорида мешают ионы иодида и бромидов, поэтому их предварительно удаляют различными методами.

Наиболее часто свободный хлор определяют по реакции с *o*-толидином. *o*-Толидин окисляется при этом до продукта, окрашенного в интенсивно желтый цвет. Этот метод определения хлора является наиболее чувствительным. Кроме того, для определения хлора пользуются реакцией хлорирования метилового оранжевого [3]. Реакцию проводят в кислой среде и уменьшение оптической плотности измеряют при 505 *нм*. Подобная реакция применяется также для определения брома.

Для определения мышьяка его восстанавливают до элементарного состояния с помощью хлорида олова (II) в сильно солянокислой среде или с помощью гипофосфита, а также восстанавливая мышьяк до арсина. В первом случае измеряют оптическую плотность коллоидных растворов элементарного мышьяка, а во втором — арсин пропускают через фильтровальную бумагу, смоченную раствором нитрата серебра или бромидов ртути, и по почернению бумаги определяют содержание мышьяка.

Для колориметрического определения никеля широко используется реакция с диметилглиоксимом в присутствии окислителя. Реакция проходит в щелочной среде. При этом образуется соединение, окрашенное в малиново-красный цвет. По поводу химизма этого процесса в литературе ведется широкая дискуссия. Одни авторы считают, что при этом окисляется никель до четырех- [4—6] или трехвалентного [7], который и образует окрашенное соединение с диметилглиоксимом. Более вероятным является мнение других авторов, которые считают, что при этом происходит окисление диметилглиоксима, а полученный неустойчивый продукт образует окрашенное соединение с двухвалентным никелем

[8—10]. Однако состав окрашенного продукта реакции пока не установлен.

При определении селена и теллура часто применяют восстановление их до элементарного состояния и ведут определение их в виде коллоидных растворов.

§ 3. Реакции синтеза и разрушения органических соединений

Реакции синтеза и разрушения органических соединений лежат в основе определения нитрат-, нитрит-, аммоний-ионов, а также брома, хлора, перхлората и других окислителей. Кроме того, реакции синтеза органических красителей используются в косвенных методах определения многих ионов, которые осаждаются *o*-оксихинолином. После осаждения оксихинолината металла его отделяют и растворяют в кислоте. Затем полученный *o*-оксихинолин сочетают с продуктом диазотирования сульфаниловой кислоты и получают азокраситель. Измеряют оптическую плотность полученного красителя и по предварительно построенному калибровочному графику находят содержание определяемого металла.

При определении нитрита ведут сочетание α -нафтиламина с сульфаниловой кислотой в присутствии азотистой кислоты. При этом образуется азокраситель, концентрация которого пропорциональна содержанию нитрита. Вместо α -нафтиламина применяют также фенол и другие соединения.

В основе метода определения нитрата лежит реакция образования пикриновой кислоты, т. е. в кислой среде проводят нитрование фенолдисульфокислоты.

Для определения ионов аммония используют реакции образования красителей при взаимодействии аммоний-ионов с гипобромитом и фенолом или тимолом, а также другими соединениями. Полученные красители экстрагируются некоторыми органическими растворителями.

Хлорциан или бромциан взаимодействуют с пиридином с образованием глютаконового альдегида. Если провести конденсацию последнего с ароматическим амином, то образуется интенсивно окрашенный краситель. Эта реакция положена в основу определения свободных хлора и брома, которые при взаимодействии с цианидом калия дают хлорциан или бромциан.

Феноловый красный при взаимодействии в щелочной среде с гипобромитом образует бромфеноловый синий. По величине оптической плотности полученного синего раствора находят содержание брома или гипобромита. Для этих целей используется реакция образования пентабромрозанилина или тетрабромрозанилина, а также реакция образования эозина. В первом случае ведут реакцию между определяемым бромом и розанилином, а во втором случае с флуоресцеином.

Одной из наиболее чувствительных фотометрических реакций на сероводород является реакция образования метиленовой голубой.

Чувствительным методом определения селена является метод, основанный на реакции образования пиазселенола при взаимодействии селена (IV) с 3,3'-диаминобензидином.

Кроме перечисленных реакций в фотометрическом анализе применяются и другие методы, основанные на реакциях синтеза и разрушения органических соединений — особенно при определении органических компонентов.

§ 4. Фотометрическое определение по собственному светопоглощению

Простые (гидратированные) ионы слабо поглощают свет, т. е. их молярные коэффициенты поглощения невелики (см. гл. 4). Так, молярные коэффициенты поглощения хлоридов или нитратов редкоземельных элементов составляют от единиц до нескольких десятков; молярные коэффициенты поглощения растворов простых солей меди, никеля и хрома (III) составляют 100—200 единиц. Таким образом, фотометрические методы, основанные на измерении собственного светопоглощения гидратированных ионов некоторых металлов, как правило, обладают малой чувствительностью. В то же время определение любого иона без предварительного проведения химической реакции имеет большие преимущества [11, 12]. Прежде всего, такие методы требуют очень мало времени для выполнения анализа. В этом случае необходимо время только для наполнения кюветы и проведения измерения. Второе преимущество состоит в том, что не требуется расходовать реактивы. Но главное достоинство метода заключается в легкости применения автоматики в контроле производства, так как в данном случае по пути движения жидкости или газа необходимо лишь установить фотоэлемент и освещать его через слой контролируемых жидкости или газа светом с определенной длиной волны. Показания фотоэлемента записывают с помощью автоматических самописцев. Так можно определять содержание окислов азота при проведении различных процессов, содержание основного компонента в ваннах никелирования, меднения или хромирования, а также многие другие компоненты, которые поглощают свет в доступной для исследования области с помощью простой аппаратуры.

Чувствительность методов можно значительно повысить за счет увеличения толщины фотометрируемого слоя. Ведь в основе большинства обычных фотометрических методов определения различных компонентов лежат реакции, при которых образуются поглощающие свет соединения с молярным коэффициентом поглощения порядка $1 \cdot 10^3$, в этих случаях применяют кюветы с толщиной слоя в 1 см. Если увеличить толщину слоя до 10 см, можно определять концентрации сульфата меди или никеля с достаточной для контроля производства точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Лутохина Н. В., Ж. анал. хим., 17, 416 (1962).
2. Bradfield E., Anal. chim. acta, 27, 262 (1962).
3. Сборник «Колориметрические (фотометрические) методы определения металлов», пер. с англ. З. И. Подгайский, под ред. А. И. Бусева, Издательство, 1963.
4. Feigl F., Ber., 57, 758 (1924).
5. Мустафин И. С., Фрумина Н. С., Ж. неорг. хим., 5, 571 (1960).
6. Надежина Л. С., Коваленко П. Н., Ж. общ. хим., 24, 1734 (1954).
7. Пешкова В. М., Мельчаков Н. В., Методы анализа редких и цветных металлов, Изд. МГУ, 1956, стр. 93.
8. Бабко А. К., Ж. анал. хим., 3, 285 (1948).
9. Бабко А. К., Ж. неорг. хим., 1, 485 (1956).
10. Яцимирский К. Б., Графова З. М., Ж. общ. хим., 23, 935 (1953).
11. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И., Сборник трудов центрального научно-исследовательского института черной металлургии, вып. 31, 200 (1963).
12. Филипенко А. Т., Пестропавловская М. М., Школьник С. М., Карташева А. В., в сб. «Химический контроль производства в металлургической и металлообрабатывающей промышленности», Днепропетровск, Книжное изд-во, 1960, стр. 67.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбционные соединения 92, 369
Адсорбция молярная 38
Азокрасители 296 сл.
 производные салициловой кислоты 86
Азота окислы, определение 93, 373
Азотная кислота особой чистоты 231
Акво-ионы, определение 93
Активаторы 356
Ализарин 53, 65, 88, 270, 281, 368
 влияние pH 115, 124
 комплекс с борной кислотой 141
 свойства 66, 113, 287
 строение комплексов 283
Ализарин С 281, 368
Алюминий
 ализаринат 282
 колориметрическое определение 124
 комплексы 92
 — с медью и тартратом 362
 маскирование 150
 фторид 114
Алюминон 53, 282
 комплексы 115
 свойства 124
 специфичность 279
 строение комплексов 283
Аминокислотная кислота, строение комплексов 267
β-Аминоэтилмеркаптан 150
Амины
 комплексы 75
 — тройные 348
 — с ацидокомплексами металлов 345 сл.
Аммиак 79
 комплексы 76
 — с металлом и органическими основаниями 255
Аммиак 79
 чистый 231
Аммиакаты 76, 91, 255
Аммоний, определение по синтезу красителя 372
Аналитические концентраты 156, 159, 222
Аниониты жидкие 347
Анионы-комплексобразователи, влияние на определение металлов 151 сл.
Антипирин см. Диантипирилметан
Арсенazo III 150, 301
Аскорбиновая кислота 150
 восстановление гетерополиком-плексов 260 сл.
Ассоциаты ионные 163, 339, 353
Атомы, электронные уровни 67 сл.
Ауксохромы 82
Ауринтрикарбоновая кислота см. Алюминон
Ацетилацетон 150, 278, 356
Ацетон 248
Ацидокомплексы металлов
 комплексы с аминами 345
 — красителями основными 349
Аэрофлоты 329
Батохромный сдвиг 16
Бензол, полоса поглощения 82
Бериллий
 маскирование 150
 определение 150
Берлинская лазурь 64
Бихромат, спектр поглощения 142
Борная кислота 150, 152
 применение при работе с металлохромными индикаторами 140
Бренцкатехин 277

- Бром**
определение по синтезу красителя 372
— путем окислительно-восстановительной реакции 371
- Бромоксинолин** 118
- Бор**
комплексы тройные 349
определение в виде солей с основными красителями 353
- Бугера — Ламберта закон* 33 сл., 36, 170
для двухкомпонентной смеси 56, 142
- Бутилодамин** 352
- Буферные системы**
маскирующие 149
применение 140
- Бэра закон* 35
отклонения, влияние диссоциации комплекса 100 сл.
— — избытка реактива 107
— — концентрации комплекса 103 сл.
— — растворителя 103
- Валентность**
изменение при фотометрическом анализе 250
направленная 78 сл.
- Ванадий**
гетерокомплексы 92, 359
комплексы с перекисью водорода 91, 135, 251, 254
— — пиридазирезорцином и хинином 348
меркаптохинолинат 326
оксинолинат 132
определение в присутствии титана 254
пирокатехинат 132
салицилат 132
- Ванадийфосфорномолибдат** 359
- Визуальные методы измерения интенсивности окраски** 14, 170 сл.
- Висмут**
дитизонат 310, 322
комплекс(ы) галогенидные 91
— иодидный 115, 240, 251
— пирокатехиновый 138
— роданидный 91, 240
— с аналогами дитизона 324
— — диалкил- и диарилдитиофосфатами 329
— — дитиолом 329
— — тиомочевинной 328
— — тионалидом 326
маскирование, при экстракции дитизоном 323
- Висмут**
меркаптохинолинат 326
определение 247
— ксиленоловым оранжевым 150
«Внешнесферная» связь 363
«Внешнесферный» эффект 113, 130
Внутрикомплексные соединения 92, 267 сл.
- Вода** 78
очистка 230
- Водородные ионы, концентрация, значение при определении** 112 сл.
- Вольфрам**
выделение 159
комплекс(ы) галогенидные 91
— роданидный 91, 148, 240, 250
— с дитиолом 329
— — перекисью водорода 251, 254
маскирование 150
оксинолинат, определение в присутствии молибдена 150
роданид, определение в присутствии иодобия 148
- Воспроизводимость результатов** 137, 224 сл.
- Восстановители**
влияние на роданидные комплексы 250
гетерополикомплексов 260 сл.
- Высаливание** 161
- Галлий, определение ксиленоловым оранжевым** 150
- Галловая кислота, комплексы** 275
- Галогенидные комплексы** 91, 240 сл.
влияние кислотности 245
прочность 244
экстракция 248 сл.
— влияние окислителей 250
- Галогены, определение** 371
- Гематеин** 285
- Гематоцилин** 285
свойства 287
- Германий, определение фенилфлуоридом** 150
- Гетерополикислоты** 91
соли с основными красителями 261
- Гетерополикомплексы** 258 сл.
простые 358
разделение 264
тройные 358 сл.
- Гибридизация орбит** 79
- 8-Гидроксинолин** 292
- Гидроксокомплексы смешанные** 361
- Гидролиз комплексов** 113
- Гипобромит, определение по синтезу красителя** 372

Гипсохромный сдвиг 17
Гликоколь см. Аминоуксусная кислота
Глиоксаль-бис-(2-оксанил) 272, 298
«Групповой анализ» 127
Групповые методы анализа 144, 153

«Дентатность» лигандов 271
Деформация электронных оболочек 65
Диалкилдитиофосфаты 329
Диантипирилметан 75, 159, 342
 комплексы тройные 161, 358
Диарилдитиофосфаты 329
Дибензоилметан, тройные комплексы 349

Ди-(*o*-бифенил)-тиокарбазон 324
5,7-Дибром-8-оксихинолин 294
Дибутилфосфат, тройные комплексы 347

Дикетоны 278
Диметиламиноуксусная кислота 267
Диметилглиоксим 118, 150, 302
 тройные комплексы 363
Ди-(α -нафтил)-тиокарбазон 324
Ди-(β -нафтил)-тиокарбазон 324
1,2-Диоксидантрахинон см. Ализарин
1,2-Диоксидантрахинон-3-сульфо-
 кислота, натриевая соль см. Ализарин С

o-Диоксидбензол см. Пирокатехин
1,2-Диоксидбензол-3,5-дисульфокислота, динатриевая соль см. Тирон

1,2-Диоксинафталин 275
2,2-Диокси-4'-нитроазобензол см. Магнезон I

α , α' -Дипиридил 257
 тройные комплексы 341
Диспропорционирование тройных комплексов 336

Диссоциация комплексов
 влияние кислоты 112
 — на отклонение от закона Бэра 100 сл.
 степень 101 сл.
 ступенчатая 97, 131

Дистилляция 157
2,2'-Дисульфо-4,4'-ди-(6-метилбензотиазолил-2)-диазаминобензол, натриевая соль см. Титановый желтый

Дитизон 53, 65, 77, 92, 154, 163, 270, 309 сл.
 влияние pH 115, 123, 124
 испытание на чистоту 319
 константа диссоциации 312
 метилловый тиозфир 309
 методика работы 319 сл.
 очистка 320

Дитизон
 применения, физико-химические основы 312
 раствор, приготовление 319
Дитизонаты 313
 константа нестойкости 315
 расчет кислотности растворов при экстракции 318
 степень извлечения 315

Дитиокарбаматы 307
Дитиокарбаминовые кислоты 308
Дитиол 329

Ди-(*o*-толил)-тиокарбазон 324

Ди-(*p*-толил)-тиокарбазон 324

Дифенилгуанидин 277
 тройные комплексы 345

Дифенилкарбазид 152, 297, 371
 влияние pH 124

Дифенилтиокарбазон см. Дитизон

4,7-Дифенил-1,10-фенантролин 257
 тройные комплексы 342 сл.

1,4-Дифенил-(3,5-эндоанил)-дигидро-
 1,2,4-триазол см. Нитрон

Дифенолы, комплексы 274

Дихроматизм 309

Диэтилдитиокарбаматы 154, 270, 307 сл.

Диэтилдитиокарбаминовая кислота 307

Диэтилдитиофосфорная кислота 329

«Добавок метод» 143, 227

Дублирования метод 136, 174 сл.

Железо

 комплекс с дифенилгуанидином и ЭДТА 345

 — — 4,7-дифенил-1,10-фенантролином 257

 — — магнем и тартратом 362

 — — нитрилтриуксусной кислотой 128

 маскирование 150, 151

 определение 93

 хромат 128

 экстракция 159

Железо (II)

 дитизонат 310

 комплекс с α , α' -дипиридилем 341

 — — 1,10-фенантролином 256, 341

 меркаптохинолилат 326

Железо (III)

 комплексы 118

 — галогенидные 91

 — с бромоксинолином 118

 — с диантипирилметаном 342 сл.

 — оксикислотами 92

 — полифенолами 92

 — хромотроповой кислотой 119

 — ЭДТА 149

 — — — и H_2O_2 251

Железо (III)

- комплекс(ы) тартратный 149
- фторидный 114, 120, 246
- хлоридные 240
- маскирование 247
- оксихинолинаты 118, 132
- пирокатехинаты 132, 277
- роданиды 91, 97, 240
- влияние избытка реактива 152
- кислотности 114
- хлорида 153
- константы диссоциации 98, 105
- определенное в присутствии кобальта 145
- оптическая плотность 110
- экстракция 161, 248
- салицилаты
- константы диссоциации 105, 116
- состав 100
- спектры поглощения 132
- определение 153
- — в присутствии меди 146

Загрязнения, влияние 230

Закон

- Бугера — Ламберта 33
- Бугера — Ламберта — Бэра 36
- Бэра 35

Защитные коллоиды 280

Зеркала колориметров 178

Золото

- дитизонат 310
- маскирование 323

Зонная плавка 157

Изобестическая точка 55 сл., 123

Изомлярная серия 51 сл.

- при исследовании тройных комплексов 338

Индий

- выделение 159
- дитизонат 310
- комплексы 286 сл.
- маскирование 323

Индикаторы металлохромные 53, 54, 354

- влияние pH 138

pH-Индикаторы 113

Инструментальные методы 14

Интенсивность окраска, измерение визуальное 14, 170 сл.

Иодид, определение 371

Ионная сила, действие на диссоциацию комплексов 113

Ионные ассоциаты 163, 339, 353

Кадмий

- дитизонат 310

Кадмий

- комплекс с аналогами дитизона 324

- — тиомочевинной 328

маскирование 323

Калибровочные графики

- влияние светофильтров 188, 191
- метод измерения концентрации 213
- «обратный» 135
- ошибка 233
- построение 213 сл.
- солевой и кислотный фон 115
- угол наклона 224

Кальцеин 296

Каталитические методы анализа 30

- применение тройных комплексов 354

Каталитический эффект 14, 31

Квантовый выход 22

Кинетические методы анализа см.

- Каталитические методы анализа

Кисотно-основные индикаторы 93

Кислотность

- влияние на диссоциацию комплекса 112
- — комплексобразование 112 сл., 262
- расчет 115

Классификация методов фотометрического анализа 13 сл.

Кобальт

- дитизонат 310
- комплекс с дитиолом 329
- — H_2O_2 255
- маскирование 323
- меркаптохинолилат 326
- нитрозоафтолат 301, 368
- определение 91, 92
- роданиды 240
- константа диссоциации 145
- определение 147, 247
- экстракция 161
- сульфат 128

Кобальта-аммония сульфат, стандартный раствор, оптическая плотность 216

Коллектор 157, 159

Колориметр(ы)

- двухступенчатый 184
- Дюбоска 171, 180
- клиновые 176
- оптические системы, типы 178
- погружения 179 сл.
- применение 176 сл., 179
- спектр 38
- с двумя призмами 179
- с одной призмой 179
- сливания 179, 180

Колориметр-нефелометр фотоэлектрический
 ФЭК-56-2 205
 ФЭК-Н-57 203
 Колориметрический анализ 14
 Колориметрическое титрование 170,
 173, 174, 184
 в компараторе 141
 Колориметрия
 объективная 194
 субъективная 194
 Компаратор 141, 183 сл.
 Комплексные соединения 13
 Комплексон III 138, 271
 Комплексообразование 86 сл.
 в системе металлорганическое осно-
 вание — лиганд 340 сл.
 — трех компонентов 333 сл.
 влияние инертных электролитов
 127 сл.
 — солевого фона 134
 — температуры 126 сл.
 «внешнесферное» 364
 интервал pH 124
 скорость, влияние pH 113
 ступенчатое 97, 98, 121, 125, 127,
 131, 241
 Комплексообразователи вспомога-
 тельные 356
 Комплексы металлов
 двух с одним лигандом 360 сл.
 диссоциация 94, 100 сл.
 непрочные, влияния pH 121
 образование, влияние pH 112
 прочность 49 сл., 93, 99, 269
 разложение во времени 97
 разрушение, метод определения
 ионов 28
 повышенные растворимости 280
 с аммиаком 255 сл.
 — анионами сильных кислот
 113 сл.
 — — слабых кислот 115 сл.
 — двумя лигандами 354 сл.
 — красителями 84, 278 сл.
 — неорганическими лигандами 240
 — одним лигандом 360
 — оксикислотами 272 сл.
 — органическими лигандами
 267 сл.
 — основаниями органическими
 255
 — перекисью водорода 251 сл.
 — фенолами 272 сл.
 свойства, влияние растворителей
 99
 системы 53
 смешанные 148, 333 сл.
 тройные 92, 333 сл., 340

Комплексы металлов
 тройные, диаграмма образования
 338
 — исследование 339
 устойчивость 105
 состав, влияние условий образо-
 вания 99
 — — pH 120 сл.
 — определение 49 сл.
 — постоянство 97 сл.
 теории цветности см. Теория ок-
 рашенных соединений
 типы 91 сл., 240 сл.
 хелатные 267 сл.
 Компонент(ы)
 определяемый, вычисление содер-
 жания по молярному коэффи-
 циенту поглощения 215
 смеси, собственная окраска 141
 Константы
 диссоциаций 46, 51, 93, 94, 98
 — влияние растворителей 103
 — — температуры 128
 нестойкости дитизонатов 315
 нестойкости комплекса 93
 устойчивости комплекса 93
 ступенчатые 99
 Контрастность реакции 289
 Концентраты аналитические 156, 159.,
 222
 Концентрация
 измерение 213 сл.
 общая 100
 определяемая, интервал 99
 формальная 38
 Коэффициент
 обогащения 156
 светопоглощения, молекулярный 40
 — молярный 36
 — — расчет 48
 — — — содержание вещества 215
 — — спектр 38
 Красители 77
 азометиновые 296
 комплексы 84, 278 сл.
 основные 159
 теория цветности 78
 триарилметановые 87
 цианиновые 83
 Крахмал иодный 128
 Кремнемолибденовая кислота 258
 Кремний
 определение 13
 — в виде гетерополикомплексов
 92, 259, 263, 264
 Кривые фотометрического титрова-
 ния 26
 Кристаллический фиолетовый 87,
 351

Кристаллического поля теория 129
Ксантогенаты 92
Ксиленоловый оранжевый 150, 272, 295, 354
 влияние активатора 356
 свойства 287
Кюветы 212 сл.
 для фотоколориметра ФЭК 201

Лаки 278
Лантаноиды, комплексы тройные с фенантролином и дибензонилметаном 349

Левшина правило 22

Лиганды
 неорганические 91
 перенос электронов к центральному иону 74 сл.
 поле, теория 72 сл.
 спектры поглощения 86
 форма 78

Лимонная кислота 150

Люминесцентный анализ 20, 21

Люминесценция, тушение 23

Лютеофосфоромолибдат 264

Магnezон I 368, 370

Магnezон II 368, 370

Магний
 комплекс тройной 362
 малорастворимые соединения 369
 определение 92
 — с титановым желтым 362

Малорастворимые окрашенные соединения 365 сл.

Марганец
 дитизонат 310
 меркаптохинолилат 326
 окисление 13
 определение в присутствии хрома 142
 — путем окислительно-восстановительных реакций 92, 370

Маскирование посторонних ионов 144, 147, 246 сл.

 влияние pH 148

 при экстракции дитизоном 323

Маскирующие вещества 127

Медь
 восстановление тиомочевины 151
 дитизонаты 132, 310
 комплексы аммиачные 104
 — пиридин-роданидный 340
 — с аналогами дитизона 324
 — — диалкил- и диарилдитиофосфатами 329
 — — дитиолом 329
 — тиомочевинный 328
 — тройные 92

Медь

 комплексы тройные с алюминием и тартратом 362

 — — — диантипирилметаном 342

 — хлоридные 104, 240

 маскирование 150, 323

 меркаптохинолилат 326

 оксихинолилат 132

 определение 93

 — в виде аммиака 256

 — чувствительность 77

 — пирокатехинат 132, 139

 титрование триэтилентетрамином 362

 салицилат 132

 сульфат, стандартный раствор, оптическая плотность 216

 — влияние температуры 128

8-Меркаптохинолин 325

Металлохромные индикаторы 268, 270

 pH-индикаторные свойства 124 сл.

Металлохромофоры 132

Металлы

 комплексы с аммиаком 255 сл.

 — — красителями 84 сл.

 — — перекисью водорода 251 сл.

 — — основаниями органическими 255 сл.

 смеси, роль pH при анализе 119
 хромофорные свойства 72 сл., 134

4-Метил-1,2-димеркаптобензол см. Дитиол

S-Метилдитизон 309

Метиленовый синий 351

 сила осциллятора 41

ω-Метилмеркаптодифенилформазан 309

Метилловый оранжевый 371

Метилловый синий 163

Метилловый фиолетовый 159

Метилтимоловый синий 296

 свойства 287

Методы фотометрического анализа 13 сл.

Метоксibenзойная кислота 273

Микроколориметр КОЛ-52, 182

Микроспектрофотометр 213

Молибден

 выделение 159

 комплекс(ы) галогенидный 91

 — роданидные 91, 105, 240, 250

 — с дитиолом 329

 — — диэтилдитиофосфорной кислотой 329

 — — перекисью водорода 251, 254

 — тройные 344, 346

 маскирование 150

 меркаптохинолилат 326

Молибден
определение 93
Морин 150, 286
свойства 287
Мышьяк
комплекс с тионалидом 328
определение в виде гетерополи-
соединений 92
— путем окислительно-восстано-
вительных реакций 371
Навеска пробы, величина 238
Надежность определения 99, 123, 135,
137
Надежность реактива 289
Натрий
определение 92
родизонат 159
Нафталин 75
Нафтиламид тиогликолевой кислоты
326
 α -Нафтол 293
Неокупроин 342
Неспецифичность
реактива 153
реакции 144
Нефелометрический метод анализа
27, 204
Нефелометры 28, 203, 205
Никель
аммиакат 110
диметилглиоксимат 150, 302 сл., 371
дитизонат 310
комплекс с диалкил- и диарил-
дитиофосфатами 329
— — дитиолом 329
маскирование 323
меркаптохинолилат 326
определение 92, 93
сульфат 128
Ниобий
гетерополикомплексы, тройные 91,
359
комплекс пирокатехиновый 357
— роданидный 152, 161, 240
комплекс с диантипирилметаном,
тройной 344
— — перекисью водорода 251, 254
— — пирогаллолом 357
— — пирокатехином 357
— роданидный 248
— тройные 354 сл.
маскирование 148
определение в виде купфероната
148
— — присутствии тантала 361
— экстракционно-фотометрическое
164, 248
повышение хромоформных свойств
357

Нитрат
определение 92
— по синтезу красителя 372
Нитрит, определение 92, 372
Нитробензол, полоса поглощения 82
n-Нитробензол-азо- α -нафтол см. Маг-
незон II
4-Нитробензол-(1-азо-1')-4'-оксинаф-
талин см. Магнезон II
n-Нитробензолазопирокатехин 300
свойства 287
n-Нитробензолазорезорцин см. Маг-
незон I
Нитрогруппа, влияние на связь карб-
оксильной группы с H^+ -ионом
118
 α -Нитрозо- β -нафтол 84, 301, 368
1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокис-
лота, динатриевая соль 302
Нитрозо-Р-соль 302, 368
Нитрон 349
Нитросалициловая кислота 118
n-Нитрофенол, полоса поглощения 83
Номограмма равновесий 133
Нулевой метод измерения тока фо-
тоэлемента 198
«Нулевой» раствор 214
Оболочки электронные, строение 67
Окисление реактивов 113
Окислительно-восстановительные ре-
акции 13, 92, 368, 370 сл.
Окраска
молекул 80
соединений 64 сл.
— «созревание» 280
Окрашенные соединения 13
малорастворимые 368 сл.
образование при взаимодействии
бесцветных компонентов 45 сл.
— — — окрашенных компонен-
тов 53 сл.
— физико-химические условия
образования 91 сл.
разложение фотохимическое 97
состав 97
электронное строение 64 сл.
Оксикислоты 92
комплексы 272 сл.
Оксин 292
Оксихинолин 118, 292
Оксихинолинаты 268
Оксониевые соединения 347
Олово
выделение 159
галогенид 114
дитизонат 311, 322
комплекс с дитиолом 329
— — фенилфлуороном 358

- Олово
 комплекс тройной 363
 маскирование 150, 151
 Ониевые соединения 347
 Определение
 воспроизводимость 137, 224 сл., 238
 метод, по разрушению комплексов металлов 28
 надежность 99, 123, 135, 137
 условия, специфические 144
 — расчет 118
 Оптическая плотность 33 сл.
 в полном слое 101
 влияние разбавления 101 сл.
 — состава соединения 97
 — температуры 126 сл., 130
 зависимость от pH 138, 229
 измерение, методы 170 сл., 193 сл.
 — ошибка 231 сл.
 — точность 231 сл.
 — условия 135 сл.
 Оптические методы исследования 19
 Орбита атомная 68
 Орбиталь атомная 69
 Осаждение
 с коллектором 157 сл.
 совместное 157, 158
 Осмий
 комплекс с диэтилдитиофосфорной кислотой 329
 — тиомочевинный 327
 Основания органические, комплексы 255
 Осциллятор, сила 40
 Осцилляция электрона 64
 Ошибка 233
 измерения 231 сл.
 — относительная 232
 кюветная 233
 Палладий
 дитизонат 311
 комплекс с диалкил- и диарилдитиофосфатами 329
 маскирование 323
 меркаптохинолинат 326
 ПАН см. 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол
 ПАР см. 4-(2-Пиридилазо)-резорцин 299
 3,5,7,2',4'-Пентаоксифлаван 286
 Перекись водорода 356
 диссоциация 253
 комплексы 251 сл.
 Перманганат, спектр поглощения 142
 Пиразин, спектр поглощения 44
 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол 89, 270, 292, 299, 354
 свойства 287
 4-(2-Пиридилазо)-резорцин 77, 115, 299, 354, 356
 комплексы тройные 348
 свойства 287
 Пирогаллол 357
 Пирокатехин 75, 272, 277
 влияние pH 113
 комплексы 357
 — прочность 269
 окисление 275
 Пирокатехинаты 268
 Пирокатехиновый фиолетовый 53, 89, 272, 284
 влияние борной кислоты 141
 комплекс с бором 285
 малорастворимые соединения 368
 свойства 287
 спектры поглощения 138
 Пирролидиндитиокарбаминавая кислота 308
 Планка постоянная 17
 Платина, дитизонат 311
 Пленки окрашенные 186
 Поглощение света 33 сл.
 зависимость от концентрации 35
 — от электронного строения окрашенного соединения 64 сл.
 полоса, полуширина 44
 спектр 38
 Полиоксиантрахиноны 124
 Полифенолы 72, 76, 84, 275
 Полоний, дитизонат 311
 Посторонние ионы
 влияние на определение 100, 126
 допустимые концентрации при определении металлов в виде дитизонатов 317
 маскирование 147 сл.
 образование комплексов с реактивом 144 сл.
 устранение влияния экстракцией 161
 Правильность результатов 224 сл., 227
 «Предел видности» 221
 Примеси, выделение 156
 o-Пропоксидифенилтиокарбазон 324
 Прочность соединений
 в зависимости от места металла в периоде 305
 комплексов 49 сл., 93, 99, 269
 — определение 119
 Пульфриха фотометр 15, 143, 171, 189
 pH
 влияние на оптическую плотность 229
 — — маскирование 148
 — — образование комплексов 112
 — — состав комплексов 120 сл.
 выбор 119, 138

pH

- расчет оптимального значения 115, 146
- регулирование 140, 144, 146
- pH-Индикаторы 124, 138
- pH-Плато 229, 288

Равновесия сдвиг, метод исследования тройных комплексов 339

Разбавления метод 170, 173, 174 сл.

Разбавление раствора определяемого вещества в отсутствие избытка реактива 102

- при избытке реактива 106 сл.
- постоянной концентрации реактива 108 сл.

степень 101

Разделения методы 156 сл.

Разрушение органических соединений, метод определения 372

Растворители 248

- влияние на комплексобразование 98

- — константу диссоциации 103
- выбор 96

Реактивы

- влияние pH 113
- выбор 103, 229
- групповые 153, 164
- индикаторные свойства 124
- концентрация оптимальная 136
- ограничение 144
- маскирующие 147
- надежность 135, 137
- неспецифичность 153
- образование комплексов с постоянными ионами 144
- окрашенные 77, 127, 185
- критерий оценки 61
- очистка 230 сл.
- «площадка pH» 229, 288
- разложение 97
- с тионной и тиольной группами 303 сл., 324 сл.
- фенольной и азотсодержащей группами 292 сл.

Реакции

- каталитические 14
- контрастность 289
- маскирования 148
- Несслера 369
- образования окрашенных соединений 43
- окисления — восстановления 13, 92, 368, 370 сл.
- синтеза 13, 372 сл.
- смешивание, порядок 137
- специфические условия 144
- твердофазные, цветные 350

Редкоземельные элементы

- комплексы аминного типа 344
- с арсеназо 126
- тройные 348
- маскирование 150
- определение салицилфлуороном 150
- спектры поглощения 43
- Резонатор сопряженный 82
- Резорцин 269, 275
- Рений, роданидные комплексы 91, 150, 250
- Родамин 163
- Родамин Ж 352
- Родамин С 351
- Роданидные комплексы 91, 150, 240 сл.
- влияние кислотности 245
- сульфатов 246
- хлоридов 246
- прочность 244
- растворители 248
- экстракция 248 сл.
- Роданин, сила осциллятора 41
- Ртуть

- дитизонаты 132, 311
- комплекс с аналогами дитизона 324
- тиомочевинный 328
- маскирование 225
- определение 92
- дифенилкарбазидом 152

Рэлея закон 28

Салициловая кислота 75, 115

- влияние pH 116
- комплексы 64, 94 сл.
- прочность 269
- спектр поглощения 272
- эфир метиловый 273
- фениловый 273

Салицилфлуороном 150

Салол 273

Свет 20

- поглощение окрашенными соединениями 33 сл.
- типы взаимодействия с веществом 19

Светопоглощение 37 сл.

- влияние диссоциации 101 сл.
- растворителя 99
- иона металла, собственное 373
- молярный коэффициент 36
- обозначение 37
- связь с электронным строением окрашенных соединений 64
- характеристика 37
- Светофильтры 142, 185 сл.
- жидкостные 186, 188
- из пленок 187
- набор ступенчатый 186

Светофильтры
в ФЭК-56-2 205
— ФЭК-М 201
— ФЭК-Н-57 204

Сви́нец
дитизонат 311, 322
комплексы с аналогами дитизона 324
— — дитиолом 329
— — тиомочевойной 328
маскирование 323
меркаптохинолинат 326

Связи
двойные 80
пи (π) 80, 81
сигма (σ) 80
сопряженные 82 сл.
хелатные 269

Связывание иона, неполное 100

Селен
определение по синтезу красителя 373
— путем окислительно-восстановительной реакции 372

Сепарация магнитная 157

Серебро
дитизонат 311
комплексы с аналогами дитизона 324
— — тиомочевойной 328
маскирование 323

Серии
изомольярные, метод 51 сл., 338
стандартные, метод 136, 141, 170, 172 сл.

Серная кислота особой чистоты 231

Сероводород, определение по синтезу красителя 373

Сила кислоты 118

Синергетический эффект 249

Сини молибденовые 260

Синтез органических соединений, метод анализа 372

Следы определение, воспроизводимость 238

Слоя толщина, изменение в колориметре 171, 179 сл.

Смеси компонентов, анализ 126 сл.
влияние посторонних ионов 141 сл.
— температуры 127
— электролитов инертных 127
выбор pH 138 сл.
образование комплексов 131 сл.
оптическая плотность 126 сл.
— — измерение 135 сл.

Смешивание реактивов, порядок 137

Сожжение мокрое 157

«Созревание окраски» 280

Солевой фон, влияние на комплексобразование 134

Солевой эффект, устранение 161

Соляная кислота особой чистоты 231

Соосаждение 157

Сопряжения цепь 65, 82

Состав комплексов
влияние pH 120
постоянство 97, 127

Спектрофотометр(ы) 15, 137
кюветы 212 сл.
проверка 215
СФ-4 234
СФ-4А 208
СФ-5 210
СФ-8 208
СФ-10 211
СФД-2 210
применение для измерения концентраций 213 сл.
проверка 215
типы 207 сл.

Спектрофотометрия 15
дифференциальная 235 сл.
инфракрасная 23 сл.
точность 237, 238

Спектры
молярного коэффициента 38
оптической плотности 38
характеристики энергетические 17 сл.

Спектры поглощения 16, 38
влияние растворителя 44
— температуры 127 сл.
— электролитов 127, 130
выбор участка для определения 134, 137
гетерополикомплексов 259
двух равновесных форм, сложение 55 сл.
изучение 212
инфракрасные 24
лигандов 86
молекулярные 19
разложение на отдельные полосы 129
тройных комплексов 335
форма 43 сл., 128
электронные 19
эмиссионные 43

Стабилизаторы 369

Стандарты спектрального пропускания 215, 217

Стекла цветные 186, 212

Стокса правило 21

Стоксово смещение 22

Сублимация в вакууме 157

Сульфаты

мешающее влияние 151, 153, 246
определение 29

Сульфогруппа, влияние на свойства комплексов 276

Сульфосалициловая кислота 150, 153, 276

Сурьма

дитизонат 311
комплексы с дитиолом 329
— — тионалидом 326
— тройные 349
маскирование 247
меркаптохинолины 326
определение 92
— метиловым фиолетовым 352
— родамином С 352

Тайрон см. Тирон

Таллий

дитизонаты 311
маскирование 323
меркаптохинолины 326
определение 92

Таннин 159

Тантал

комплекс с перекисью водорода 251, 254
— — пирогаллолом 357
— — пирокатехином 357
— тройные 349, 354 сл.
определение 92
— кристаллическим фиолетовым 352

Твердые растворы 369

Теллур

дитизонат 311
комплексы иодидные 240
— с тиомочевинной 328
определение 150
— путем окислительно-восстановительной реакции 372

Теноилтрифторацетон 278

Теория окрашенных соединений

перенос заряда 75
— электронов от лиганда к центральному иону 74 сл.
поля лигандов 72 сл.
с использованием модели электронного газа 83
Фаянса 65 сл., 75
цветности органических красителей 78

Тетрагексиламмонийиодид, комплексы тройные 347

Тетрафениларсонийгалогенид, комплексы тройные 347

Тетрацианэтилен 75

Тимолфталексон 296

Тиокарбамид см. Тиомочевина

Тиольная группа 92, 303

Тиомочевина 92, 151, 326

комплексы 328

Тионалид 159, 326

Тионная группа 92, 303

Тиоксин 325

Тирон 113, 276, 277

Титан

комплексы с перекисью водорода 147, 251, 254
— — хромотроповой кислотой 119, 123, 130, 149
— тройные 344, 356, 359
— фторидные 120
маскирование 247
определение 91, 92
— экстракционно-фотометрическое 164
повышение хромофорных свойств 357

Титановый желтый 362, 369, 370

Титрование

колориметрическое 136, 174 сл.
фотометрическое 25 сл.
экстрактивное 323

Ток фотоэлемента, измерение 198

о-Толидин 371

Толуол-3,4-дитиол см. Дитиол

Тонущих частиц способ 157

Торий

комплексы с арсеназо III 126, 150
— тройные 345
определение морином 150
— эриохромом Т 150

Торон II 301

Точность фотометрического анализа 94, 130, 219, 224, 238

при наличии двух окрашенных компонентов 228

Триазены 369

Трибензиламин, тройные комплексы 347

Трибутилфосфат, комплексы тройные 347

Трилон Б 271

2,3,7-Триокси-6-флуорон, производные 285

Триоктиламин, тройные комплексы 347

Триэаноламин 150

Тройные соединения с «внешнесферной» связью 363

Турбидиметрический метод анализа 27

Унитиол 150

Уран

выделение 159
комплексы с перекисью водорода 251, 255

- Уран
 комплексы тройные 354
- Уранил
 определение 150
 роданидные комплексы 240
- Уранил-оксалат 20
- Фаянса теория 65 сл., 75
- Феназо 369
- 1,10-Фенантролин 76, 91, 256, 257
 комплексы тройные 341, 349
- Фенантролины 268
- 9-Фенил-2,3,7-триокси-6-флуорон см.
 Фенилфлуорон
- Фенилфлуорон 85, 150, 164, 285, 368
- Фенилфталейн 159
- Фенол(ы)
 комплексы 272 сл.
 полоса поглощения 82
- Флотация осадка 162
- Флуорексон 296
- Фон, флуктуация 221, 227, 228
- Фосфаты, мешающее действие 153
- Фосфор
 гетерополикомплексы 259, 263, 264
 — тройные 359
 определение 13, 92, 259, 263, 264
- Фосфорной кислоты эфиры, комплексы тройные 347
- Фосфорномолибденовая кислота 258
- Фосфорномолибденовые сини 67, 260
- Фотоколориметры
 двулучие 199
 дифференциальные 199
 куветы 212
 однолучие 199
 применение 142, 213
 типы 198 сл.
- Фотолюминесценция 21
- Фотометрический анализ 15
 надежность 99, 123, 135, 137
 ошибка 233
 точность 94, 130, 219, 224, 238
- Фотометрия
 дифференциальная 235
 — двусторонняя 235
- Фотометр(ы) 189 сл.
 Пульфриха 15, 143, 171, 189 сл.
- Фотосопротивления 195
- Фотохимия 20
- Фотоэлектрические методы измерения оптической плотности 172
- Фотоэлектроколориметр(ы) 14, 137, 143
 пределы измерения 234
 ФЭК-М 199
- Фотоэлектронные умножители 197
- Фотоэлементы 14
 вакуумные 195
 вентильные 194, 195
- Фотоэлементы
 газонаполненные 195
 с внешним фотоэффектом 195
 с внутренним фотоэффектом 195
 с запирающим слоем 195
 сернисто-серебряные 188
 спектральная чувствительность 197
 «старение» 196
 «субъективные» качества 193
 типы 194 сл.
 утомляемость 197
- Фотоэффект
 в запирающем слое 194
 «фронтальный» 195
- Фтор, определение 29, 120, 246, 247
- Фторид(ы)
 «забуферированный» 247
 мешающее влияние 152
 определение 29, 120, 246, 247
- Фторидные комплексы 246 сл.
- Фторотанталат, экстракция 350
- Фукусин, сила осциллятора 41
- Хеланты 269
- Хелаты 92, 267, 269
- Хемилуминесценция 21
- Хинализарин 369
- Хинин, тройной комплекс 348
- Хинолин 293
- Хлор
 определение по синтезу красителя 372
 — путем окислительно-восстановительной реакции 371
- Хлоранил 75
- Хлоридные комплексы 246
- Хлориды
 мешающее влияние 151 сл., 246
 определение 29
- Хлорофилл, сила осциллятора 41
- Хром
 окисление 13
 определение 92, 93
 — путем окислительно-восстановительной реакции 371
 спектр поглощения 142
- Хромат калия, стандартный раствор, оптическая плотность 216
- Хроматограммы 166
- Хроматография 157
 адсорбционная 167
 молекулярная 167
 на бумаге 164
 осадочная 166
 тонкослойная 166
- Хромотроповая кислота 75, 119, 275
 комплекс с титаном 123
- Хромофор 36, 64, 72, 132
- Хромофорная группа 82

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

| Стр. | Строка | Напечатано | Должно быть |
|------|-----------|---|---|
| 31 | 3 снизу | электродов | электролитов |
| 65 | 16 снизу | только ионы | только в случае ионов |
| 92 | 13 сверху | некоторых других | некоторые другие |
| 197 | 11 сверху | 10 мка/лм | 100 мка/лм |
| 286 | 22 снизу | диацетатные группы (№№ 6 и 7, табл. 12), и азокрасителей, со- | окрашенных реактивов на индий [22]. Первые пять реактивов со- |
| 305 | 6 сверху | большей | большой |

Заказ 1739

Цвет поглощения 16

Цементация 157

Церий

 комплексы с перекисью водорода 251

 — смешанные 255

Церулеогетерополикомплексы 260

Цианид-ион, окисление 97

Цианин, сила осциллятора 41

Цилиндры с кранами 179, 180

Цинк

 выделение 159

 дитизонат 311, 322

 комплекс с аналогами дитизона 324

 определение в виде пирокатехината 141

 маскирование 323

 меркаптохинолинат 326

Цирконий

 гидросокомплексы 361

 комплекс с ализарином 120, 280

 маскирование 150

Четверные соединения 346

Число волновое 18

Чувствительность фотометрических методов определения 14, 36, 94, 137, 219, 227, 289

 абсолютная 219

 влияние загрязнений 230

 концентрационная 222

 относительная 219

 по Сенделу 221

 при наличии двух компонентов 228

 увеличение 162

Шкала цветная 170

Шкалы метод 170, 172

Щавелевая кислота 148, 357

ЭДТА см. Этилендиаминтетрауксусная кислота

Экстинкция 38

Экстракционно-фотометрические методы 144, 159 сл.

Экстракция 134, 157

 ацидокомплексов 340

 гетерополикомплексов 264

 дитизонатов 318

 комплексов 248

 — нерастворимых в воде 163

 — растворимых в воде 162

 кооперированная 351

 красителей основных 340

 растворителями неводными 368

Электролиз 157

Электролиты инертные

 влияние на диссоциацию 242

 — — комплексобразование 112, 127, 161

Электрон осциллирующий 64, 66

Электроосаждение на катоде 157

Энергия «выхода» 22

Эриохром сине-черный 297

Эриохром Т 150

Эриохром черный 89

Эриохромцианин 283

 свойства 287

Этилендиаминтетрауксусная кислота 149 сл. 271

АНАТОЛИЙ КИРИЛЛОВИЧ БАБКО
АНАТОЛИЙ ТЕРЕНТЬЕВИЧ ПИЛИПЕНКО
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ И АППАРАТУРА
М., Издательство «Химия» • 1968 г.

УДК 543.1.062

388 с.

Редактор *Л. И. Оверберг*

Художник *Е. В. Бекетов*

Техн. редактор *В. В. Коган*

Корректор *М. С. Хрипунова*

Т 11348 Подписано к печати 1/VIII 1968 г.

Формат бумаги 60×90¹/₁₆ Печ. л. 24,25

Уч.-изд. л. 25,61 Зак. 1739 Тираж 17 000 экз. Цена 1 р. 72 коп.

Бум. тип. № 2 Тем. план 1968 г. № 4

Московская типография № 21 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Москва, 88, Угрешская, 12.