

275.3  
МЗ0

З. МАРЧЕНКО

# ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

---

Перевод с польского И. В. МАТВЕЕВОЙ  
и доктора хим. наук А. А. НЕМОДРУКА

Под редакцией  
чл.-корр. АН СССР Ю. А. ЗОЛотова

188/11

*Книга посвящена наиболее популярному инструментальному методу химического анализа — фотометрии. Описаны современные методы фотометрического определения металлов и неметаллов и дана характеристика наиболее важных реагентов, применяемых в фотометрическом анализе. Рассмотрены принципы разделения и концентрирования элементов, в том числе методы экстракции, соосаждения, хроматографии и дистилляции. Основное достоинство книги в том, что в ней приведены наиболее эффективные методы определения элементов и большое внимание уделено определению малых и ультрамалых концентраций.*

*Книга предназначена для химиков-аналитиков — работников промышленных предприятий и заводских лабораторий, а также научно-исследовательских институтов и химических вузов.*



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Польский химик-аналитик Зигмунд Марченко — известный специалист в области фотометрического определения малых количеств элементов. Им и его сотрудниками разработаны эффективные и оригинальные приемы анализа веществ высокой чистоты, ядерных материалов, химических реактивов. В лабораториях Варшавского политехнического института, где работает автор, накоплен большой опыт по аналитическому использованию фотометрии, что и позволило подготовить книгу, перевод которой предлагается советскому читателю.

В первой части книги кратко изложена теория фотометрии, и в ней содержится тот минимум информации, который необходим для грамотного практического использования фотометрии.

В основной части книги автор дает обзор фотометрических методов определения 70 элементов, причем наиболее чувствительные, избирательные и надежные методы определения каждого элемента изложены подробно, даны четкие прописи, описано приготовление растворов и т. п. Очень ценно, что З. Марченко указывает также способы выделения определяемого элемента, например путем отгонки, экстракции или соосаждения. Методы отделения подобраны так, чтобы они в наилучшей степени сочетались с последующим определением элемента.

При переводе книги было сочтено нецелесообразным делать какие-либо сокращения или добавления, тем более что З. Марченко использовал новейшую литературу. Лишь в отдельных местах редактором даны подстрочные примечания. Следует только обратить внимание на два общих вопроса. Во-первых, автор книги оценивал молярные коэффициенты погашения без учета метрологической обоснованности приводимых числовых значений. Речь идет о том, что в польском издании он приводит величины типа 3800 или 87000, хотя правильнее было дать  $3,8 \cdot 10^3$  или  $8,7 \cdot 10^4$ . В переводе сделаны соответствующие изменения. Во-вторых, помимо молярных коэффициентов погашения автор указывает значения удельного поглощения; целесообразность использования этой характеристики не вполне очевидна.

Книгу З. Марченко можно рекомендовать широкому кругу химиков как весьма полезное пособие.

Ю. Золотов

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ПОЛЬСКОМУ ИЗДАНИЮ

Фотометрия в настоящее время является наиболее популярным инструментальным методом химического анализа. Широкое применение фотометрии обусловлено многими ее преимуществами, среди которых наиболее существенны универсальность метода, относительно высокая чувствительность и точность определения, а также достаточно дешевая аппаратура. Фотометрический метод обычно является наиболее удобным и доступным методом конечного определения следов элементов после их концентрирования (выделения).

За последние 20 лет появилось множество работ по новым фотометрическим органическим реагентам, имевших своей целью получение специфических реагентов, а также реагентов, образующих интенсивно окрашенные комплексы, которые могли бы служить основой высокочувствительных методов определения. Число найденных специфических или высокоизбирательных реагентов относительно невелико, поэтому в большинстве фотометрических методов используют малоизбирательные реагенты, а повышение избирательности методов достигается путем подбора подходящих маскирующих веществ, значений pH и необходимых методов отделения (экстракция, соосаждение, ионный обмен).

В польской литературе по аналитической химии до настоящего времени не было широких обобщающих монографий по фотометрии, поэтому издание настоящей книги мы считаем исключительно целесообразным. Автор монографии, доцент, доктор Зигмунд Марченко, уже известен читателям по изданной в 1959 г. монографии на близкую тему под названием «Органические реагенты в неорганическом анализе», а также по многим публикациям, относящимся главным образом к фотометрическим методам определения. Кроме того, богатый опыт позволил ему из множества опубликованных в мировой литературе работ в области фотометрии критически выбрать наиболее ценные методы и рекомендовать наилучшие способы их практического выполнения.

Во вступительной части книги автор в трех разделах дал обзор наиболее важных общих вопросов, связанных с фотометрией, фотометрическими реагентами, а также с методами отделения и разделения элементов.

В основной части монографии, где рассматриваются фотометрические методы определения элементов, выделены избранные методы, для которых даны подробные прописи, а также общие указания о способах выделения и отделения данного элемента от сопутствующих элементов и указаны многочисленные ссылки на другие фотометрические методы. Избранные методы описаны очень подробно, включая механизм реакции, указание на границы применимости и т. п. Большим преимуществом прописей анализов, приведенных в монографии, является квалифицированная проверка их, в большинстве случаев самим автором.

Тщательно и полно составленная библиография позволяет читателю в случае необходимости легко найти оригинальные работы и монографии. Для большинства аналитиков-практиков данная книга вполне достаточна в качестве пособия по фотометрии в повседневной работе. Эта особенность книги, представляющей собой и очень хороший сборник фотометрических методов и полный указатель литературы, относящейся к фотометрии и близким к ней областям, делает ее особенно ценной.

*Е. Минчевский*



## ОТ АВТОРА

Название книги охватывает настолько широкую тему, что изложение ее в одном томе разумных размеров требовало определенных ограничений. Избранные методы фотометрического определения, равно как и некоторые методы отделения элементов, изложены весьма подробно, что позволяет непосредственно использовать их в лабораториях. Остальные методы рассмотрены кратко, часто только упомянуты. По вопросу о практическом применении описанных фотометрических методов (определение элементов в конкретных материалах) мы ограничились указаниями на оригинальную литературу.

К числу подробно рассмотренных методов относятся и классические фотометрические методы, давно применяющиеся в аналитической практике (например, роданидные методы, методы с применением дитизона, 8-оксихинолина, диметилглиоксима), и методы, которые появились в последние годы. В них применяются такие новые реагенты, как, например, ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый, арсеназо III, 1-(2-пиридилazo)-2-нафтол (ПАН). Эти новые методы отличаются высокой чувствительностью и избирательностью и, несомненно, в кратчайшее время найдут признание и распространение в аналитических лабораториях. Благодаря новым органическим реагентам и основанным на их применении методам в настоящее время можно фотометрически определять почти все элементы.

В книге уделено много внимания методам отделения и разделения элементов (экстракция, соосаждение, ионный обмен, дистилляция), и обобщенное рассмотрение этих вопросов составляет содержание одного из разделов ее общей части.

В монографии приведено около 5000 литературных ссылок на работы, связанные с тематикой книги. Прежде всего в них включена новейшая литература, главным образом появившаяся в последние 10—15 лет; публикации охватывают 1966 г. и частично 1967 г.

Я хотел бы поблагодарить профессора, доктора Ежи Минчевского за ценную дискуссию по теме подготовленной монографии. Доктору Крыштофу Касюре приношу благодарность за его труд по прочтению рукописи, за обнаруженные им недочеты и описки, а также за помощь при проверке части методик. Благодарю также магистра Мирослава Мойского за проверку некоторых методик, приведенных в книге. Сердечно благодарю свою жену Софию за помощь по подготовке рукописи книги.

# Часть I

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

### ФОТОМЕТРИЯ. ОСНОВЫ МЕТОДА

#### ВВЕДЕНИЕ

Фотометрия представляет собой часть абсорбционной спектрофотометрии, охватывающую область видимого излучения. Фотометрические методы определения элементов основаны на простой зависимости между интенсивностью окраски раствора и концентрацией вещества в растворе. Для фотометрического определения используется или окраска самого элемента (иона), или, что случается более часто, окраска соединения, в которое переводится определяемый элемент. Если элемент (ион) не окрашен и его нельзя перевести в окрашенное соединение, то используют косвенные фотометрические методы. Фотометрические методы основаны на цветных реакциях, в результате которых окраска появляется, изменяется или исчезает.

Методы эти отличаются универсальностью, высокой чувствительностью и точностью. В настоящее время разработаны фотометрические методы (в значительном большинстве прямые) определения практически всех элементов, за исключением благородных газов. Определение элементов можно проводить в очень широком интервале концентрации компонентов пробы: от макроколичеств — 50—1% (в основном дифференциальным методом) до микроколичеств — порядка  $10^{-6}$ — $10^{-8}\%$ . Причем по точности фотометрические методы превосходят многие другие инструментальные методы.

К перечисленным преимуществам фотометрии следует добавить ее доступность. Средний фотоэлектроколориметр — основной прибор фотометрии — в настоящее время относительно дешев, его стоимость значительно ниже стоимости приборов, необходимых для многих других инструментальных методов анализа.

Среди важнейших монографий, посвященных фотометрическим методам определения элементов, следует назвать книги Сендела [1], Шарло [2], Снелла [3], Коха и Кох-Дедиц [4] и некоторые другие [5—8].

#### Исторический обзор

О попытках использования окраски веществ для количественной оценки их содержания в растворах упоминается еще в записях, дошедших до нас из древних веков и средневековья. Некоторые авторы [9—11] связывают начало научной фотометрии с 1852 г., когда Бер, используя более ранние работы Бугера и Ламберта, сформулировал основной закон фотометрии. Во второй половине XIX века становятся известными фотометрические методы определения: бромидов в природных водах после окисления и экстракции брома эфиром, железа с помощью роданидов или ферроцианидов, аммиака методом Несслера, титана пероксидным методом и молибдена роданидным методом. Указанные методы сохранили свою актуальность и по сей день.

Первоначально определения проводились в колориметрических цилиндрах. В конце прошлого века стали использовать визуальные колориметры с фильтрами. В 30-х годах в лабораторную практику вошли первые фотоэлектроколориметры и спектрофотометры. С этого времени продолжается непрерывное совершенствование приборов, основанных на фотоэлектрическом эффекте.

Поиски новых органических реагентов и развитие учения о комплексных соединениях вызвали в последние 20 лет появление новых фотометрических методов, позволяющих определить практически все элементы [12—16].

Первоначально под термином «колориметрия» подразумевались методы определения элементов путем сравнения, оценки окраски (цвета) исследуемых и стандартных растворов в цилиндрах или визуальных колориметрах (компараторах). В современных фотоэлектрических приборах не измеряются и не сравниваются ни цвет, ни окраска как таковые, а измеряется только светопоглощение окрашенных растворов. В данном случае правильнее были бы такие понятия, как «абсорбциметрия» и «абсорбциметр», однако в дальнейшем мы будем применять более распространенные термины «фотометрия» и «фотометр».

### Окраска и структура молекулы

В табл. 1 указаны цвета видимого излучения. Видимый свет — это колебание электромагнитных волн длиной примерно 380—780 нм. Раствор или предмет кажется окрашенным, если он по-разному пропускает или поглощает видимый свет различных длин волн.

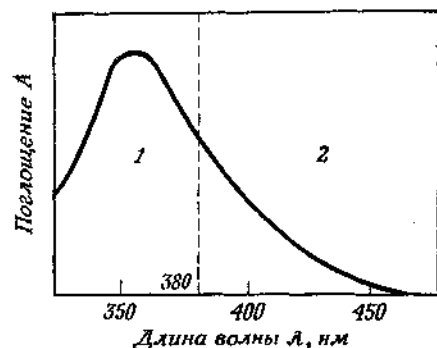


Рис. 1. Кривая поглощения раствора, окрашенного в желтый цвет, с максимумом поглощения в ближней ультрафиолетовой области.

1 — ультрафиолетовая область; 2 — видимая область.

Окрашенные соединения обладают избирательным поглощением в видимой части спектра. Оптическая характеристика вещества дается его кривой поглощения света. Представление окраски ее названием (желтая, красная) — характеристика весьма приблизительная. На рис. 1 изображена кривая светопоглощения желтого раствора в ультрафиолетовой и видимой областях. Отмеченная на рисунке граница областей имеет относительный и схематический характер.

Существует тесная связь между окраской вещества и его электронной структурой [17, 18]. Молекула (или ион) обладает поглощением в видимой или в ультрафиолетовой части спектра, если под воздействием излучения (фотонов) ее электроны переходят из основного состояния

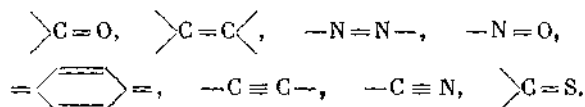
в одно из возбужденных. Появление окраски или ее изменение всегда

Таблица 1

Цвета видимого излучения

Наблюдаемый цвет	Дополнительный цвет, окраска светофильтра (поглощаемое излучение, нм)	
Зелено-желтый	Фиолетовый	(380—420)
Желтый	Синий	(420—440)
Оранжевый	Голубой	(440—470)
Красный	Голубовато-зеленый	(470—500)
Пурпурный	Зеленый	(500—520)
Фиолетовый	Желто-зеленый	(520—550)
Синий	Желтый	(550—580)
Голубой	Оранжевый	(580—620)
Голубовато-зеленый	Красный	(620—680)
Зеленый	Пурпурный	(680—780)

связано с деформацией нормальной электронной структуры молекулы. Изменение энергии электронов под действием облучения проявляется в молекулах, содержащих хромофорные группы и группировки атомов с многократно повторяющимися ненасыщенными связями. Хромофорными группами (дословно — группами, «несущими окраску») являются

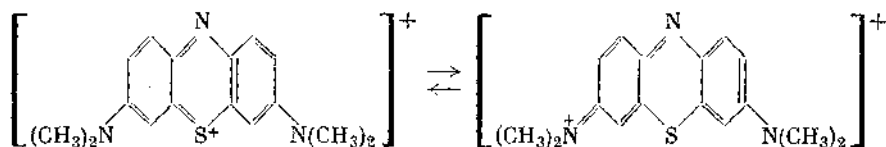


Увеличение числа хромоформных групп в молекуле углубляет окраску, сдвигает максимум поглощения ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) в область более длинных волн (от ультрафиолетовой к красной области). Этот эффект называется смещением максимума поглощения в длинноволновую область или bathochromным эффектом. Смещение максимума поглощения от красной области спектра к ультрафиолетовой называется повышением окраски, или гипсохромным эффектом.

Заместители, вызывающие усиление интенсивности окраски молекулы, называются ауксохромами. Эти группы оказывают также некоторое bathochромное влияние. В качестве ауксохромных групп можно назвать следующие:

—ОН, —ОР, —NH<sub>2</sub>, —NHR, —NR<sub>2</sub>, —SH, —CH<sub>3</sub>, —Cl, —Br, фенил, нафтил, фурил, пиперидил.

Наиболее существенное влияние на окраску многих соединений оказывает резонансный эффект. В качестве примера можно привести резонанс структур метиленового голубого



Ионизация фотометрических реагентов с увеличением рН вызывает деформацию электронной структуры молекулы, что приводит чаще всего к батохромному сдвигу максимума поглощения. Ионизация оказывает поляризующее действие на хромофорную систему молекулы. Если реагент образует с ионом металла комплексное соединение, электронное состояние молекулы органического реагента также изменяется и при этом, как правило, наблюдается батохромный сдвиг. Известны, однако, случаи и гипсохромного сдвига окраски при образовании окрашенным реагентом комплекса с ионом металла.

Хромофорные свойства проявляет большинство переходных металлов, имеющих незаполненный электронный  $d$ -уровень. Для этих металлов с неустойчивой электронной структурой характерна их способность находиться в различных валентных состояниях. Рассматриваемая группа металлов может давать цветные реакции с бесцветными реагентами, не содержащими хромофорных групп.

## ЗАКОНЫ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

Из падающего на слой окрашенного раствора излучения с интенсивностью  $I_0$  часть ( $I_a$ ) поглощается, часть ( $I_t$ ) проходит через раствор и небольшая часть ( $I_r$ ), не превышающая 5%, отражается от стенок сосуда (кюветы) и рассеивается.

$$I_0 = I_g + I_t + I_r.$$

Поскольку поглощение всегда измеряется относительно раствора сравнения и оба раствора (исследуемый и раствор сравнения) находятся в одина-

ковых кюветах, то та часть излучения, которая рассеивается ( $I_r$ ), оказывается постоянной, и ее можно не принимать в расчет.

Светопоглощение зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации раствора [19—21]. В 1729 г. Бугер установил эту зависимость. Более подробно в математической форме ее сформулировал Ламберт (1760).

Бер (1852) установил зависимость между поглощением света и концентрацией окрашенного вещества в растворе. Предложенная им формула (объединенный закон Бугера — Ламберта — Бера) включает и концентрацию раствора и толщину поглощающего слоя.

Когда параллельный пучок монохроматического света с интенсивностью  $I$  падает на слой раствора толщиной  $dl$ , то некоторая часть его поглощается. При удвоении толщины поглощающего слоя поглощение также удваивается. Поглощенная часть света пропорциональна толщине поглощающего слоя:

$$dI/I = -k dl, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная величина (коэффициент пропорциональности), а знак минус указывает на уменьшение интенсивности прошедшего света с увеличением толщины слоя. После интегрирования этого уравнения получаем

$$\ln(I_0/I_t) = kl, \quad (2)$$

где  $I_0$  — начальная интенсивность света при  $l = 0$ . При переходе от натуральных логарифмов к десятичным уравнение преобразуется следующим образом:

$$\lg(I_0/I_t) = 0,4343 \ln(I_0/I_t) = 0,4343 kl = Kl = A, \quad (3)$$

где  $K$  — новая постоянная,  $A$  — поглощение.

Полученное уравнение (закон Бугера — Ламберта) выражает зависимость поглощения от толщины слоя.

Если концентрация поглощающих частиц в растворе удвоится, а толщина слоя уменьшится в два раза, то общее количество поглощающих частиц останется тем же и поглощение не изменится. Следовательно, поглощение является функцией числа поглощающих частиц или произведения  $c \cdot l$ , и уравнение (3) можно написать в следующем виде:

$$A = \lg(I_0/I_t) = \epsilon \cdot c \cdot l, \quad (4)$$

где  $\epsilon$  — новая постоянная, известная как молярный коэффициент поглощения,  $c$  — концентрация поглощающего вещества (моль/л),  $l$  — толщина слоя (см).

Если концентрацию выразить в граммах на 1 л, то постоянную в уравнении (4) называют удельным коэффициентом поглощения.

Уравнение (4) является математическим выражением основного закона фотометрии (закона Бугера — Ламберта — Бера), согласно которому поглощение света зависит от общего числа поглощающих частиц (молекул) или от произведения концентрации раствора на толщину слоя.

Поглощение  $A$  равно логарифму отношения интенсивности падающего света  $I_0$  к интенсивности прошедшего света  $I_t$ . Величину  $A$  (поглощение) называют также экстинкцией  $E$  или оптической плотностью  $D$ .

Отношение интенсивности прошедшего света к интенсивности падающего  $I_t/I_0$  называется пропусканием  $T$ , оно показывает, какая часть света проходит через раствор

$$A = \lg(1/T).$$

В литературе по фотометрии и спектрофотометрии нет единообразия в применяемой терминологии и символике [22, 25].

В фотометрических измерениях обычно используют одинаковую толщину слоев исследуемого раствора и раствора сравнения, а поэтому практическое значение имеет только закон Бера, связывающий поглощение и концентрацию раствора.

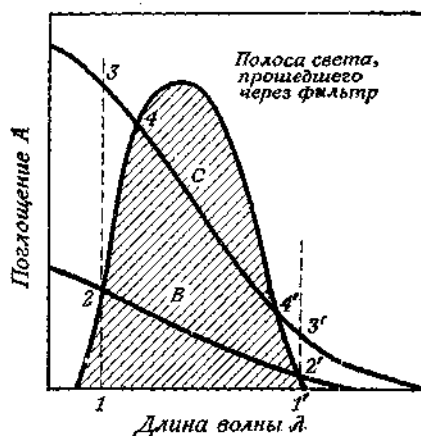
Если в растворе находится не одно, а несколько поглощающих веществ, то полное поглощение раствора равно сумме поглощения отдельных компонентов. Закон аддитивности поглощения (при условии постоянной толщины слоев) можно представить формулой

$$A = (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \dots + \epsilon_n c_n) l.$$

Если для окрашенной системы соблюдается закон Бера, то зависимость поглощение — концентрация раствора имеет вид прямой линии, проходящей через начало координат. Кривая 1 на рис. 2 указывает на положитель-



Р и с. 2. Кривые, иллюстрирующие отклонения от закона Бера.  
1 — положительное отклонение; 2 — отрицательное отклонение.



Р и с. 3. Кривые, иллюстрирующие отклонение от закона Бера, обусловленное немонохроматичностью света при использовании светофильтра.

ное отклонение от закона Бера, а кривая 2 — на отрицательное. С практической точки зрения важно, соблюдается ли закон Бера для концентраций, соответствующих значениям поглощения не выше 0,9—1,0.

Отклонения от закона Бера могут обуславливаться физическими и химическими причинами. Отклонения, происходящие по химическим причинам, могут вызываться реакциями, протекающими в исследуемом растворе по мере увеличения концентрации определяемого компонента. Это может быть конденсация, полимеризация или гидролиз. Например, ионы бихромата, дающие оранжевую окраску, переходят при разбавлении раствора в ионы хромата:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ , и раствор становится желтым. В случае непрочных комплексов по мере разбавления раствора начинается диссоциация, разложение комплекса, что приводит к положительным отклонениям от закона Бера.

Закон Бера, как правило, не соблюдается для систем, в которых происходит ступенчатое образование комплексов. Равновесие реакций и количественное соотношение отдельных комплексов в растворе зависят от соотношения концентраций реагентов и pH среды.

Наиболее важной физической причиной отклонений от закона светопоглощения является немонохроматичность света. Большинство окрашенных систем, для которых закон Бера не соблюдается при измерениях с помощью фотометров с фильтрами, подчиняется этому закону при спектрофотометрических измерениях. Это явление можно легче понять с помощью рис. 3.

На нем представлены кривые поглощения двух растворов одного и того же окрашенного вещества: очень разбавленного раствора (*B*) и менее разбавленного (*C*), а также область излучения, прошедшего через фильтр, использовавшийся при измерениях поглощения. Область 1-2-2-1' под кривой поглощения *B* полностью находится в области излучения, прошедшего через фильтр. В области 1-3-3'-1', расположенной под кривой поглощения *C*, участки 2-3-4 и 2'-3'-4' не попадают в область излучения, прошедшего через фильтр. Следовательно, поглощение растет медленнее, чем концентрация окрашенного вещества, что и определяет отклонение от закона Бера. Отклонение не имеет места, если излучение, прошедшее через фильтр, включает максимум поглощения окрашенного соединения. Отклонения от закона Бера в связи с применением немонохроматического света наблюдаются наиболее часто, когда используют фильтры при измерении желтых растворов.

Отклонения от закона Бера могут быть связаны также с тем обстоятельством, что фотозаэлемент [23] не имеет прямолинейной характеристики; последнее случается при использовании фотометров низшего класса и больших интенсивностей падающего света.

Фотометрируемый раствор должен быть однородным. Мутные растворы дают отклонения от закона Бера. Такие отклонения наблюдаются в недостаточно гомогенизированных двухфазных системах, полученных с применением защитных коллоидов. Значительные отклонения от закона Бера наблюдаются для двуцветных систем, когда поглощение раствора сравнения при длине волны, при которой измеряют поглощение комплекса, относительно велико. С ростом концентрации металла в растворе уменьшается концентрация несвязанного в комплекс реагента, и вследствие этого его поглощение будет снижаться по сравнению с поглощением раствора сравнения. Это явление не имеет места, если используется большой избыток окрашенного реагента.

Несмотря на то что многие факторы вызывают отклонения от закона Бера, на практике в пределах значений поглощения, представляющих аналитический интерес, окрашенных систем, для которых закон Бера не соблюдается, встречается относительно немного (при измерениях с помощью спектрофотометра или фотоэлектроколориметра с правильно подобранным светофильтром).

## ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

### Визуальные методы

В визуальных методах человеческий глаз оценивает окраску исследуемого образца и стандарта. В связи с индивидуальными, неповторяющимися свойствами глаза визуальные измерения субъективны и характеризуются относительно большой ошибкой. Человеческий глаз довольно быстро устает, и при выполнении больших серий визуальных определений точность измерения непрерывно уменьшается.

Колориметрирование в наиболее простом случае выполняется в колориметрических цилиндрах типа цилиндров Несслера. Это узкие стеклянные сосуды с плоским дном емкостью 50—100 мл при определении макроколичеств и 4—8 мл — при определении малых количеств. Сосуды типа цилиндров Хенера, имеющие более мелкие деления и краники в нижней части, в настоящее время практически уже не применяются.

В методе стандартных серий исследуемый раствор в колориметрическом цилиндре сравнивают со стандартами, находящимися в таких же цилиндрах. Для приготовления серии стандартов берут несколько цилиндров с возрастающими количествами стандартного раствора определяемого элемента; растворы разбавляют до одинакового объема и хорошо перемешивают. Исследуемый раствор сравнивают со стандартами, наблюдая их сверху вниз в хорошо и равномерно освещенном месте на белом фоне. Если окрашенная

система подчиняется закону Бера, то не обязательно уравнивать уровни растворов в цилиндрах, так как  $c_1 \cdot l_1 = c_2 \cdot l_2$ .

Метод стандартных серий прост и быстр, особенно если приготовленными стандартами можно пользоваться длительное время. Если окрашенные продукты реакции неустойчивы, то можно пользоваться заменителями стандартов, приготовленными из устойчивых окрашенных веществ, например растворами железа(III) в соляной кислоте (желтые), растворами  $\text{CoCl}_2$  (розовые), растворами  $\text{CuSO}_4$  (голубые). Точность метода стандартных серий зависит от числа стандартов (3—6) в данной серии и от пределов концентрации, охватываемых ею.

В методе колориметрического титрования в одном колориметрическом цилиндре проводят цветную реакцию с исследуемым раствором, а в другом берут все реагенты в таких же количествах, как и в первом, после чего прибавляют из микробюретки стандартный раствор определяемого элемента до получения одинаковой окраски в обоих цилиндрах. Содержимое цилиндра с раствором сравнения перемешивают после прибавления каждой новой порции раствора из бюретки. Наблюдение проводят на белом фоне в хорошо освещенном месте. В тех случаях, когда окрашенная система не подчиняется закону Бера, уровни растворов в обоих цилиндрах должны быть близкими. Необходимым условием применения метода колориметрического титрования является быстрое протекание цветной реакции.

До введения в аналитическую практику фотоэлектрических колориметров применялись визуальные колориметры [24], но в настоящее время их используют редко.

В колориметре (компараторе) Дюбоска уравнивают окраски стандартного и исследуемого растворов, изменяя толщину слоя одного из них.

В более точном визуальном колориметре — в фотометре Пульфриха — вместо толщины слоев изменяют интенсивность сравниваемых пучков света с помощью соответственно регулируемых диафрагм. Визуальные колориметры иногда имеют фильтры, позволяющие частично монохроматизировать свет.

### Фотоэлектрическая аппаратура \*

Основными приборами, применяемыми для измерения поглощения окрашенных растворов, являются фотоэлектрические колориметры с филь-



Рис. 4. Блок-схема спектрофотометра или фотоэлектроколориметра.

трами и спектрофотометры. В приборах обоих типов используется фотоэлектрический эффект. Блок-схема рассматриваемых абсорбиметров представлена на рис. 4.

\* Аппаратура для измерения поглощения детально рассматривается в работах Кортюма [24] и Светославской [25], где приведено много схем и фотографий.



Фотоэлемент (запорный элемент), изображенный на рис. 5, состоит из металлической пластинки (например, железной), покрытой слоем полупроводника, чаще всего окисью меди или селеном. На этот слой нанесена очень тонкая полупрозрачная пленка серебра или золота для обеспечения электропроводности. Под действием света, падающего на слой полупроводника, возникает разность потенциалов между металлической пластинкой и слоем полупроводника, последний заряжается отрицательно. Образуется элемент, являющийся источником тока в цепи, в которую включен гальванометр. Его показания пропорциональны интенсивности света, падающего на поверхность фотоэлемента. Селеновый фотоэлемент чувствителен в области длин волн 300—800 нм; наиболее чувствительная область 500—600 нм. Недостатком фотоэлементов является зависимость чувствительности от энергии (длины волны) падающего света.

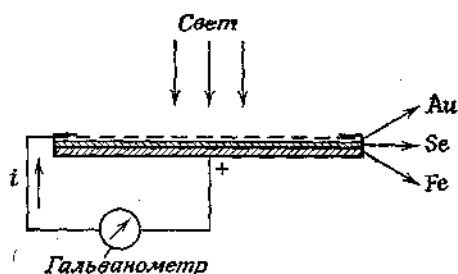


Рис. 5. Схема селенового фотоэлемента.

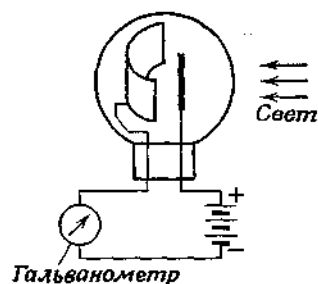


Рис. 6. Схема фотоэлектрической ячейки.

Фотоэлектрическая ячейка (фотоячейка), схема которой показана на рис. 6, состоит из двух металлических электродов, запаянных в стеклянной или кварцевой колбе и находящихся под напряжением. Под влиянием падающего света изменяется проводимость и соответственно сила тока в цепи. Колба заполнена разреженным инертным газом или находится под вакуумом. Катодом служит металлическая пластинка, на которую напылена пленка материала, способного выбрасывать электроны под действием света. Анодом является проволока, улавливающая электроны. В цепь включен гальванометр. Область длин волн, к которым чувствительна фотоячейка, зависит от материала, нанесенного на катод. Часто для этой цели применяют щелочные металлы (Cs, K, Na). Очень тонкую пленку получают путем сублимации на подложку (Ag, Sb или Bi). Фотоячейки являются детекторами для ультрафиолетового и видимого света в определенном диапазоне.

Фотоэлектрическим умножителем служит фотоячейка, в которой многократное усиление тока достигается благодаря явлению вторичной эмиссии.

Источники излучения, применяемые в приборах для измерения поглощения, должны давать непрерывный спектр в возможно более широкой области длин волн. В видимой области спектра пользуются вольфрамовыми лампами накаливания; они дают непрерывный, но не одинаковый по энергии спектр. В связи с этим, а также вследствие изменений чувствительности детектора с изменением длины волны применяют компенсацию путем регулирования положения нулевой точки. Вольфрамовая лампа может применяться до  $\lambda = 350$  нм.

Непрерывный источник ультрафиолетового излучения получают, используя электрический разряд в газе. При низком давлении газа они дают прерывные, линейные спектры. Однако когда давление газа возрастает, линии расширяются, перекрываются, а при соответствующем подобранном высоком давлении некоторых газов становятся непрерывными. Чаще всего исполь-

зуют водород и пары ртути. Водородные лампы требуют более низкого давления, чем ртутные. Их делают из кварцевого стекла.

Интенсивность светового потока, идущего от источника излучения, регулируют с помощью соответствующих диафрагм, установленных на его пути.

Частичная монохроматизация света в фотоэлектроколориметрах достигается установлением светофильтров на пути пучка белого света. Эти фильтры делают обычно из цветного стекла, реже — из окрашенного прозрачного синтетического материала; иногда применяют окрашенные растворы, которые помещают между двумя стеклами. Фильтр характеризуется кривой пропускания (рис. 7). Важной для оценки фильтра величиной является разность  $\lambda_{1/2\max} - \lambda'_{1/2\max}$ . Для фильтров, обладающих наибольшей селективностью, эта величина составляет 20—30 нм.

Светофильтры подбирают таким образом, чтобы участок спектра с максимальным поглощением исследуемого раствора и участок максимального пропускания фильтра накладывались, т. е. максимум поглощения раствора должен соответствовать максимуму пропускания фильтра. Измерение поглощения осуществляется наиболее точно с наибольшей чувствительностью, если удастся выделить фильтром весьма узкую часть спектра и если пропускание при  $\lambda_{\max}$  наибольшее. Окраски фильтров и соответствующие им окраски растворов указаны в табл. 1.

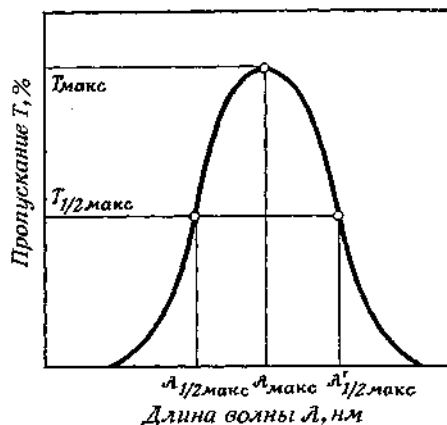


Рис. 7. Кривая пропускания фильтра.

Интерференционные фильтры характеризуются более узкими пределами длин волн выделенной полосы спектра и более высоким максимумом пропускания, чем стеклянные фильтры. Интерференционные фильтры состоят из слоя прозрачного фторида магния, находящегося между двумя полупрозрачными тонкими слоями серебра. Толщина слоя фторида магния соответствует половине длины волны излучения, прошедшего через фильтр, а пленки серебра обладают свойством отражать только половину падающего света.

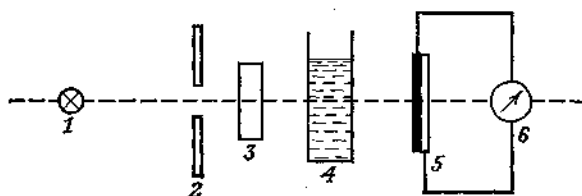
Спектрофотометры имеют монохроматоры, позволяющие выделять практически монохроматическое излучение (0,1—2 нм). Основная часть монохроматора — элемент, разлагающий свет (призма, дифракционная решетка или интерференционный клин); через одну узкую щель в монохроматор входит разлагаемый луч света, через другую выходит луч монохроматический. В средних спектрофотометрах ширина щели изменяется в пределах 0,1—1 мм, в приборах высокого класса — от 0,01 до 0,1 мм.

Оптические детали приборов, работающих в видимой области спектра, делают из стекла. Если прибор предназначен для работы в видимой и ультрафиолетовой частях спектра (большинство спектрофотометров), то оптика изготавливается из кварца.

Фотоэлектроколориметры и спектрофотометры делятся на одно- и двухлучевые. В однолучевых приборах, схема которых представлена на рис. 8, на пути одного и того же пучка лучей ставят поочередно раствор сравнения и исследуемый раствор и измеряют их поглощение. В двухлучевых приборах (рис. 9) луч света делится на два параллельных пучка, один из которых проходит через раствор сравнения, а другой через исследуемый раствор. Каждый из них падает на отдельный детектор, а гальванометр показывает разницу в силе тока, вырабатываемого обоими детекторами.

Гальванометры в фотоэлектроколориметрах и спектрофотометрах обычно градуируют в единицах пропускания  $T$  и поглощения  $A$ .

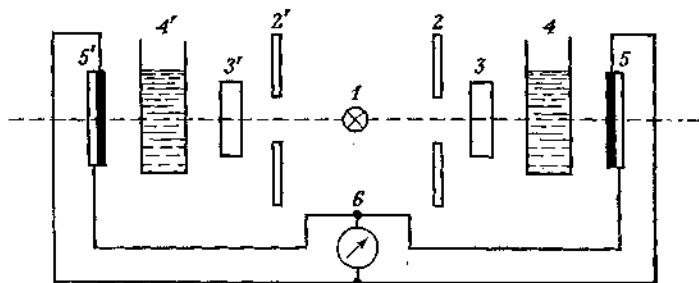
Показания однолучевых приборов воспроизводимы при условии, что интенсивность излучения не изменяется или что напряжение тока, питающего лампу, постоянно.



Р и с. 8. Схема однолучевого фотоэлектроколориметра или спектрофотометра.

1 — вольфрамовая лампа; 2 — заслонка, диафрагма; 3 — фильтр или монохроматор; 4 — кювета с исследуемым раствором или раствором сравнения; 5 — фотоэлемент или фотоэлектрическая ячейка; 6 — гальванометр.

Двулучевые приборы позволяют исключить влияние изменения напряжения. Эти изменения гораздо меньше влияют на разность токов фотоэлементов, чем на фототок каждого из них.



Р и с. 9. Схема двулучевого фотоэлектроколориметра или спектрофотометра.

1 — вольфрамовая лампа; 2 и 2' — заслонки; 3 и 3' — фильтры или монохроматоры; 4 — кювета с анализируемым раствором; 4' — кювета с раствором сравнения; 5 и 5' — фотоэлементы или фотоэлектрические ячейки; 6 — гальванометр.

Для точной калибровки спектрофотометра используют узкие полосы (пики) хлоридов самария и неодима [26] в ультрафиолетовой и видимой части спектра.

Спектрофотометры, снабженные самонисцами, пригодны для быстрого получения кривых поглощения.

Для микроанализа следов изготавливаются микрофотоэлектроколориметры и микроспектрофотометры с микрокюветами, в которых измеряют поглощение очень малых количеств раствора при значительной толщине слоя [27, 28]. Для определения следов элементов используют также нормальные фотоэлектроколориметры [29].

### Фотоэлектрические методы

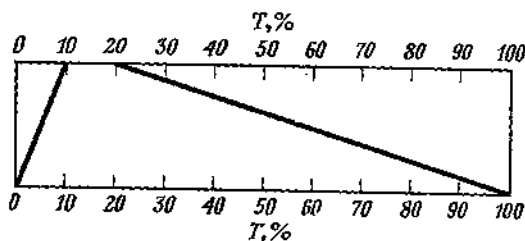
В методе калибровочной кривой зависимость между поглощением и концентрацией растворов устанавливают, используя стандартные растворы определяемого элемента, фотоэлектроколориметр или спектрофотометр. Эту зависимость изображают графически, и если для окрашенной системы соблюдается закон Бера, полученная калибровочная кривая представляет прямую линию. Затем измеряют поглощение исследуемого раствора и, используя полученное значение поглощения, с помощью калибровочной кри-

вой находят концентрацию определяемого компонента в фотометрируемом растворе.

Имеются косвенные методы калибровочной кривой, в которых определяемый элемент уменьшает поглощение окрашенного раствора [30].

Метод калибровочной кривой имеет наибольшее значение в фотометрическом анализе. Значительное большинство фотометрических определений выполняют именно этим способом. О применении метода калибровочной кривой подробно говорится ниже (см. стр. 33).

Дифференциальный метод (другие названия: разностная фотометрия или спектрофотометрия, прецизионная фотометрия или спектрофотометрия, относительная фотометрия) [31—33] состоит в том, что поглощение раствора



Р и с. 10. Расширение шкалы пропускания в дифференциальном методе.

неизвестной концентрации сравнивают с поглощением не растворителя или раствора холостого опыта (растворитель с добавлением всех используемых реагентов), а раствора того же соединения (что и в исследуемом растворе) с близкой концентрацией. В дифференциальном методе ошибку измерения можно снизить до десятых долей процента (0,2—0,5%); по точности этот метод приближается к гравиметрическому и титриметрическому, что позволяет использовать его для определения больших количеств элементов (5—50%).

Теоретические основы дифференциального метода разработали Хиски и сотр. [34—36], Бэстман [37] и другие авторы [38—41].

В обычном методе калибровочной кривой нуль шкалы пропускания устанавливают при закрытом источнике света, а 100% пропускания (нуль поглощения) — при излучении, проходящем через раствор сравнения. В дифференциальном методе готовят два раствора сравнения с концентрацией определяемого элемента, меньшей и большей, чем в исследуемом растворе. Нуль пропускания устанавливают по раствору сравнения более концентрированному, а 100% пропускания — по раствору менее концентрированному. Если разность пропускания этих растворов по отношению к раствору сравнения составляет 10%, то таким образом достигается десятикратное расширение шкалы прибора (рис. 10), и точность измерения увеличивается на порядок по сравнению с обычным методом.

Для отдельных окрашенных растворов имеются оптимальные с точки зрения точности измерения концентрации растворов сравнения, которые устанавливают экспериментально.

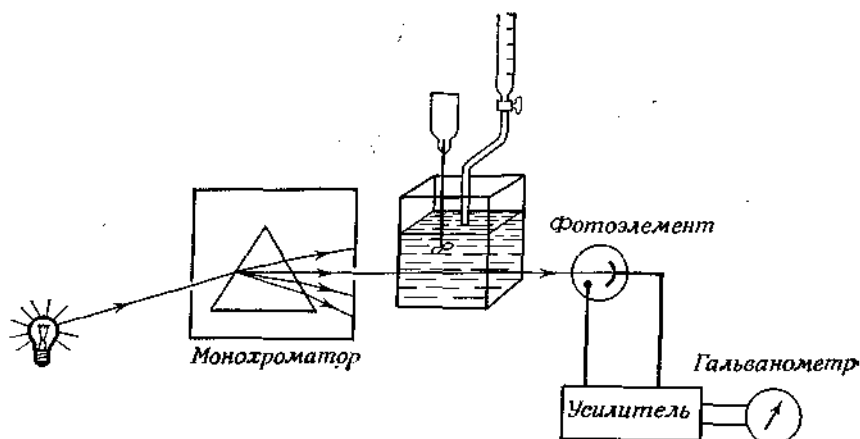
В дифференциальном методе необходимо обращать больше внимания на некоторые источники ошибок, которые не берутся в расчет в обычном методе, например незаменимость кювет [42]. Большой тщательности требует приготовление стандартных растворов. Существенно также влияние температуры на устойчивость поглощения. При очень точных измерениях необходимо пользоваться термостатом, обеспечивающим постоянную температуру ( $\pm 0,2^\circ \text{C}$ ).

Дифференциальный метод требует специально приспособленных спектрофотометров или фотоэлектроколориметров [43—47]. По этому методу рабо-

тают с более широкими щелями и при больших интенсивностях световых пучков.

Свеля [33] опубликовал обзор применения дифференциального метода для определения отдельных металлов\*.

Метод фотометрического (спектрофотометрического) титрования [48—54] состоит в измерении поглощения, изменяющегося в процессе титрования окрашенного раствора. Условием применения данного метода для окрашенного раствора является линейная зависимость между поглощением и концентрацией поглощающего вещества в растворе. Процесс титрования представляют графически двумя пересекающимися прямыми линиями. Для



Р и с. 11. Схема установки для спектрофотометрического титрования.

определения эквивалентной точки достаточно определить две точки до и после нее. График строят в системе координат:  $A$  (поглощение) —  $V$  (объем раствора реагента, используемого для титрования).

Титрование ведут при определенной длине волны или с соответствующим фильтром. На рис. 11 представлена схема установки для спектрофотометрического титрования. Титрование проводят чаще всего в сосуде, находящемся в спектрофотометре или фотоэлектродколориметре. Стандартные приборы обычно приходится немного переделывать так, чтобы можно было поместить в прибор подходящей величины сосуд для титрования, конец бюретки и мешалку [55—57]. Методом фотометрического титрования можно определять концентрацию вещества в присутствии других веществ, частично поглощающих при длине волны, при которой проводят титрование. В рассматриваемом методе имеют значение изменения поглощения в процессе титрования, а не его абсолютные значения.

Чтобы уменьшить влияние разбавления на поглощение, рекомендуется применять сравнительно концентрированный раствор реагента, используемого для титрования.

В методе фотометрического титрования получают различные типы кривых титрования. На рис. 12 приводится случай, когда в результате титрования образуется окрашенное соединение, а свободный реагент (после прохождения эквивалентной точки) также немного поглощает при длине волны титрования.

В рассматриваемом методе обычно используют окрашенные системы (возникновение, изменение или исчезновение окраски), получающиеся

\* Недавно издана монография, посвященная дифференциальной спектрофотометрии: Барковский В. Ф., Ганопольский В. И., Дифференциальный спектрофотометрический анализ, изд-во «Химия», М., 1969. — Прим. ред.

в результате комплексобразования, а также при окислительно-восстановительных реакциях, нейтрализации и осаждении (с участием цветных индикаторов или без них). Применяют также окрашенные системы, связанные с экстракцией [58].

Все большее значение в химическом анализе приобретает автоматическая фотометрия (или спектрофотометрия). Автоматизируются фотометрические методы, применяемые для массовых анализов и промежуточного контроля в производственных процессах. Бритт [59] разработал метод автоматического определения железа, аммиака и некоторых других компонентов в воде, а Шольс и Тулбурн [60] описали метод автоматического определения фосфора, кремния и марганца в стали. Другие примеры автоматических непрерывных фотометрических методов приведены в разделах, относящихся к отдельным элементам.

Турбидиметрия представляет собой метод, в котором при помощи фотоэлектроколориметров измеряют светопоглощение взвесей труднорастворимых соединений [61, 62]. Здесь имеются в виду мутные системы, а не коллоидные псевдорастворы, стабилизированные защитными коллоидами. Турбидиметрические определения часто выполняются визуально путем сравнения со стандартами в колориметрических цилиндрах; так, сульфаты определяют в виде  $\text{BaSO}_4$ , а хлориды — в виде  $\text{AgCl}$ . Поглощение света взвесями зависит от оптимальной дисперсности осадка, а также таких факторов, как концентрация определяемого иона, скорость прибавления реагентов, интенсивность перемешивания, температура, ионная сила раствора, присутствие смешивающихся с водой органических растворителей. Для мутных систем, используемых в турбидиметрии, закон Бера не соблюдается и точность определения невелика из-за трудности точного воспроизведения условий эксперимента. Большая чувствительность определения достигается при исследовании окрашенных взвесей (например, сульфидов металлов).

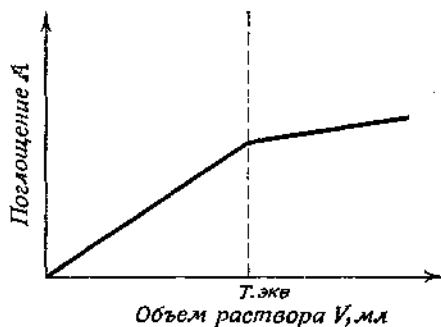


Рис. 12. Кривая фотометрического (спектрофотометрического) титрования.

### ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Под понятием «чувствительность метода определения» подразумевают минимальную определяемую концентрацию элемента (наименьшее определяемое его количество) или наименьшую разность концентраций элемента, которую можно установить с помощью данного метода. Здесь применяется понятие «чувствительность» в первом значении.

Численным выражением чувствительности фотометрических методов [63—66] является молярный коэффициент погашения при  $\lambda_{\text{макс}}$  поглощения окрашенного раствора:

$$\epsilon = A/c \cdot l,$$

где  $A$  — поглощение,  $c$  — концентрация (моль/л),  $l$  — толщина кюветы (см).

Для чувствительных методов коэффициент  $\epsilon$  превышает  $10^4$ , малочувствительным методам соответствуют коэффициенты  $\epsilon$  со значениями ниже  $10^3$ . Молярный коэффициент погашения не может быть выше  $1,5 \cdot 10^5$ , что подтверждается квантовой теорией, учитывающей максимальное изменение энергии электронов при переходе их из основного состояния в возбужденное. Более высокие значения молярных коэффициентов погашения возможны в некоторых косвенных методах, в так называемых умножающихся реак-

циях, например при определении сурьмы (см. стр. 379). С помощью коэффициента  $\varepsilon$  можно сравнивать чувствительность фотометрических методов определения одного и того же элемента или элементов с близкими атомными весами.

Для сравнения чувствительности различных фотометрических методов определения пользуются удельными коэффициентами поглощения, которые получают делением коэффициента  $\varepsilon$  на атомный вес элемента.

Удобным показателем выражения и сравнения чувствительности методов определения всех элементов является удельное поглощение — величина, которую получают, деля значение  $\varepsilon$  на атомный вес элемента и на 1000:

$$a = \frac{\varepsilon}{(\text{ат. вес}) \cdot 1000}.$$

Удельное поглощение — это поглощение раствора определяемого элемента с концентрацией 1  $\text{мкг/мл}$  в кювете с толщиной слоя 1  $\text{см}$ . Чувствительность, выражаемая через удельное поглощение, — легко воспринимаемая характеристика.

Для характеристики чувствительности фотометрических методов применяют также коэффициент Сендела  $W_S$  [1], выражаемый концентрацией элемента (содержащегося в окрашенном комплексе), при которой поглощение составляет 0,001 при толщине поглощающего слоя 1  $\text{см}$ . Коэффициент Сендела и молярный коэффициент погашения связаны зависимостью

$$W_S = \frac{\text{ат. вес}}{\varepsilon}.$$

Размерность коэффициента  $W_S$  [ $\text{мкг/см}^2$ ] вытекает из расчета

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{0,001}{\frac{\text{мкг}}{\text{ат. вес} \cdot 1000 \text{ мл}} \cdot \text{см}} = \frac{\text{ат. вес} \cdot \text{мл}}{\text{мкг} \cdot \text{см}} = \frac{\text{ат. вес} \cdot \text{см}^2}{\text{мкг}}$$

$$W_S = \frac{\text{ат. вес}}{\varepsilon} = \frac{\text{ат. вес} \cdot \text{мкг}}{\text{ат. вес} \cdot \text{см}^2} = \frac{\text{мкг}}{\text{см}^2}.$$

Кох и Кох-Дедиц [4] применяют более практичный коэффициент чувствительности  $W_K$ , выражаемый концентрацией элемента ( $\text{мкг/мл}$ ), при которой поглощение составляет 0,05 при  $l = 1 \text{ см}$ . Коэффициент  $W_K = 50 W_S$ .

Чувствительность дитизонного метода определения меди (ат. вес 63,54) можно представить следующим образом:

Молярный коэффициент погашения при $\lambda_{\text{макс}} = 550 \text{ нм}$ . . . . .	$\varepsilon = 45\,200$
Удельное поглощение . . . . .	$a = 0,71$
Коэффициент Сендела . . . . .	$W_S = 0,0014$
Коэффициент по Коху и Кох-Дедиц . . . . .	$W_K = 0,070$

При 1,10-фенантролиновом методе определения железа(II) ( $\lambda_{\text{макс}} = 512 \text{ нм}$ )  $\varepsilon = 1,11 \cdot 10^4$ ,  $a = 0,20$ ,  $W_S = 0,0050$ ,  $W_K = 0,25$ , а при роданидном методе определения вольфрама ( $\lambda_{\text{макс}} = 403 \text{ нм}$ )  $\varepsilon = 15,6 \cdot 10^4$ ,  $a = 0,09$ ,  $W_S = 0,012$ ,  $W_K = 0,60$ .

Чувствительность фотометрических измерений существенным образом зависит от монохроматичности излучения. Молярный коэффициент погашения уменьшается с увеличением ширины полосы излучения. Особенно большие различия наблюдаются при измерении поглощения на спектрофотометре и на фотоэлектроколориметре с фильтром, когда максимум поглощения окрашенного соединения относительно узок. Применяя фильтр с шириной полосы 3-3' (рис. 13), измеряют среднее поглощение в пределах от 3 до 3'. При более узком фильтре 2-2' среднее поглощение оказывается большим.

При измерении поглощения монохроматического света с помощью спектрофотометра при ширине полосы  $I-I'$ , соответствующей точно длине волны  $\lambda_{\text{макс}}$ , получают максимальный молярный коэффициент поглощения.

При определении коэффициента  $\epsilon$  значение поглощения следует измерять в области, где для окрашенного соединения соблюдается закон Бера, и в пределах, в которых ошибка измерения минимальна, т. е. 0,4—0,6 (ни в каком случае значение  $A$  не должно превышать 0,9—1,0).

Проще всего определить коэффициент  $\epsilon$ , когда реагент не окрашен и в растворе образуется только один устойчивый окрашенный комплекс. Если образующийся комплекс непрочен или имеет место ступенчатое комплексообразование (как, например, в системе  $\text{Fe} - \text{SCN}$ ), значение коэффициента  $\epsilon$  зависит от избытка реагента.

Труднее определять молярный коэффициент поглощения в двуцветных системах (окрашенный реагент и окрашенный продукт реакции с определяемым ионом). Здесь можно различать два случая:

1. Максимумы поглощения реагента и комплекса ( $\Delta\lambda$ ) значительно раздвинуты, и поглощение реагента при длине волны, при которой измеряют поглощение комплекса, практически равно нулю.

2. Положения максимума поглощения реагента и комплекса близки, и поглощение реагента при длине волны, при которой измеряют поглощение комплекса, весьма значительно.

Первый вариант наблюдается сравнительно редко и, хотя система двуцветная, сводится к случаю одноцветной системы. Если же поглощение реагента (раствора сравнения) при  $\lambda_{\text{макс}}$  комплекса значительно (второй случай) и в системе образуется только один прочный окрашенный комплекс, поглощение раствора (в связи с определением  $\epsilon$ ) можно измерять относительно раствора, содержащего реагента меньше настолько, сколько его связывается в комплекс с данным реагентом.

Комарь разработал расчетный метод, а Толмачев предложил графический метод определения коэффициента  $\epsilon$  для тех систем, когда окрашенный реагент частично поглощает при  $\lambda_{\text{макс}}$  комплекса. Оба метода дают согласующиеся результаты, что было подтверждено в фотометрическом методе определения тория с помощью 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) [67].

Если в растворе присутствует более двух окрашенных комплексов, да еще окрашенный реагент, поглощающий частично в области  $\lambda_{\text{макс}}$  комплексов, то в такой системе трудно найти участок, для которого соблюдался бы закон Бера; полученные значения молярного коэффициента поглощения имеют относительный характер и зависят от условий эксперимента. Примером такой системы может служить система алюминий — алюминий. При различном избытке реагента получают различающиеся значения коэффициентов  $\epsilon$ . Указывая при этом величину коэффициента  $\epsilon$  или удельного поглощения, следует добавлять, при каком pH и при каком отношении концентраций реагента и определяемого элемента она получена.

В некоторых косвенных методах определяемый элемент вызывает обесцвечивание или изменение окраски применяемого окрашенного раствора. В таком случае молярный коэффициент поглощения рассчитывают по изменению поглощения, обусловленного определенным количеством определяемого элемента (выраженным концентрацией).

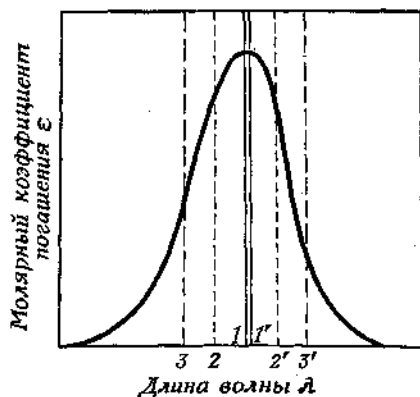


Рис. 13. Зависимость молярного коэффициента поглощения от ширины светового потока.



Определение коэффициента  $\varepsilon$  экстракционно-фотометрическим методами — задача в общем простая. Применение экстракции часто вызывает переход от двуцветной системы к одноцветной. В водном растворе может сосуществовать несколько комплексов, в то время как в экстракте преимущественно находится один комплекс определенного состава. Чаще всего экстракция приводит к повышению чувствительности метода.

Если же из-за низкого коэффициента распределения практически полный переход определяемого элемента в органическую фазу не достигается и процент извлечения изменяется в зависимости от объемов фаз, то, приводя значение коэффициента  $\varepsilon$ , необходимо указывать условия экстракции (отношение фаз, кратность экстракции). Например, при экстракции  $[\text{GaCl}_4]^-$  бензолом в виде ионного ассоциата с катионом родамина С получают:

Объем водной фазы (6 н. $\text{HCl}$ ), мл	Объем органической фазы (бензол), мл	Экстракция, %	Молярный коэффициент поглощения $\varepsilon$
5,5	10	~ 50	$2,0 \cdot 10^4$
5,5	5	~ 30	$1,3 \cdot 10^4$

Несмотря на то что часть определяемого элемента остается при подобной экстракции в водной фазе, для расчета молярных коэффициентов берут все количество определяемого элемента в исходном водном растворе.

Чувствительность некоторых фотометрических методов зависит от качества применяемого реагента. Это проявляется в основном при использовании реагентов природного происхождения. Например, при использовании различных препаратов куркумина для определения бора наблюдаются значительные различия в чувствительности метода. При применении некоторых синтетических органических реагентов также проявляется различие в определяемой чувствительности, например при использовании  $\alpha$ -фурилдиоксида для определения никеля и рения или дифенилкарбазида для определения хрома. Различие в чувствительности обусловлено присутствием в препаратах посторонних веществ, которые влияют на реакцию с определяемыми элементами. Для  $\alpha$ -фурилдиоксида такой примесью является  $\gamma$ -фурилдиоксим, который образует с никелем комплекс, более слабо окрашенный, чем комплекс с  $\alpha$ -изомером.

В литературе встречаются субъективные методы оценки чувствительности фотометрических методов. Говоря о чувствительности, иногда приводят, например, минимальную определяемую концентрацию элемента в процентах. Такая характеристика требует некоторых дополнительных данных, например о величине навески исследуемого материала, объеме окрашенного раствора, толщине кюветы, типе прибора для измерения поглощения, минимальном значении поглощения, которое желают измерить.

Определяют также визуальную чувствительность в колориметрических цилиндрах и выражают ее в  $\text{мкг/см}^2$ . По существу это то наименьшее количество элемента в растворе (в виде окрашенного соединения), которое еще можно отличить (в 90 случаях из 100, согласно принятым условиям) от раствора холостого опыта.

Минимальную концентрацию элемента (моль/л), которую можно определить спектрофотометрическим или фотометрическим методом, рассчитывают, исходя из основного уравнения поглощения:

$$c = A/\varepsilon \cdot l.$$

Если допустить, что минимальное поглощение раствора, которое хотят измерить ( $A$ ), составляет 0,02, толщина кюветы  $l$  2 см, а молярный коэффициент

погашения  $\varepsilon$  среднего по чувствительности фотометрического метода составляет  $10^4$ , то искомая концентрация элемента будет

$$c = \frac{0,02}{1 \cdot 10^4 \cdot 2} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Если принять средний атомный вес элемента равным 100 (тогда удельное поглощение  $a = \frac{10\,000}{100 \cdot 1000} = 0,1$ ), то минимальная определяемая концентрация элемента составит

$$1 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{100}{1000} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ г/мл} = 0,1 \text{ мкг/мл.}$$

Желая измерить поглощение раствора в кювете с толщиной слоя 2 см, в мерной колбе необходимо иметь по крайней мере 10 мл окрашенного раствора, что соответствует 1 мкг определяемого элемента.

Количество определяемого элемента, равное 1 мкг, переведенное в раствор объемом 10 мл из навески 1 г, составляет  $1 \cdot 10^{-4}\%$  в расчете на анализируемый материал. А поскольку предел чувствительности средних по чувствительности фотометрических методов составляет  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , то непосредственно, без предварительного концентрирования, можно определять содержания элементов до  $1 \cdot 10^{-4}\%$  и более. При применении высокочувствительных методов, характеризующихся коэффициентом  $\varepsilon$  порядка  $10^5$  или удельным поглощением около 1,0, эта граница сдвигается до  $1 \cdot 10^{-5}\%$ .

Концентрация следов, в среднем меньшая  $1 \cdot 10^{-4}\%$ , лежит уже ниже чувствительности фотометрических методов. Чтобы ее определять фотометрически, необходима предварительная операция концентрирования (обогащения) следов (см. разд. «Разделение и отделение элементов»). В зависимости от рода анализируемого материала и величины навески (например 10 г, 100 г или больше) эта операция может повысить чувствительность (передвинуть определяемые пределы) на один — два порядка или даже больше. Этим способом «нормальная» чувствительность фотометрических методов повышается до  $10^{-6}$ — $10^{-7}\%$ .

Дальнейшее увеличение чувствительности фотометрического определения следов возможно путем снижения минимального количества элемента, необходимого для определения. Это достигается применением микрофотометров или микрофотоэлектроколориметров, в которых минимальное количество определяемого элемента может быть порядка 0,1 мкг. При использовании этого способа чувствительность возрастает еще на порядок.

Не располагая микрофотометром, можно визуально определять количества элементов, меньшие 1 мкг, методом визуального уравнивания при использовании цилиндров диаметром 7—9 мм и емкостью 4—5 мл (объем исследуемого раствора должен составлять 3—4 мл). Ниже указываются границы определения при использовании таких цилиндров в некоторых методах:

Свинец (дитизон— $\text{CCl}_4$ ) . . . . .	0,10	мкг
Никель ( $\alpha$ -фурилдиоксим— $\text{CHCl}_3$ ) . . .	0,08	»
Хром (дифенилкарбазид— $\text{pH} \sim 1$ ) . . .	0,04	»
Железо ( $\text{SCN}$ —гексон) . . . . .	0,04	»
Цинк (дитизон— $\text{CCl}_4$ ) . . . . .	0,02	»
Бор (куркумин—этанол) . . . . .	0,002	»

Субъективные (визуальные) значения минимальных пределов определения железа отдельными методами зависят от диаметра цилиндров, молярного коэффициента погашения, остроты глаза экспериментатора по отношению к данной области излучения, а также от формы кривой поглощения окрашенного соединения.

В определении следов существенную роль играет холостой опыт, особенно для распространенных элементов, таких, как Fe, Zn, Ca, Al, Si. Если содержание элемента в холостом опыте превышает его содержание в пробе, то холостой опыт ограничивает пределы определения этого элемента в данной пробе. Поэтому, уменьшая значение оптической плотности раствора холостого опыта (например, путем очистки реагентов, применения кварцевой и полиэтиленовой посуды вместо стеклянной), повышают чувствительность фотометрического определения элементов в отдельных материалах.

### ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ И ТОЧНОСТЬ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Термин «воспроизводимость» в аналитической химии означает повторяемость, разброс, совпадение между собой получаемых результатов. Термин «точность» указывает на степень приближения получаемых результатов к истинному значению\*.

Воспроизводимость результатов измерения фотометрическими методами [68—73] зависит от определяемых пределов содержания и используемой техники фотометрирования. По этому вопросу трудно дать краткое пере-

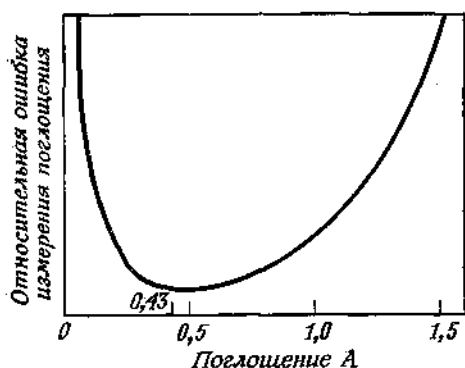


Рис. 14. Зависимость между измеряемыми значениями поглощения и относительной ошибкой измерения.

В зависимости от измеряемой величины поглощения воспроизводимость этой величины различна. Слишком низкие концентрации окрашенного вещества в растворе определяются с большой ошибкой, поскольку пропускание исследуемого раствора приближается к пропусканию раствора сравнения и составляет почти 100%. В интенсивно окрашенных растворах через раствор проходит только небольшая часть излучения, что также приводит к увеличению ошибки измерения. Чтобы найти значение поглощения, при котором результаты измерения характеризуются наилучшей воспроизводимостью, дважды дифференцируют уравнение Бера (см. стр. 12) и приравнивают вторую производную нулю. Оказывается, что при этом минимуму ошибки измерения соответствует значение поглощения  $A = 0,43$  (пропускание  $T = 37\%$ ). Как видно из рис. 14, относительно небольшой ошибкой характеризуются измерения поглощения в пределах 0,2—0,8 (пропускание 65—15%).

К другим источникам ошибок, влияющих на точность фотометрических методов, относятся следующие.

В некоторых методах трудно точно повторить ход цветной реакции, что приводит к неточным результатам. Иногда окрашенные системы недоста-

\* В повседневной практике слово «точность» часто употребляют в более широком смысле, включающем также воспроизводимость.

точно устойчивы во времени. В таком случае устанавливают точное время измерения поглощения после момента начала цветной реакции. То же относится и к температуре окрашенных растворов; в некоторых системах для изменения окраски достаточно изменения температуры на 3—5°. Наконец, отдельные цветные реакции очень чувствительны к рН. Изменение на 0,1 единицы рН против рекомендованного значения может вызывать ошибку ~5%. Другие источники ошибок связаны с конкурирующими реакциями в системе и со слишком большой ионной силой исследуемого раствора.

Точность фотометрического определения элементов при анализе конкретных материалов зависит от метода анализа в целом [66]. Само фотометрическое определение (проведение цветной реакции и измерение поглощения) является последним этапом анализа. Точность анализа определяется суммой ошибок, вносимых на отдельных стадиях аналитической методики, включающей отбор пробы, разложение ее, концентрирование следов (если определяются следовые количества), разделение элементов и фотометрическое определение. При выполнении этих операций определяемые элементы могут быть введены извне или частично потеряны. Правильное определение значения холостого опыта (при анализе следов) и внесение соответствующей поправки в получаемый результат также имеют большое значение для точности анализа в целом. Влияние холостого опыта на точность увеличивается с уменьшением содержания определяемого микрокомпонента.

При содержании микрокомпонента порядка  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$  точность определения составляет примерно  $\pm 10\%$ , а при уменьшении его концентрации до  $10^{-6}$ — $10^{-7}\%$  и необходимости предварительного концентрирования точность результатов снижается до  $\pm 30\%$ .

Точность определения какого-либо элемента данным методом можно оценить, сравнивая полученные результаты анализа со значениями, принимаемыми за истинные. Не располагая стандартными образцами известного состава, можно оценить точность определения отдельных элементов, анализируя те же пробы после добавления к навеске известных количеств этих элементов. Добавляемые количества должны быть близки к содержанию определяемых элементов. Элементы необходимо вводить в таком виде, чтобы во время химических операций они вели себя так же, как элементы, содержащиеся в пробе (например, не различались по летучести).

### ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Согласно решению секции аналитической химии Международного союза по теоретической и прикладной химии, избирательным реагентом считается такой, который в оптимальных условиях реагирует с небольшим числом элементов. Специфическим реагентом является такой, который в определенных условиях реагирует только с одним элементом. В соответствии с этим говорят об избирательных и специфических фотометрических методах.

Избирательность (селективность) цветной реакции и соответствующих фотометрических методов [12, 15] зависит от ряда факторов: природы применяемого фотометрического реагента, соответствующей степени окисления элементов, рН среды и используемых комплексообразующих реагентов, маскирующих мешающие ионы. Если, несмотря на все принятые меры, некоторые ионы все же могут мешать определению данного элемента с помощью выбранного реагента, то необходимо отделить определяемый элемент от мешающих элементов или наоборот. Методы отделения и разделения элементов рассмотрены в специальном разделе (см. стр. 62).

Специфических реагентов и реакций довольно мало. Среди немногих примеров можно указать на купроин для меди(I) и батофенантролин для железа(II).

Изменение валентности некоторых элементов часто оказывается достаточным, чтобы препятствовать их взаимодействию с определенными реагентами. Например, при определении ниобия роданидным методом железо не мешает в результате восстановления его до  $\text{Fe(II)}$ . Для повышения избирательности фотометрических реакций возможность изменения степени окисления ионов используют относительно редко.

Избирательность большинства методов повышается путем установления соответствующего значения  $\text{pH}$  среды. Пределы оптимальных значений  $\text{pH}$  для реакции реагента с данным элементом определяются природой этого элемента. Для реагентов типа  $\text{R} - \text{OH}$  существует зависимость между цветными реакциями с фотометрическим реагентом и реакциями гидролиза элементов. В сильно кислых растворах реакции с реагентами дают те элементы, катионы которых легко гидролизуются:  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{U(IV)}$ ,  $\text{Ti}$ . В умеренно кислых растворах, кроме указанных элементов, реагируют также  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{U(VI)}$ ; в слабо кислых и нейтральных растворах — редкоземельные элементы,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ , а в щелочных —  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$ . Природа реагента также оказывает определенное влияние на реакции с отдельными элементами, однако общая тенденция остается неизменной. Элементы, легче гидролизующиеся, реагируют в более кислых растворах, остальные — в менее кислых.

С реагентами типа  $\text{R} - \text{SH}$  в кислой среде взаимодействуют ионы металлов группы сероводорода, образующие наиболее прочные сульфиды, а в слабо кислых и нейтральных — металлы III аналитической группы.

Кислотность среды оказывает решающее влияние на состояние ионов в растворе (например, ионов циркония, ниобия, ванадия), а от их состояния (в случае циркония  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$ , полимерные формы) зависит ход цветных реакций элементов с фотометрическими реагентами [74].

Для реакций элементов с некоторыми реагентами оптимальные пределы  $\text{pH}$  (с точки зрения максимальной чувствительности цветной реакции или с точки зрения влияния посторонних ионов) оказываются довольно узкими. При выполнении многих фотометрических методов нельзя применять универсальные индикаторные бумажки, а необходимо устанавливать кислотность среды с помощью потенциометра.

Повышение избирательности фотометрических методов достигается главным образом путем маскирования мешающих ионов [75—77]. Маскирование в фотометрических методах состоит в переводе мешающего иона в прочный комплекс с добавленным комплексообразователем, вследствие чего этот ион не может вступать в цветную реакцию с используемым фотометрическим реагентом или каким-либо другим образом мешать цветной реакции определяемого элемента.

В табл. 2 перечислены важнейшие маскирующие реагенты для отдельных элементов. Дополнительные данные по маскированию приведены в табл. 10 (стр. 66).

Высокая избирательность методов достигается благодаря соответствующему подбору маскирующих средств и значений  $\text{pH}$ . Устойчивость комплексов изменяется в зависимости от  $\text{pH}$  и других параметров, например концентрации маскирующего реагента, присутствия других комплексообразующих веществ [78, 78a].

Высвобождение иона из комплекса, образовавшегося в результате реакции маскирования, называется демаскированием. Например, цинк и кадмий демаскируются из цианидных комплексов с помощью формальдегида, который связывает цианид-ионы в циангидрин. Из фторидных комплексов некоторые металлы освобождаются (демаскируются) с помощью ионов бериллия, алюминия или борной кислоты.

Таким образом, несмотря на небольшое количество специфических реагентов, имеется много специфических методов определения элементов с при-

Таблица 2

## Важнейшие маскирующие реагенты

Элемент	Маскирующий реагент	Элемент	Маскирующий реагент
Ag	CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , тиомочевина, NH <sub>3</sub>	Mn	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , комплексон III, ТЭА, цитрат, тартрат
Al	F <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , цитрат, тартрат, комплексон III, OH <sup>-</sup> , ТЭА, СФСК	Mo	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , цитрат, тартрат, комплексон III
As	S <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	Nb	F <sup>-</sup> , цитрат, тартрат, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Au	CN <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ni	CN <sup>-</sup> , комплексон III, NH <sub>3</sub>
B	F <sup>-</sup> , оксикислоты, гликоли	Os	CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , ТМ
Ba	Комплексон III, цитрат, тартрат, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Pb	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , цитрат, тартрат, комплексон III, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Be	F <sup>-</sup> , цитрат, тартрат, СФСК	Pd	CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , комплексон III
Bi	Цитрат, тартрат, комплексон III, I <sup>-</sup> , ТМ	Pt	I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Ca	Комплексон III, цитрат, тартрат, P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Rh	Cl <sup>-</sup> , ТМ, цитрат, тартрат
Cd	Комплексон III, CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SCN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , цитрат, тартрат	Ru	CN <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , ТМ
Ce	F <sup>-</sup> , комплексон III, цитрат, тартрат	Sb	Цитрат, тартрат, I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup>
Co	NH <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , комплексон III	Sc	Цитрат; тартрат, комплексон III
Cr (III)	Комплексон III, цитрат, тартрат, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sn	Цитрат, тартрат, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>
Cu	NH <sub>3</sub> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ТМ, комплексон III, цитрат, тартрат	Sr	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , комплексон III, цитрат, тартрат
F	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , Al, Be, Zr, Ti, Nb	Ta	F <sup>-</sup> , цитрат, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , тартрат
Fe (III)	F <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , комплексон III, ТЭА, цитрат, тартрат, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , СФСК	Th	F <sup>-</sup> , комплексон III, цитрат, тартрат, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Fe (II)	CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , фенантролин	Ti	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , F <sup>-</sup> , цитрат, тартрат, СФСК
Ga	Комплексон III, тартрат, цитрат, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Tl	Cl <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , комплексон III, цитрат, тартрат
Ge	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup>	U	F <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , цитрат, тартрат
Hg	I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	V	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , комплексон III, F <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
In	Комплексон III, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , цитрат	W	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , тартрат, цитрат
Ir	Cl <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , ТМ, NH <sub>3</sub>	Zn	CN <sup>-</sup> , комплексон III, SCN <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub>
Mg	Комплексон III, C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , цитрат, тартрат	Zr	F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , цитрат, тартрат, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

Сокращения. Комплексон III — диатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты; ТЭА — триэтанолламин; СФСК — сульфосалициловая кислота; ТМ — тиомочевина.

менением групповых реагентов (реагирующих обычно со многими элементами), которые в присутствии подходящих маскирующих агентов и при определенном значении pH реагируют специфически. В качестве примера можно указать на определение цинка дитизоном при pH 4—5 в присутствии тиосульфатов или на определение алюминия 8-оксихинолином при pH ~ 9 в присутствии комплексона III, цианидов и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в качестве маскирующих средств.

Кузнецов и Петрова [79] для повышения избирательности измеряли поглощение при двух различных температурах. Комплексы арсеназо I с торием и с редкоземельными элементами ведут себя различным образом при нагревании растворов. Комплекс тория не изменяется при повышении температуры раствора от 20 до 80°. Поглощение редкоземельных элементов увеличивается при этом в 2—3 раза. Изменения окраски растворов хлоридов меди, кобальта и никеля с ростом температуры послужили основой термоспектрофотометрического определения этих металлов в смеси [79a].

Говоря об избирательности фотометрических методов, следует иметь в виду возможность определения двух окрашенных комплексов при их одновременном присутствии путем измерения поглощения при двух различных длинах волн [80, 81].

### ОКРАШЕННЫЕ СИСТЕМЫ, ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ В ФОТОМЕТРИИ

Большинство окрашенных систем, являющихся основой фотометрических методов, образуется в результате реакций комплексообразования [82, 83]. Самую многочисленную группу составляют методы с применением бифункциональных органических реагентов, образующих с ионами металлов хелатные комплексы. Часть из них представляют собой электронейтральные внутрикомплексные соединения, растворяющиеся в неполярных растворителях. К этой группе методов принадлежат экстракционно-фотометрические методы с применением, например, дитизона, 8-оксихинолина, 1-нитрознафтаола-2 (Co), диоксимов (Ni, Pd), дитиокарбаматов (Cu, Bi), 1-(2-пиридилазо)нафтаола-2. В большинстве случаев в экстракте содержится только окрашенный комплекс. Реже в экстракте, кроме окрашенного комплекса, имеется также избыток окрашенного реагента, как, например, при применении 1-(2-пиридилазо)нафтаола-2 (см. определение марганца, стр. 236).

Большую группу составляют органические реагенты, образующие с ионами металлов отрицательно или положительно заряженные хелаты, растворимые в воде. Молекулы этих реагентов содержат гидрофильные группы, чаще всего сульфогруппы. Соответствующие электроотрицательные комплексы образуют: арсеназо III (с Th, Zr, U), арсеназо I (с U, редкоземельными элементами), нитрозо-R-соль (с Co), альберон (с Al, Be), ксилеиновый оранжевый (с Bi, Zr, Sc), хромотроповая кислота (с Ti), сульфосалициловая кислота (с Fe). Растворимые в воде положительно заряженные хелаты образуют, например, 1,10-фенантролин (с Fe<sup>2+</sup>), купроин (с Cu<sup>+</sup>), тиомочевина (с Bi).

Некоторые органические реагенты дают с ионами металлов соединения, нерастворимые ни в воде, ни в органических растворителях. К ним принадлежат полиядерные комплексы, например комплексы фенилфлуорона с Sn(IV) и Ge, и адсорбционные соединения (называемые иногда лаками), например титанового желтого с магнием. В этих случаях фотометрируют окрашенные взвеси, золи, псевдорастворы, стабилизированные защитным коллоидом (скажем, гуммарабиком, желатиной, поливиниловым спиртом).

Иногда вместо того, чтобы экстрагировать трудно растворимое в воде внутрикомплексное соединение, фотометрируют его водный псевдораствор, стабилизированный защитным коллоидом. Так поступают, например, при определении олова с помощью дитиола или меди с помощью диэтилдитиокарбамата натрия. Причиной этого может быть большая интенсивность окраски псевдораствора, чем раствора комплекса в органическом растворителе, или желание избежать экстракции.

Группа основных красителей, например родамин С, метиловый фиолетовый, образует комплексные ассоциаты (ионные пары, тройные комплексы) с анионными галогенидными комплексами некоторых металлов: [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [GaCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [TaF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> и т. п. Образующиеся нейтральные окрашенные соедине-

ния экстрагируются органическими растворителями, такими, как бензол, толуол, изопропиловый эфир. Сами красители, растворимые в воде, в экстракт не переходят\*.

Из простых комплексов с неорганическими реагентами в фотометрических методах применяются прежде всего роданидные (Fe, Co, Nb, Mo, Re, W, U, Ti), подидные (Pd, Bi, Sb, Pt), бромидные (Au), пероксидные (Ti, V, U) комплексы. Определения, основанные на образовании вышеуказанных комплексов, проводят в водной среде или после экстракции их кислородсодержащими органическими растворителями.

Группа элементов (P, As, Si, Ge, V, W, Mo) образует окрашенные (преимущественно желтые) гетерополикислоты, которые после восстановления переходят в интенсивно окрашенные сини.

Часто окрашенная система образуется в результате окислительно-восстановительной реакции. Примером цветных реакций, основанных на окислении, является определение марганца в виде  $MnO_4^-$  после окисления периодатом или персульфатом, определение хрома в виде  $CrO_4^{2-}$  после окисления бромом или перекисью водорода, а также окисление редокс-индикаторов, например диметилнафтидина ванадием(V) или хромом(VI), *o*-толидина церием(IV) или хлором. К числу реакций окисления относятся также иодидные методы, в которых иодид-ионы окисляются бромом до иодат-ионов, а эти последние реагируют с добавленным иодидом калия, образуя элементарный иод (см. стр. 189).

Окрашенные системы, возникающие в результате восстановления, используют при определении селена и теллура в виде их окрашенных золей, получаемых при восстановлении Se(IV) и Te(IV) до элементного состояния.

Известны фотометрические методы, в которых окрашенная система образуется в результате реакции синтеза. В качестве примеров можно привести получение индофенола в методе определения аммиака, синтез азокрасителей при определении нитритов, образование метиленового голубого при определении серы, а также парарозанилиновый метод определения сульфитов и бензидиново-пиридиновый метод определения цианидов.

При фотометрическом определении некоторых ионов используют и другие цветные органические реакции. Например, при определении нитратов нитруют фенолдисульфокислоту, а в методе определения брома бромруют фенолсульфоталенин.

Большинство фотометрических методов определения фторидов являются косвенными. Образуются прочные бесцветные соединения со многими металлами, фторид-ионы разрушают окрашенные комплексы этих металлов. В методе, основанном на применении сульфосалицилатного комплекса железа(III), раствор обесцвечивается, а в методе с использованием комплекса эриохромцианина R с цирконием окраска раствора изменяется (см. стр. 436). Другим примером косвенных методов служит определение фосфатов с применением хлоранилата лантана. Фосфат-ионы вытесняют из труднорастворимого хлоранилата лантана окрашенный хлоранилат-ион.

Фотометрические методы можно разделить на две группы: методы, в которых фотометрируют водный раствор, и методы, в которых измеряют поглощение раствора окрашенного комплекса в органическом растворителе. Вообще экстракционно-фотометрические методы считаются более эффективными, и вследствие этого они находят довольно широкое применение. Экстракция, которой заканчивается аналитическая методика, повышает избирательность определения в результате отделения определяемого элемента от мешающих компонентов, содержащихся в водном растворе. Часто в ре-

\* Это зависит от природы органического растворителя. Известно, что, например, хлороформ значительно экстрагирует простые соли красителей [Бажин И. А., Павлова Н. Н., Зав. лаб., 29, 1407 (1963)]. — Прим. ред.



зультате экстракции объем органической фазы оказывается меньше объема водной фазы, что повышает чувствительность метода определения.

Экстракционно-фотометрические методы определения элементов подробно рассматриваются в многочисленных работах [84—87].

Исследование окрашенной системы и определение состава и устойчивости комплексов часто предшествуют разработке фотометрического метода определения элемента. Физико-химические исследования образующихся окрашенных комплексов в растворе позволяют обоснованно и более точно установить оптимальные параметры метода. Молярное соотношение компонентов в комплексе определяют чаще всего методом непрерывных изменений [88, 89], методом молярных отношений [90], методом отношения наклонов [91], а также другими методами, являющимися видоизменениями указанных методов. Из многочисленных работ, посвященных вопросам исследования комплексов, здесь следует обратить внимание только на некоторые [92—97].

## ВЫПОЛНЕНИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### Стандартные растворы элементов

Фотометрические методы с применением калибровочной кривой являются методами сравнения. Точность их в значительной мере зависит от точного приготовления соответствующих стандартных растворов определяемых элементов. В методах с применением фотометров или спектрофотометров стандартные растворы служат для получения калибровочных кривых. В визуальных методах их применяют для приготовления серии стандартов или в качестве растворов для титрования (в методе фотометрического титрования).

Стандартные растворы элементов разделяются на исходные и рабочие. Исходные растворы — более концентрированные — сохраняются неограниченно долго. Более разбавленные рабочие растворы, приготовляемые соответствующим разбавлением исходных растворов непосредственно перед употреблением, как правило, храниться долго не могут.

Исходные растворы (как правило, с концентрацией 1 мг элемента или иона в 1 мл, но иногда с концентрацией 10 мг/мл) получают путем растворения соответствующих чистых солей постоянного состава. В качестве растворителей применяют воду или разбавленные кислоты, если в неподкисленном растворе может иметь место гидролиз ионов металлов или их осаждение в виде карбонатов при действии углекислоты воздуха.

Концентрацию рабочих растворов, применяемых непосредственно для определения, подбирают соответственно чувствительности фотометрического метода: 0,1 мг, 10 мкг или 1 мкг элемента в 1 мл. Растворы с концентрацией 10 мкг/мл и особенно 1 мкг/мл готовят в день их применения. Исходные растворы негидролизующихся ионов разбавляют водой, а исходные растворы гидролизующихся ионов металлов — разбавленными кислотами. Неустойчивость сильно разбавленных рабочих растворов вызывается главным образом адсорбцией части ионов на поверхности сосудов [98—100].

При приготовлении рабочих стандартных растворов рекомендуется применять принцип 10-кратного разбавления с помощью соответствующих точных мерных колб и пипеток (например, пипетка на 10 мл и колба емкостью 100 мл). Из раствора с концентрацией 1 мг/мл получают раствор с концентрацией 0,1 мг/мл, а из него — раствор с концентрацией 10 мкг/мл.

Если отсутствует соль элемента определенного постоянного состава, которым отличается, скажем, сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  или железные, алюминиевые, хромовые квасцы, то сначала готовят исходный раствор с концентрацией несколько большей, чем та, которую желают получить, и определяют в этом растворе концентрацию элемента точным гравиметрическим или титриметрическим методом. После определения концентрации

к раствору добавляют такое количество растворителя, чтобы получить концентрацию, равную заданной, например 1,00 мг элемента в 1 мл.

Стандартные растворы некоторых элементов часто готовят путем растворения навески самого элемента.

Иногда необходимо, чтобы в рабочем стандартном растворе элемента не было анионов, образующих с данным металлом комплексы, поэтому часто применяют перхлораты или нитраты. Можно получить соответствующий раствор исходя и из другой имеющейся соли (например, хлорида, сульфата). Эту соль растворяют в воде или в разбавленной кислоте, осаждают металл в виде гидроокиси аммиаком или щелочью, осадок отфильтровывают, растворяют его в хлорной или азотной кислоте и разбавляют водой до необходимого объема.

### Кривая светопоглощения. Калибровочная кривая

Для выбора оптимальной длины волны, при которой следует проводить фотометрическое измерение, необходимо знать форму кривой поглощения раствора окрашенного комплекса, а также раствора самого реагента, если он окрашен.

Кривая поглощения выражает зависимость оптической плотности от длины волны света (см. рис. 1). Кривую вычерчивают на миллиметровой бумаге по результатам измерений поглощения, выполненных с помощью спектрофотометра, причем концентрацию окрашенного раствора подбирают таким образом, чтобы максимальное значение светопоглощения находилось в области точных показаний спектрофотометров, т. е. не превышало 0,7—0,8. Измерения для построения кривой поглощения проводят через каждые 10—20 нм. Вблизи максимума поглощения измерения следует проводить через каждые 2—5 нм. При измерениях поглощения комплекса и окрашенного реагента в качестве раствора сравнения применяют растворитель.

При построении кривых поглощения по оси абсцисс откладывают длину волны  $\lambda$  (нм), а по оси ординат — поглощение  $A$  или молярный коэффициент погашения  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = A/c \cdot l$ ), где  $c$  — концентрация элемента (моль/л),  $l$  — толщина кюветы (см).

После выбора подходящей длины волны или светофильтра для фотометрических измерений, произведенного на основе кривых поглощения комплекса и реагента, приступают к построению калибровочной кривой.

Обычно поглощение измеряют при  $\lambda_{\text{макс}}$  окрашенного комплекса. Но иногда в двуцветной системе фотометрические измерения проводят не при  $\lambda_{\text{макс}}$  комплекса, а при такой длине волны, при которой разность между суммарным поглощением комплекса и реагента и поглощением самого реагента максимальна.

Калибровочную кривую, показывающую зависимость между поглощением и концентрацией определяемого элемента, строят следующим образом. В несколько (3—6) мерных колбочек вводят возрастающие количества определяемого элемента (в виде стандартного раствора) и проводят цветную реакцию. При приготовлении этой серии растворов условия должны быть точно такими же, как и при приготовлении анализируемого раствора (количества и порядок добавления реагентов, pH, температура, продолжительность измерения поглощения, количество порций и объем каждой порции экстрагента в экстракционно-фотометрических методах). Калибровочную кривую строят для растворов с концентрацией элемента, дающей поглощение не более 0,8—1,0. Калибровочную кривую вычерчивают на миллиметровой бумаге, причем шкаду подбирают таким образом, чтобы кривая (на ее прямолинейном участке) была наклонена к оси абсцисс под углом, близким к  $45^\circ$ , как это показано на рис. 15.

Измерения поглощения растворов для построения кривой поглощения и анализируемых растворов выполняют в кюветах одинаковой толщины. Наиболее часто применяют кюветы толщиной 1 или 2 см, реже — 0,5 или 5 см. Выбор толщины кювет зависит от чувствительности фотометрического метода, количества определяемого элемента, а также от тех пределов, в которых соблюдается закон Бера. Если уже при небольших значениях поглощения наблюдается отклонение от закона Бера и кривая отчетливо отклоняется в сторону оси абсцисс, то следует применять кюветы большей толщины. Таким

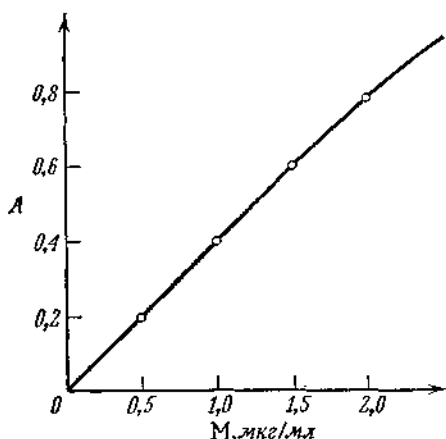


Рис. 15. Калибровочная кривая и способ ее описания.

Определяемый элемент...	Толщина кюветы...
Метод...	Примечания...
Фотоэлектроколориметр...	Дата...
Фильтр (длина волны)...	

способом для очень разбавленных растворов получают более высокие значения поглощения.

Условия фотометрического определения, как-то: величина навески, концентрация определяемого элемента в фотометрируемом растворе, емкость мерной колбы — подбирают по возможности таким образом, чтобы измеряемое значение поглощения находилось в пределах 0,1—0,9, а лучше в пределах 0,3—0,6, где точность фотометрических измерений наибольшая. При определении следовых количеств элементов можно пользоваться и малыми измеряемыми значениями поглощения (0,02—0,10), потому что при определении следов достаточно меньшая точность измерений.

Раствором сравнения в фотометрических измерениях является, как правило, растворитель в одноцветных методах (когда фотометрический реагент не окрашен) или раствор реагента в двухцветных методах (когда реагент окрашен). Иногда в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта, который, кроме фотометрического реагента, должен содержать все другие реагенты и иметь то же самое значение pH, что и анализируемый раствор. В тех случаях, когда при  $\lambda_{\text{макс}}$  комплекса поглощение окрашенного реагента равно нулю, можно в качестве раствора сравнения применять растворитель.

### Определение следов. Холостой опыт

При фотометрическом определении следов в качестве раствора сравнения часто применяют раствор холостого опыта, что дает возможность исключить влияние примесей определяемого элемента, внесенных с применяемыми реагентами из химической посуды и окружающей атмосферы. Одновременно с анализом исследуемой пробы проводят холостой опыт (анализ применяемых реагентов в той же посуде). Содержание определяемого элемента находят по разности; такое количество элемента содержится только в анализируемой пробе.

Уменьшение значения холостого опыта позволяет определять более низкие концентрации следов в исследуемых материалах. Это прежде всего относится к таким широко распространенным элементам, как Fe, Zn, Ca, Mg, Al, Si, B.

Ниже указываются некоторые возможности уменьшения значения холостого опыта.

При отборе и измельчении проб необходимо предусматривать, чтобы из применяемой химической посуды не могли попасть в пробу определяемые элементы. В некоторых случаях введенные этим путем примеси можно уstra-

нить с помощью растворителя, который не взаимодействует с пробой, но растворяет загрязнения. В качестве примера можно назвать удаление железа с помощью соляной кислоты из пробы кремния, измельченной в стальной ступке.

Вместо стеклянной посуды следует пользоваться посудой из кварца, полистилена и тефлона.

Чтобы исключить попадание загрязнений из воздуха лабораторных помещений, определенные химические операции проводят в закрытых боксах, через которые пропускают очищенный воздух.

Наибольшее влияние на значение холостого опыта оказывают загрязнения, поступающие с реагентами. При определении малых следовых количеств в фотометрическом анализе применяют воду, перегнанную в кварцевых аппаратах или деминерализованную на ионитах. Кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ) очищают медленной перегонкой в кварцевой посуде. Плавиковую кислоту очищают фракционной перегонкой в платиновых или палладиевых аппаратах. Растворы аммиака соответствующей чистоты получают путем насыщения газообразным аммиаком воды, перегнанной в кварцевом аппарате. Полученные таким образом реагенты хранят в полиэтиленовой посуде.

Растворы других реагентов обычно очищают путем экстракции и соосаждения.

Некоторые летучие реагенты ( $HCl$ ,  $HBr$ , аммиак) можно довести до очень высокой степени чистоты методом изотермической (изопиестической) перегонки [101, 102]. Следы железа из концентрированных соляной и бромистоводородной кислот удаляют пропусканием их через сильно основной анионит [103].

В работах многих авторов [104—115] можно найти подробные данные по различным вопросам, связанным с определением следов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сендел Е. Б., Колориметрические методы определения следов металлов, изд-во «Мир» М., 1964.
2. Charlot G., Dosages colorimétriques des éléments minéraux, Paris, 1961.
3. Snell F. D., Snell C. T., Colorimetric Methods of Analysis, New York, t. I—IV, 1951, t. IIA, 1959.
4. Koch O. G., Koch-Dedic G. A., Handbuch der Spurenanalyse, Berlin, 1964.
5. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Колориметрический анализ, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
6. Boltz D. F. (red.), Colorimetric Determination of Nonmetals, New York, 1958.
7. Lange B., Kolorimetrische Analyse, Weinheim, 1964.
8. Пешкова В. М., Громова М. И., Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии, изд-во «Химия», М., 1965.
- 8а. Булатов М. И., Калинин И. П., Практическое руководство по колориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, М., 1965.
9. Mellon M. G., Anal. Chem., 24, 924 (1952).
10. Пешкова В. М., Цюрупа М. Г., Вестн. МГУ, 1958, № 6, 165; 1959, № 4, 245; № 6, 210; 1960, № 6, 58.
11. Szabadvary F., Talanta, 5, 109 (1960).
12. Yoe J. H., Anal. Chem., 29, 1246 (1957).
13. Савостьянова М. В., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 3 (1958).
14. Frémillon B., Bull. Soc. chim. France, 1960, 775.
15. Kirkbright G. F., Talanta, 13, 1 (1966).
16. Харламов И. П., Зав. лаб., 32, 1035 (1966).
17. Juster N. J., J. Chem. Educ., 39, 596 (1962).
18. Черкесов А. И., ЖАХ, 17, 16, 276 (1962).
19. Pfeiffer H. G., Liebhaufsky H. A., J. Chem. Educ., 28, 123 (1951).
20. Lothian G. F., Analyst, 88, 678 (1963).
21. Цюрупа М. Г., Пешкова В. М., Вестн. МГУ, 1964, № 1, 60.
22. Hughes H. K., Anal. Chem., 24, 1349 (1952); 33, 1968 (1961).
23. Cannon C. G., Butterworth I. S., Anal. Chem., 25, 168 (1953).
24. Kortüm G., Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Berlin, 1962.

25. Świętosławska J. (red.), «Spektrofotometria absorpcyjna». PWN. Warszawa, 1962.
26. Fog J., Osnes E., Analyst, 87, 760 (1962).
27. Schaffer F. L., Fong J., Kirk P. L., Anal. Chem., 25, 343 (1953).
- 27a. Wallach D. F., Surgenor D. M., Anal. Chem., 30, 1879 (1958).
28. Pohl F. A., Demmel H., Anal. Chim. Acta, 10, 554 (1954).
29. Бланк А. Б., ЖАХ, 19, 363 (1964).
30. Reilley C. N., Hildebrand G. P., Anal. Chem., 31, 1763 (1959).
31. Świętosławska J., Wiad. Chem., 9, 404 (1955).
32. Добкина Б. М., Малютина Т. М., Зав. лаб., 24, 1337 (1958).
33. Svehla G., Talanta, 13, 641 (1966).
34. Hiskey C. F., Anal. Chem., 21, 1440 (1949).
35. Hiskey C. F., Rabinowitz J., Young I. G., Anal. Chem., 22, 1464 (1950).
36. Hiskey C. F., Young I. G., Anal. Chem., 23, 507, 1196 (1951).
37. Bastian R., Anal. Chem., 21, 972 (1949); 23, 580 (1951); 25, 259 (1953).
38. Ringbom A., Österholm K., Anal. Chem., 25, 1798 (1953).
39. Reilley C. N., Crawford C. M., Anal. Chem., 27, 716 (1955).
40. Ross S. D., Wilson D. W., Analyst, 85, 51, 276 (1960).
41. Svehla G., Pall A., Erdely L., Talanta, 10, 719 (1963).
42. Banks C. V., Grimes P. G., Bystroff R. I., Anal. Chim. Acta, 15, 367 (1956).
43. Bastian R., Weberling R., Pallila F., Anal. Chem., 22, 160 (1950).
44. Барковский В. Ф., Вторыгина И. Н., ЖАХ, 17, 89, 865 (1962).
45. Барковский В. Ф., Хуртова Л. Н., ЖАХ, 20, 911 (1965).
46. Малютина Т. М., Добкина Б. М., Зав. лаб., 31, 650 (1965).
47. Лазарев А. И., Лазарева В. И., Резцова З. В., Зав. лаб., 31, 1064 (1965).
48. Headridge J. B., Talanta, 1, 293 (1958).
49. Пешкова В. М., Ефимов И. П., Зав. лаб., 25, 678 (1959).
50. Headridge J. B., Photometric Titrations, Oxford, 1961.
51. Flaschka H., Talanta, 8, 381 (1961).
52. Kotrly S., Anal. Chim. Acta., 29, 552 (1963).
53. Still E., Ringbom A., Anal. Chim. Acta, 33, 50 (1965).
54. Groeneveld E. R., den Boef G., Z. anal. Chem., 219, 328 (1966).
55. Goddu R. F., Hume D. N., Anal. Chem., 26, 1679, 1740 (1954).
56. Flaschka H., Sawyer P., Talanta, 8, 521 (1961).
57. Flaschka H., Butcher J., Talanta, 12, 913 (1965).
58. Galik A., Talanta, 13, 109 (1966).
59. Britt R. D., Anal. Chem., 34, 1728 (1962).
60. Scholes P. H., Thulbourne C., Analyst, 89, 466 (1964).
61. Mehan E. J., Beattie W. H., Anal. Chem., 33, 633 (1961).
62. Побоед Н. Д., Кожеевникова Е. С., Стрыгина Л. В., Изв. высш. учебн. завед., химия и хим. технол., 5, 544 (1962).
63. Marczenko Z., Chem. anal., 7, 893 (1962).
64. Мустафин И. С., Зав. лаб., 28, 664 (1962).
65. Бланк А. Б., ЖАХ, 17, 1040 (1962).
66. Marczenko Z., Tagungs. 2. Intern. Symp. «Reinstoffe in Wissens. u. Technik», Dresden, 1965, Teil 2, S. 519.
67. Бусев А. И., Иванов В. М., Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., 4, 914 (1961).
68. Griggeman N. T., Anal. Chem., 24, 445 (1952).
69. Agerdenbos J., Z. anal. Chem., 154, 401 (1957).
70. Комарь Н. П., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 21 (1958).
71. Терешин Г. С., ЖАХ, 14, 388, 516 (1959).
72. Cook G. B., Crespi M. B., Minczewski J., Talanta, 10, 917 (1963).
73. Комарь Н. П., Самойлов В. П., ЖАХ, 18, 1284 (1963).
74. Бабко А. К., Гридчина Г. И., Зав. лаб., 30, 773 (1964).
75. Cheng K. L., Anal. Chem., 33, 783 (1961).
76. West P. W., Hung. Chim. Acta, 34, 143 (1962); Analyst, 87, 630 (1962).
77. Hulanicki A., Talanta, 9, 549 (1962).
78. Ringbom A., J. Chem. Educ., 35, 282 (1958).
- 78a. Саввин С. Б., ЖАХ, 22, 1627 (1967).
79. Кузнецов В. И., Петрова Т. В., ЖАХ, 14, 404 (1959).
- 79a. Петрова Т. В., ЖАХ, 22, 15 (1967).
80. Ciecierska-Stokłosa D., Górczynska K., Świętosławska J., Walędziak H., Chem. anal., 4, 803, 809 (1959).
81. Kulichenko L. B., Espinosa E. Z., Z. anal. Chem., 206, 248 (1964).
82. Marczenko Z., Chem. anal., 6, 3 (1961).
- 82a. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., ЖАХ, 22, 1680 (1967).
83. Кузнецов В. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 52 (1958).
84. Назаренко В. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 3 (1963).
85. Бабко А. К., Жаровский Ф. Г., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 218 (1963).

86. Бланк А. В., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 30 (1965).  
87. Кузнецов В. И., Химические основы экстракционно-фотометрических методов анализа, изд-во «Химия», М., 1963.  
88. Job P., Ann. Chim., 9, 113 (1928).  
89. Vosburgh W. C., Cooper G. R., J. Am. Chem. Soc., 63, 437 (1941).  
90. Yoe J. H., Jones A. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 111 (1944).  
91. Harvey A. E., Manning D. L., J. Am. Chem. Soc., 72, 4488 (1950).  
92. Бабко А. К., Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд-во АН УССР, Киев, 1955.  
93. Schläfer H. L., Komplexbildung in Lösung, Berlin, 1961.  
94. Asmus E., Z. anal. Chem., 178, 104 (1960); 183, 321, 401 (1961).  
95. Sommer L., Jtn Tsin-Jao, Chem. Listy, 55, 574 (1961).  
96. Zozula A. P., Pieszkowa W. M., Wiad. Chem., 16, 145 (1962).  
97. Budešinsky B., Chem. Listy, 58, 517 (1964); Z. anal. Chem., 206, 262 (1964); 207, 178, 241, 247; 209, 379 (1965).  
98. Milkey R. G., Anal. Chem., 26, 1800 (1954).  
99. Beneš P., Chem. Listy, 60, 153 (1966).  
100. West F. K., West P. W., Iddings F. A., Anal. Chem., 38, 1566 (1966).  
101. Irving H. M., Cox J. J., Analyst, 83, 526 (1958).  
102. Kuestroo W., Visser J., Analyst, 90, 297 (1965).  
103. Bradshaw G., Rands J., Analyst, 85, 76 (1960).  
104. Yoe J. H., Koch H. J. (Eds), Trace Analysis, New York, 1957.  
105. Pinta M., Recherche et dosage des éléments traces, Paris, 1962.  
106. Методы анализа веществ высокой чистоты, изд-во «Наука», М., 1965.  
107. Коренман И. М., Усп. хим., 28, 772 (1959); Аналитическая химия малых концентраций, изд-во «Химия», М., 1966.  
108. Monnier D., Chimia, 13, 314 (1959).  
109. Knizek M., Provaznik J., Chem. Listy, 55, 389 (1961).  
110. Altmann I. P., Pure Appl. Chem., 7, 455 (1963); ЖАХ, 18, 1412 (1963).  
111. Бабко А. К., Зав. лаб., 29, 518 (1963).  
112. Ehrlich G., Rexer E., Wissenschaft. Z. Techn. Hochsch. Chemie, Leuna-Merseburg, 6, 207 (1964).  
113. Василевская Л. С., Муравенко В. П., Кондрашина А. И., ЖАХ, 20, 540 (1965).  
114. Бланк А. В., ЖАХ, 20, 3 (1965); 21, 769 (1966).  
115. Meinke W. W., Scribner B. F. (Eds), Trace Characterization, Chemical and Physical, Washington, 1967.

## РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОМЕТРИИ

Реагентами для фотометрии называют вещества, которые дают цветную реакцию, лежащую в основе фотометрических методов определения элементов. Эти реагенты подразделяются на органические и неорганические. Большинство фотометрических методов, особенно наиболее чувствительных, основывается на реакциях с органическими реагентами. В данной главе рассматриваются некоторые из наиболее важных реагентов общего применения, которые подробнее будут описаны в главах, посвященных отдельным элементам.

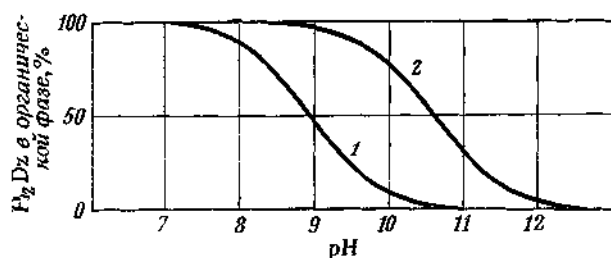
### ДИТИЗОН

Дитизон (дифенилтиокарбазон, сокращенно обозначаемый  $H_2Dz$ ) — один из самых важных органических реагентов в фотометрии. На реакции с ним основываются чувствительные методы определения свинца (стр. 341), цинка (стр. 464), кадмия (стр. 194), ртути (стр. 331), серебра (стр. 361), меди (стр. 241), висмута (стр. 140), палладия (стр. 302) и других металлов. Дитизон также часто применяют для выделения методом экстракции следов ряда металлов перед их определением (стр. 73) [1, 2].

### Реакции дитизона с металлами

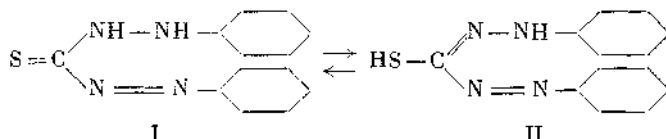
Дитизон обладает свойствами слабой кислоты и не растворяется при  $pH$  ниже 7. В щелочных растворах дитизон имеет оранжевый цвет и образует анионы  $HDz^-$ . Растворы дитизона в органических растворителях (углеводородах, спиртах, кетонах и хлорированных углеводородах, например

четырёххлористом углероде и хлороформе) окрашены в интенсивный зеленый цвет. В зависимости от растворителя получают различные оттенки зеленого цвета. На рис. 16 показаны кривые распределения дитизона между водной фазой и фазой  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$  в зависимости от pH среды.



Р и с. 16. Зависимость экстракции дитизона от pH водной фазы.  
1 —  $\text{CCl}_4$ ; 2 —  $\text{CHCl}_3$ .

В органических растворителях одновременно находятся две формы дитизона — кетонная (I) и енольная (II).



С элементами, ограниченными жирной чертой в периодической системе элементов (табл. 3), дитизон образует внутрикомплексные соединения, растворы которых в неполярных органических растворителях интенсивно окрашены. Окраска появляется при встряхивании органического раствора дитизона с водным раствором данного металла, имеющим соответствующее значение pH. Дитизонаты теллура [3], селена [4] и галлия [5] образуются в довольно широком диапазоне параметров реакции \*.

Таблица 3

Элементы, реагирующие с дитизоном

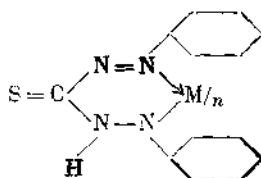
H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
		Th																
		U																

В зависимости от того, взаимодействует ли дитизон с металлом в виде одноосновной кислоты ( $\text{HDz}^-$ ) или двухосновной кислоты ( $\text{Dz}^{2-}$ ), различают первичные и вторичные дитизонаты. Первичные дитизонаты (называемые также кетодитизонатами) дают все металлы, указанные в табл. 3, например

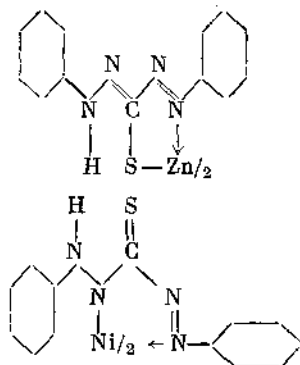
\* В отношении галлия это не вполне очевидно [Iwantschew G., Jörrens Ch., Anal. Chim. Acta, 38, 470 (1967); Пилипенко А. Т., ЖАХ, 5, 14 (1950); Pirce T. B., Peck P. F., Anal. Chim. Acta, 27, 392 (1962)]. — Прим. ред.

$\text{AgHDz}$ ,  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ ,  $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ . Вторичные дитизонаты (или енольные дитизонаты) образуют только часть этих металлов ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ), и они имеют формулы типа  $\text{Ag}_2\text{Dz}$ ,  $\text{CuDz}$ ,  $\text{Au}_2\text{Dz}_3$ . Если металл может давать и первичный и вторичный дитизонат, то обычно в кислой среде и при избытке дитизона образуется первичный дитизонат, а в щелочной среде и при недостатке реагента — вторичный. В фотометрическом анализе используют исключительно первичные дитизонаты, которые имеют более интенсивную окраску и большую растворимость в органических растворителях, чем вторичные.

Фишер [2], который ввел дитизон в аналитическую химию, приписывал первичным дитизонатам следующую структурную формулу:



Более поздние исследования Ирвинга [6] показали, что в образовании комплексов участвует енольная форма дитизона, причем металл замещает водород в  $\text{SH}$ -группе и образует координационную связь с атомом азота. Исследованиями ИК-спектров [7—9] доказано, что структура первичных дитизонатов зависит от вида металла. Так, например, установлено, что цинк образует связь с атомами серы и азота, а никель — с двумя атомами азота, причем и цинк и никель дают пятичленные циклы



Структура вторичных дитизонатов еще недостаточно изучена.

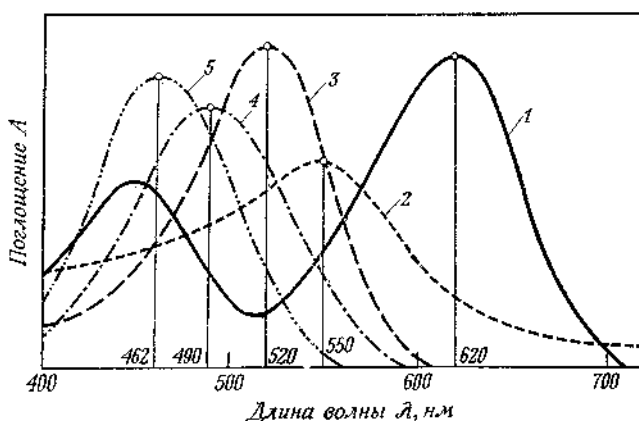
Растворимость первичных дитизонатов металлов, как и самого дитизона, в хлороформе примерно на порядок выше, чем в четыреххлористом углероде ( $10^{-3} - 10^{-4}$  моль/л). В четыреххлористом углероде хуже всего растворяются  $\text{Cd}(\text{HDz})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{HDz})_2$  и  $\text{Au}(\text{HDz})_3$ ; однако их растворимость все же достаточна, чтобы их можно было использовать в фотометрии.

Растворы дитизонатов в органических растворителях интенсивно окрашены, причем окраска их значительно отличается от окраски растворов дитизона. Исключением является дитизонат палладия  $\text{Pd}(\text{HDz})_2$ , растворы которого имеют серо-зеленую окраску. На рис. 17 показаны кривые поглощения растворов дитизона и нескольких дитизонатов в четыреххлористом углероде. Молярный коэффициент погашения дитизонатов находится в пределах от  $3,0 \cdot 10^4$  до  $9,0 \cdot 10^4$ . Молярный коэффициент погашения дитизона при  $\lambda_{\text{макс}} = 620$  нм составляет  $3,1 \cdot 10^4$  (по Гейгеру и Сенделу [10]).

Определению констант неустойчивости дитизонатов ряда металлов посвящены работы Бабко и Пилипенко [11, 12].



Образование и экстракция дитизонатов отдельных металлов зависит в первую очередь от pH водного раствора. Дитизонаты с самыми высокими константами устойчивости (Pt, Pd, Au, Ag, Hg, Cu) можно экстрагировать даже из сильно кислых растворов. Из слабо кислой среды экстрагируются Bi, In, Zn, Sn(II), а из нейтральной или щелочной — Co, Ni, Pb, Tl, Cd. Чем



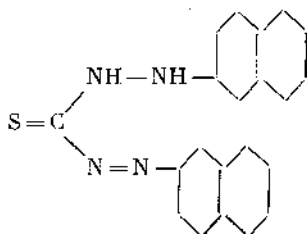
Р и с. 17. Кривые поглощения растворов в четыреххлористом углероде.  
1 — дитизон  $H_2Dz$ ; 2 —  $Cu(HDz)_2$ ; 3 —  $Pb(HDz)_2$ ; 4 —  $Bi(HDz)_3$ ; 5 —  $AgHDz$ .

больше избыток дитизона по отношению к металлу, тем ниже значение pH, при котором начинается образование дитизоната. При большом избытке дитизона экстракция идет быстрее. Экстракция отдельных металлов раствором дитизона в хлороформе возможна при значениях pH на 1,5 единицы больших, чем соответствующие значения pH для раствора дитизона в четыреххлористом углероде.

Независимо от термодинамической устойчивости дитизонаты тяжелых металлов (например, Ag, Hg, Pb, Cd) легко экстрагируются из водных растворов, в то время как для образования дитизонатов других металлов (Pd, Cu, Zn) и их перехода в органический растворитель требуется продолжительное встряхивание с раствором дитизона в  $CCl_4$  ( $CHCl_3$ ), несмотря на благоприятное значение pH. Это связано с кинетикой реакции, со скоростью образования дитизоната. Предполагают, что ионы некоторых металлов с трудом освобождаются от сольватирующих их молекул воды, что и задерживает образование и экстракцию дитизоната. Растворы дитизонатов ряда металлов (In, Zn, Bi, Pb, Tl) в четыреххлористом углероде (или хлороформе) при встряхивании с щелочными растворами начинают разрушаться по мере повышения значения pH, причем металл переходит в соответствующие растворимые оксокомплексы или труднорастворимые гидроокиси.

Селективность методов определения металлов с помощью дитизона обусловливается соответствующей кислотностью водной среды и применением маскирующих средств, таких, как цианиды, комплексоны III, тиосульфаты, иодиды и др.

Аналог дитизона ди-2-нафтилтиокарбазон (динафтизон) также приме-



няют для фотометрического определения некоторых «дитизоновых» металлов. Растворы динафтизона в  $\text{CCl}_4$  ( $\text{CHCl}_3$ ) имеют синий цвет ( $\lambda_{\text{макс}} = 648 \text{ нм}$ ). Величина поглощения динафтизона и его комплексов с металлами примерно в два раза выше соответствующих значений для дитизона и дитизонатов [13, 14].

### Применение дитизона в фотометрии

Фотометрические методы определения металлов с помощью дитизона подразделяются на одноцветные и двухцветные. Чаще используемые одноцветные методы основываются на экстракции определяемого металла из водного раствора избытком раствора дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе, удалении непрореагировавшего дитизона из неводной фазы путем встряхивания с водным щелочным раствором и фотометрировании окрашенного раствора дитизоната металла. При определении некоторых металлов можно фотометрировать не окрашенный раствор дитизоната (например, розово-красный раствор  $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ ), а соответствующий ему зеленый раствор дитизона, полученный после разрушения комплекса металла в фазе органического растворителя путем встряхивания экстракта с разбавленной кислотой.

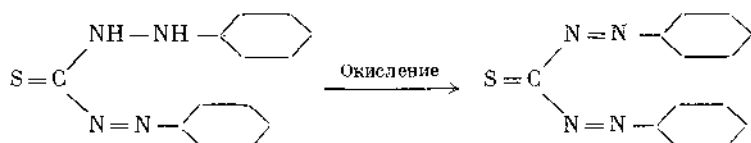
При применении двухцветных методов, иначе называемых методами смешанной окраски, исследуемый раствор встряхивают с раствором дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе, объем которого точно установлен. После экстракции определяемого металла избыток дитизона остается в неводной фазе. Экстракт (со смешанной, переходной окраской) сравнивают с серией стандартных образцов, в которой окраска крайних образцов соответствует окраске только дитизоната и только дитизона, или же фотометрируют окрашенный раствор при определенной длине волны. Измерение проводят при максимуме поглощения либо дитизоната, либо свободного дитизона (т. е. при  $\lambda = 620 \text{ нм}$ ). Лучше всего, если раствор содержит примерно одинаковые количества дитизоната и дитизона. Двухцветные методы имеют ряд недостатков. Так, при длине волны, соответствующей максимуму поглощения некоторых дитизонатов, поглощает немного и сам дитизон, и наоборот. Кроме того, количество определяемого металла в исследуемом растворе должно быть приблизительно известно, с тем чтобы при постоянном количестве дитизона получить соответствующую окраску смеси. Эти ограничения не распространяются на одноцветные методы, которые проще в выполнении и более гибки.

Модификацией двухцветного метода является реверсионный метод Ирвинга [15]. При проведении анализа двухцветным методом можно допустить ошибку, связанную с тем, что при щелочной реакции водной среды часть присутствующего в избытке дитизона переходит, согласно условию равновесия (рис. 16), в водную фазу, причем часть эта может быть различной при небольших колебаниях в значениях pH раствора. Реверсионный метод дает возможность избежать вытекающих из этого ошибок. Поглощение раствора со смешанной окраской измеряют при 620 нм (максимум поглощения  $\text{H}_2\text{Dz}$ ), после чего встряхивают экстракт с раствором, который разрушает дитизонат и освобождает эквивалентное количество дитизона. Вторично измеряют поглощение раствора также при 620 нм. Содержание определяемого металла соответствует разнице между двумя измерениями поглощения и не зависит от того, сколько избыточного дитизона перешло во время экстракции в водную фазу.

В методе экстракционного титрования исследуемый раствор встряхивают с титрованным раствором дитизона в четыреххлористом углероде (хлороформе). Встряхивание проводят в делительной воронке, куда небольшими порциями из бюретки отмеряют титрованный раствор дитизона, и продолжают до тех пор, пока не перестанет изменяться цвет новой порции дитизона, т. е. останется зеленым. Перед добавлением каждой новой порции изменившийся

цвет раствор дитизона в четыреххлористом углероде (или хлороформе) выливают из делительной воронки и выбрасывают. Применение метода экстракционного титрования ограничивается теми металлами, которые быстро реагируют с дитизоном в кислой или нейтральной среде. Окраска дитизоната при этом должна резко отличаться от окраски свободного дитизона.

Под действием кислорода воздуха и других окислителей дитизон окисляется в дифенилтиокарбодиазон:



Последний в отличие от дитизона не растворяется в водных растворах щелочей, но растворим в четыреххлористом углероде и хлороформе; его растворы имеют коричневую окраску. Это соединение химически неактивно и не дает соединений с ионами металлов.

Препараты дитизона всегда содержат примеси продуктов его окисления. С течением времени содержание «активного» дитизона в препарате уменьшается. Например, в хранившемся около десяти лет препарате осталось только 12% активного дитизона. При приготовлении раствора дитизона окисленная часть отделяется вследствие нерастворимости дифенилтиокарбодиазона в растворе аммиака (о приготовлении раствора дитизона см. стр. 362).

Чистый твердый дитизон, не содержащий продуктов окисления, получают по следующей методике. Реагент (0,5 г) растворяют в 50 мл хлороформа и фильтруют через стеклянный фильтр. Раствор дважды (2 × 10 мл) встряхивают в делительной воронке с аммиаком (1 : 100). Аммиачные экстракты после отделения от коричневого слоя хлороформа слабо подкисляют разбавленной соляной кислотой и выделившийся дитизон экстрагируют небольшими порциями чистого хлороформа. Экстракт дважды промывают водой, помещают в чашку и выпаривают растворитель на водяной бане при ~50°.

Если нельзя определить концентрацию дитизона в растворе по навеске очищенного твердого дитизона, то ее определяют путем измерения поглощения зеленого раствора в органическом растворителе. Содержание дитизона в растворе можно также определить экстракционным титрованием титрованного раствора серебра раствором дитизона, концентрацию которого хотят определить (стр. 362).

В качестве растворителей дитизона используют преимущественно четыреххлористый углерод и хлороформ. Растворимость дитизона в хлороформе больше (1 г в 100 мл), чем в четыреххлористом углероде (0,08 г в 100 мл). Если отсутствует специальное указание, что в качестве растворителя необходимо использовать хлороформ, то применяют четыреххлористый углерод. Последний менее летуч, чем хлороформ, имеет больший удельный вес, вследствие чего быстрее происходит разделение фаз после встряхивания с водным раствором. Четыреххлористый углерод менее растворим в воде (0,08%), чем хлороформ (0,8%), и, кроме того, менее токсичен. В приведенных в последующих главах методах определения ряда металлов с использованием дитизона говорится о применении только четыреххлористого углерода.

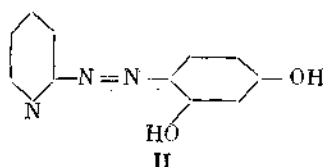
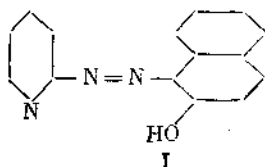
Растворы дитизона с концентрацией около 0,01% (10 мг H<sub>2</sub>Dz в 100 мл растворителя) могут храниться довольно долго. Непосредственно для фотометрических определений используют чаще всего 0,001—0,002%-ные растворы. Такие разбавленные растворы дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе нельзя сохранять. Устойчивость растворов дитизона и дитизонатов металлов зависит от чистоты растворителей. Прежде всего они не должны содержать окислителей (например, хлора, образовавшегося при разложении растворителя). Способ очистки и регенерации четыреххлористого углерода и хлороформа описан на стр. 362.

## АЗОСОЕДИНЕНИЯ

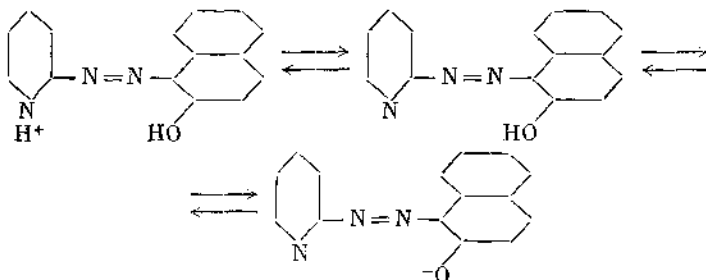
Среди органических реагентов, применяемых в фотометрическом анализе, наиболее многочисленную группу составляют азокрасители [16—17a]. Методы с их использованием относятся к наиболее чувствительным. Некоторые азосоединения изучены тщательнее других и получили широкое применение в фотометрическом анализе. В первую очередь к ним относятся 1-(2-пиридилазо)нафтол-2, 4-(2-пиридилазо)резорцин, арсеназо I и арсеназо III.

## Пиридиновые азосоединения

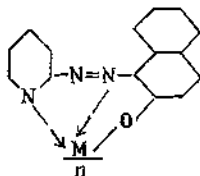
1-(2-Пиридилазо)нафтол-2 (I), сокращенно обозначаемый ПАН, и 4-(2-пиридилазо)резорцин (II), сокращенно ПАР, относятся к пиридиновым азосоединениям с гидроксильной группой в *орто*-положении по отношению к азогруппе [18—20].



1-(2-Пиридилазо)нафтол-2 введен в фотометрию Ченгом и Брейем [18]. Этот реагент может находиться в растворе в трех формах в зависимости от pH среды. В кислых растворах при  $\text{pH} \leq 2$  существует растворимая в воде протонизированная форма  $\text{H}_2\text{R}^+$  желто-зеленого цвета. В области значений pH 3 — 11 ПАН присутствует в виде нейтральной молекулы  $\text{HR}$ , которая дает в органических растворителях растворы желтого цвета, а в водной среде — коллоидные растворы. В щелочных растворах при  $\text{pH} > 11$  ПАН образует красные ионы  $\text{R}^-$ , растворимые в водных средах.



Реагент ПАН обычно применяют в виде раствора в метиловом или этиловом спирте. ПАН образует комплексы с металлами с участием кислорода гидроксильной группы, азота пиридина и атома азота азогруппы, дальше отстоящего от пиридинового кольца.



В табл. 4 заключены в рамку те металлы, которые дают цветную реакцию с ПАН [21]. Комплексы металлов с ПАН трудно растворимы в воде. Присутствие спирта или диоксана в водной среде препятствует образованию

Таблица 4

Металлы, образующие окрашенные комплексы с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2

И																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th		U												

комплексов. Значительная часть указанных в табл. 4 металлов образует электронейтральные внутрикомплексные соединения, которые можно экстрагировать неполярными растворителями (хлороформ, бензол). Эти свойства лежат в основе экстракционно-фотометрических методов определения Mn, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, In, U, Ga, Hg, Fe, Pd и др. [22—25] \*. Молярные коэффициенты поглощения растворов комплексов с ПАН колеблются в пределах  $2,0 \cdot 10^4$ — $6,0 \cdot 10^4$ . К наиболее чувствительным методам с использованием ПАН относится метод определения марганца (молярный коэффициент поглощения  $5,8 \cdot 10^4$ ). Во время экстракции органическим растворителем в экстракт переходит комплекс металла и избыток непрореагировавшего ПАН. Максимумы поглощения комплексов чаще всего находятся довольно далеко от максимума поглощения реагента.

Селективность методов с использованием ПАН возрастает главным образом вследствие подбора подходящего значения pH и маскирующих веществ [24]. Например, железо, кобальт и никель количественно реагируют с ПАН уже при pH 4. Однако при этом значении pH еще не начинается реакция ПАН с Mn, Hg, Zn, Cd. Цианиды позволяют определять Mn в присутствии Ni, Zn, Cd, Co и Cu, которые образуют прочные комплексы с цианидом. Цинк и кадмий можно снова выделить из комплексов с цианидом при помощи формальдегида. В присутствии комплексона III определяют уран. Селективность определения металлов посредством реакции их с ПАН можно увеличить подбором подходящего экстрагента.

4-(2-Пиридилазо)резорцин в отличие от ПАН растворяется в воде и образует с металлами растворимые комплексы [20, 26—28]. Хниличкова и Соммер [29] показали, что ПАР в зависимости от степени кислотности раствора может находиться в шести различных формах. В 90 и 50%-ных растворах серной кислоты и при pH ниже 2 существуют соответствующие протонированные формы:  $H_5R^{3+}$ ,  $H_4R^{2+}$  и  $H_3R^{+}$  (максимумы поглощения находятся соответственно при длинах волн 433, 390 и 395 нм). Нейтральная молекула ПАР наблюдается при pH 2,1—4,2 ( $\lambda_{\text{макс}} = 385$  нм), а ионная форма  $HR^{-}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 413$  нм) — в пределах значений pH 4,2—7,0. В щелочных растворах при pH 10,5—13,2 диссоциации подвергаются обе гидроксильные группы. Ионы  $R^{2-}$  имеют максимум поглощения при 490 нм.

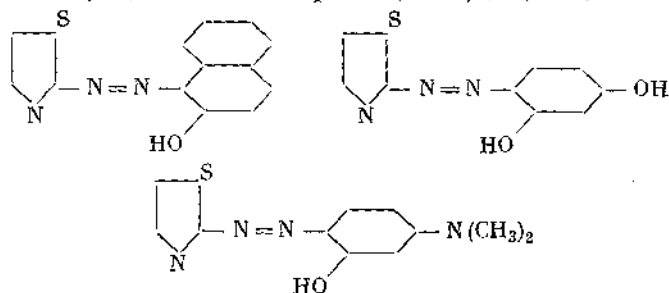
ПАР образует с ионами многовалентных металлов окрашенные комплексы, в которых соотношение M : ПАР равно 1 : 1 или 1 : 2. Фотометриче-

\* Многие металлы, особенно трехвалентные, например In, образуют смешанные комплексы, включающие, кроме ПАН, еще и анионы присутствующих солей (хлориды, ацетаты и т. п.) [Золотов Ю. А., Серякова И. В., Воробьева Г. А., Talanta, 14, 737 (1967)]. — Прим. ред.

ское определение металлов при помощи ПАР проводят в водной среде. В растворе 1,0—0,1 н. серной кислоты реагент взаимодействует с ионами Cu, Bi, Ti, Zr, Pd и Tl(III). В уксуснокислой среде (pH 3—6) ПАР образует окрашенные комплексы с Zn, Cd, Co, Ni, Hg, Mn, U, Pb, La, Ga, In и др. Некоторые металлы определяют с помощью ПАР в слабо щелочной среде. Обычно растворы комплексов ПАР имеют красный или фиолетовый цвет.

В фотометрическом анализе для определения металлов используется ряд производных ПАН и ПАР [16, 30—31a].

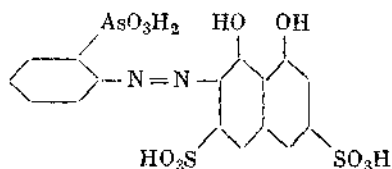
Тиазоловые азосоединения как соединения, родственные ПАН и ПАР, проявляют аналогичные свойства. Реакции их с металлами очень селективны, что следует главным образом из того факта, что их комплексы менее устойчивы. В качестве примера реагентов этой группы можно указать на 1-(тиазолилазо)нафтол-2 (ТАН) [32], 4-(2-тиазолилазо)резорцин (ТАР) [33, 34] и 6-(2-тиазолилазо)-3-диметиламинофенол (ТАМ) [35, 35a].



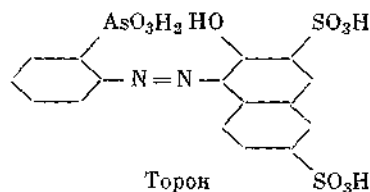
Перечисленные реагенты взаимодействуют с ионами металлов так же, как это указано выше для ПАН.

### Арсеновые азосоединения

Первые реагенты из этой группы соединений — арсеназо и торон — были синтезированы Кузнецовым [36, 37]. Реагенты группы арсеназо I [38] характеризуются присутствием арсеновой группы в *орто*-положении по отношению к азогруппе:



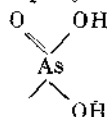
Арсеназо I



Торон

Почти всегда в *орто*-положении по отношению к азогруппе находится также гидроксильная группа.

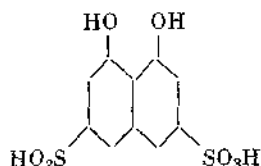
Благодаря присутствию солеобразующей арсеновой группировки



устойчивость получаемых комплексов так велика, что реакция с некоторыми металлами начинается в относительно сильно кислых растворах. Поскольку за счет азогруппы продукты реакции всегда окрашены (в том числе и продукты реакции с металлами, не обладающими хромофорными свойствами), наличие гидроксильной группы создает возможность образования с металлом второго кольца, что не только делает комплекс более устойчивым, но и является причиной более глубокой окраски. Наличие сульфогруппы в этих реагентах обеспечивает растворимость реагентов и их комплексов в воде.

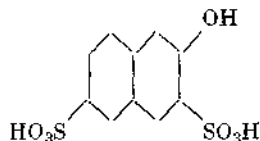
Реагенты группы арсеназо хорошо дополняют дитизон, превосходный фотометрический реагент на металлы сероводородной группы. До введения в фотометрию арсеназо и родственных ему реагентов чувствовалось отсутствие подходящих чувствительных реагентов для таких элементов, как Th, Zr, Hf, U, редкоземельные элементы и др.

В структуре арсеназо I и ряда его аналогов содержится хромотроповая кислота — известный реагент на титан:



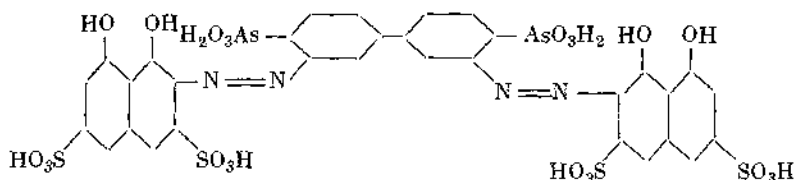
Доказано, что арсеназо I имеет шесть ступеней диссоциации [39]. Арсеназо I, первый из рассматриваемой группы реагентов азосоединений, быстро приобрел большое значение в фотометрии вследствие его высокой чувствительности и селективности. Этот реагент, называемый также ураноном или неотороном, применяют для фотометрического определения урана (стр. 419), редкоземельных элементов (стр. 313), Th, Zr, Al, Ti, Be, Nb, In, Ca и др. [40]. Используя арсеназо I, можно добиться высокой селективности путем подбора подходящего значения pH и применения соответствующих маскирующих веществ.

Торон (торин) и родственные ему реагенты синтезированы на основе R-кислоты:



В отношении чувствительности торон несколько уступает арсеназо, но обладает большей селективностью. Торон широко применяется для определения тория (стр. 404). Кроме того, его используют для определения редкоземельных элементов, U, Zr, Li, Be.

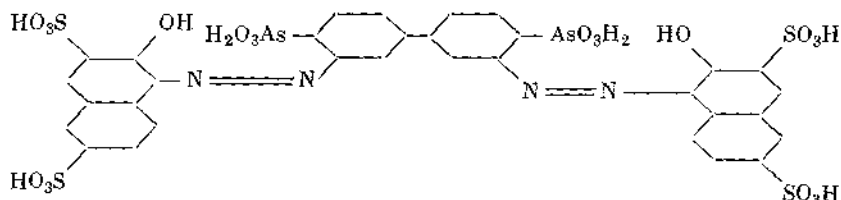
Арсеназо II — реагент с двойной функциональной группировкой арсеназо [37]. Арсеназо II образует более стойкие комплексы с металлами, вследствие чего оптимальные значения pH для реакций реагента с металлами сдвинуты в сторону более кислых сред по сравнению с арсеназо I. Например,



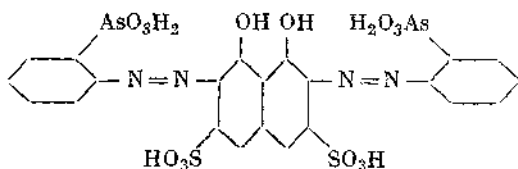
торий и цирконий можно определять в 0,1—0,6 н. HCl. Благодаря этому уменьшается отрицательное влияние сульфатов, фторидов и фосфатов на

определение этих металлов. В кислых растворах арсеназо II взаимодействует с Zr, Hf, Th, Ti, U(IV), Fe(III), в слабо кислых и нейтральных — с Al, In, Ga, U(VI), редкоземельными элементами и др., а в щелочных — с Ca, Ba, Mn, Pb и др.

Торон II представляет собой как бы двойную молекулу торона. Характерным свойством его является способность образовывать с Th, Zr, U(IV) и редкоземельными элементами очень прочные комплексы, устойчивые к воздействию сильно кислых растворов.



Арсеназо III, предложенный Саввиным [41], в связи с его исключительными свойствами стал особенно ценным в фотометрии [42—46].



Арсеназо III — реагент с двумя азогруппами, получаемый сочетанием хромотроповой кислоты с диазонием *o*-аминофениларсоновой кислоты. Получают его обычно в виде двуназиевой соли. Арсеназо III умеренно растворим в нейтральных и кислых растворах и хорошо — в слабо щелочных. В твердом состоянии и в водных растворах реагент устойчив. Под действием сильных окислителей (например,  $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ) и сильных восстановителей (например,  $TiCl_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ) он разлагается. В кислых растворах (от 10 н. HCl до растворов с pH 4), т. е. в той области, где его применяют для определения различных элементов, арсеназо III имеет малиново-красную окраску. При более высоких значениях pH он фиолетовый и синий.

В сильно кислых растворах (10—4 н. HCl) арсеназо III взаимодействует с Th, Zr, Hf, U(IV) и Pa. Молярный коэффициент поглощения комплексов с этими металлами имеет значение около  $10^5$ . В среде с pH 1—4 арсеназо III вступает в реакцию с U(VI), редкоземельными элементами, Sc, Fe(III), Bi с образованием окрашенных комплексов. Чувствительность цветных реакций в этом случае ниже (коэффициент поглощения равен примерно  $5 \cdot 10^4$ ).

Возможность применения арсеназо III в сильно кислой среде устраняет трудности, связанные с реакциями гидролиза или полимеризации некоторых соединений многовалентных металлов (Zr, Th, U(IV)). Высокая кислотность повышает селективность реагента при определении этих металлов. В сильно кислых растворах уменьшается влияние сульфатов и фосфатов.

Максимум поглощения комплексов металлов с арсеназо III ( $\lambda = 655\text{--}665\text{ мкм}$ ) приходится на область, где свободный арсеназо III уже практически не поглощает; максимум поглощения реагента находится при 520—530 мкм. Следует отметить большую разницу в длинах волн ( $\Delta\lambda$ ) максимумов поглощения комплексов и свободного реагента.

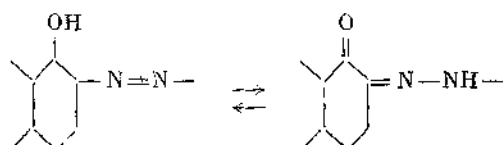
Метод определения тория (стр. 405) и урана (стр. 420) с использованием арсеназо III является специфическим благодаря маскирующим веществам (щавелевая кислота, фтористоводородная кислота) и правильно подобранной кислотности среды.



Арсеназо III не реагирует с металлами, у которых радиус катионов меньше 0,7—0,8 Å (Be, Al, Ga, In, Ge, Ti, Sn и др.).

С элементами, которые дают двухзарядные и трехзарядные катионы (например,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ), арсеназо III образует комплексы при соотношении  $\text{Me} : \text{R} = 1 : 1$ ; в комплексах с четырехвалентными металлами (Th, Zr, Hf, U(IV)) соотношение  $\text{Me} : \text{R}$  может быть 1 : 1 или 1 : 2 в зависимости от условий (величина pH и избыток арсеназо III).

В образовании комплексов с ионами металлов участвует одна сторона симметричной молекулы арсеназо III. Ион металла соединяется с атомом азота азогруппы, кислородом арсоновой группы и кислородом гидроксильной группы. В результате нарушения симметрии в молекуле реагента у комплексов арсеназо III с металлами появляются два смежных максимума поглощения в видимой части спектра (см. рис. 67). Согласно Немодруку [47], высокая контрастность цветных реакций арсеназо III с металлами объясняется еще и тем, что вторая, непрореагировавшая часть молекулы реагента переходит из азоидной формы в хинонгидразонную:



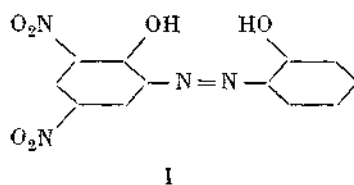
Содержание арсеназо III в торговых препаратах реагента легко определяется путем спектрофотометрических измерений растворов реагентов в концентрированной серной кислоте [47].

Многочисленную группу составляют реагенты, родственные арсеназо III. Они подробно рассмотрены в работах [38, 45, 48].

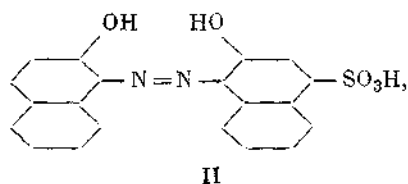
Комплексы металлов с реагентами группы арсеназо можно экстрагировать бутиловым или амиловым спиртом из слабо кислой среды, если скомпенсировать отрицательные заряды сульфогрупп с помощью гидрофобных тяжелых органических катионов, например трибутиламина или дифенилгуанидина [49].

### Другие азосоединения

В фотометрическом анализе находят применение многочисленные азосоединения, в которых хромофорная азогруппа соединена с кольцом фенола или нафтола. Из их числа можно выделить *o,o'*-диоксиазосоединения, например пикраминазо (I) и калькон (II), которые являются реагентами на магний и кальций

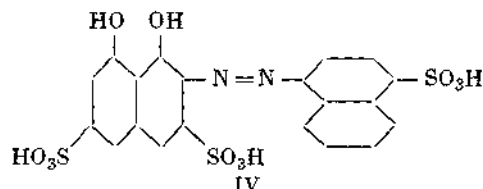
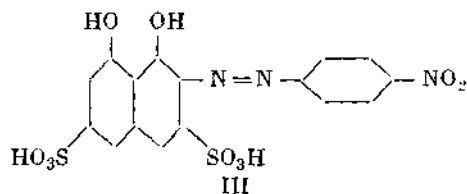


II



а также *o*-оксиазосоединения, скажем хромотроп 2В (III) и 2-(4-сульфофени-

лазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота(IV) — реагенты на торий и редкоземельные элементы



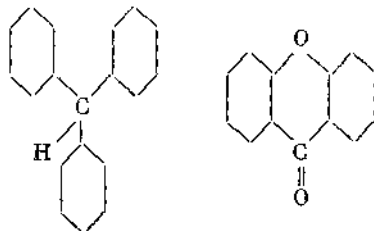
В обеих группах реагентов, содержащих азогруппу, в образовании комплексов с ионами металлов участвуют кислород гидроксильной группы и азот азогруппы.

Некоторые из применяемых в фотометрии азокрасителей не имеют гидроксильных групп в *орто*-положении по отношению к азогруппе. Примером может служить стильбазо, формула которого дана на стр. 107, — реагент на алюминий. При этом, как предполагают, азогруппа при образовании комплекса не участвует в непосредственной связи с металлом.

Присутствие сульфогруппы в реагентах, содержащих азогруппу, обуславливает растворимость реагентов и их комплексов с металлами в водных растворах.

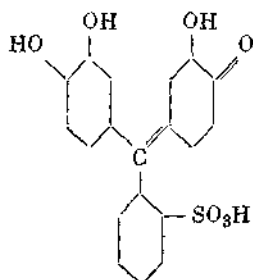
#### ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИФЕНИЛМЕТАНА И КСАНТОНА

Рассматриваемые в этом разделе фотометрические реагенты получают формально из трифенилметана и ксантона

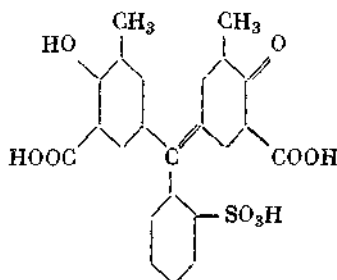


Эти реагенты отличаются интенсивной окраской, что и используется в ряде чувствительных методов определения многих металлов.

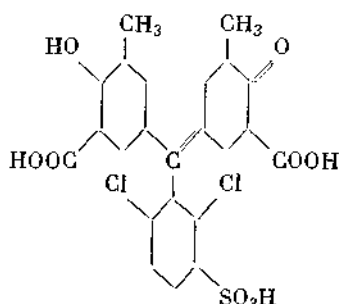
В фотометрии уже давно применяют трифенилметановый краситель алюминон, известный реагент на алюминий (формула дана на стр. 103). К наиболее часто применяемым трифенилметановым красителям относятся:



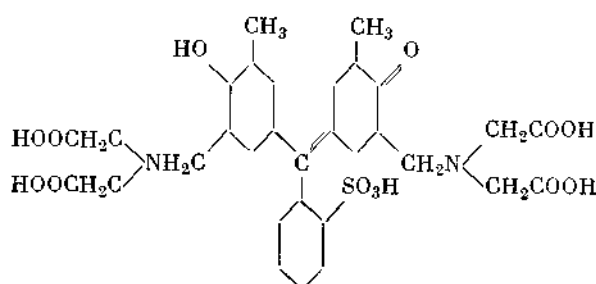
Пирокатехиновый фиолетовый [50]



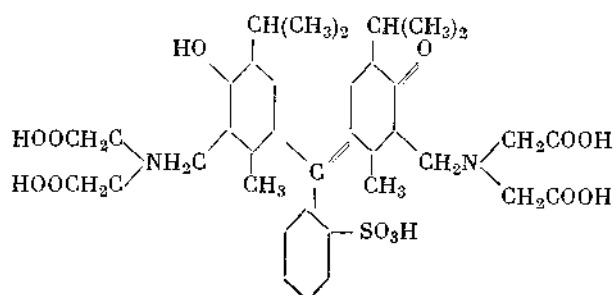
Эриохромцианин R [51]



Хромазуrol S (альберон) [52]

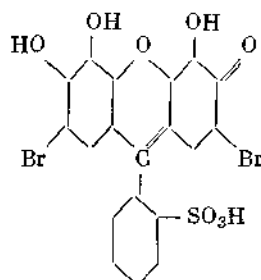


Ксиленоловый оранжевый [53—57]



Метилтимоловый синий [58, 59]

К ксантоновым красителям принадлежат пирогаллоловый красный [60, 61] и бромпирогаллоловый красный [60]



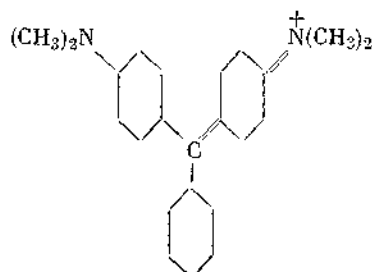
Все перечисленные реагенты подвергаются многоступенчатой диссоциации, причем в зависимости от pH среды изменяется и их окраска. При исследовании ксиленолового оранжевого выделено десять различных ионных форм реагента [54].

Рассматриваемые реагенты взаимодействуют с ионами многих металлов (например, Al, Ga, In, Tl, редкоземельными элементами, Bi, Fe, Ti, Zr, V, Cu, Zn) в слабо кислых или нейтральных растворах. Большинство этих реагентов образуют внутрикомплексные соединения с металлами за счет двух атомов кислорода в качестве атомов-лигандов. При применении реагентов типа ксиленолового оранжевого с ионом металла образует связь и атом азота аминодиуксусной группы. При реакциях реагентов с металлами чаще образуются комплексы с соотношением Me : R, равным 1 : 1, и реже — комплексы с Me : R, равным 1 : 2 [55, 58, 59].

Реагенты, содержащие сульфогруппы и аминодиуксусные группы, а также комплексы реагентов с металлами растворимы в водных растворах. Реагенты, не содержащие этих групп (например, алюминон), образуют с ионами металлов окрашенные суспензии, которые можно стабилизировать защитными коллоидами.

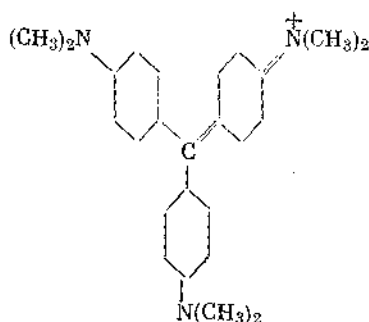
Пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий и бромпирагаллоловый красный, прежде чем их стали применять в фотометрии, использовались в качестве индикаторов в комплексонометрии при титровании этилендиаминтетраацетатом (комплексов III).

Существует еще группа основных трифенилметановых красителей, например

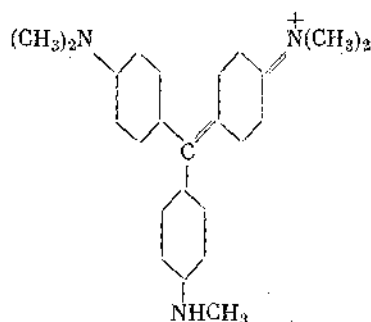


Малахитовый зеленый

(блуждающий зеленый, с этильными группами вместо метильных)



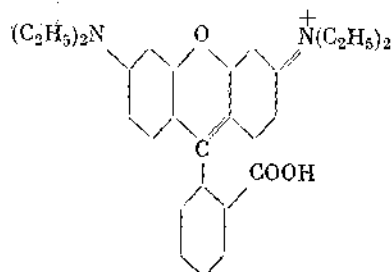
Кристаллический фиолетовый



Метилловый фиолетовый

Эти красители используются в чувствительных экстракционных фотометрических методах определения металлов. Электроположительные молекулы красителей соединяются в ионные пары (ассоциаты) с электроотрицательными металлгалогенидными комплексами (например,  $\text{SbCl}_4^-$ ,  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{TeBr}_3$ ); образовавшиеся ассоциаты можно экстрагировать органическими растворителями (бензол, толуол, изопропиловый эфир). Очень важно, что при этом избыток красителя обычно не переходит из водной фазы в фазу органического растворителя [62, 63].

Наряду с основными трифенилметановыми красителями применяют основные ксантоновые красители, например



Родамин В (тетраэтилродамин, родамин С) [64]



растворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях, таких, как хлороформ, четыреххлористый углерод, эфир, изоамилацетат, пиридин, ацетон [1, 67]. Хуже растворимы соединения реагента с Nb, Ru, Rh, Os, Ir и Pt.

Окраска комплексов металлов с ДДТК не интенсивна, поэтому фотометрические методы с применением Na-ДДТК малочувствительны. В фотометрии используются более сильно окрашенные диэтилдитиокарбаматы следующих металлов: меди (стр. 242), висмута (стр. 143), марганца (стр. 230), теллура, молибдена, кобальта. Желтый диэтилдитиокарбамат серебра используют в фотометрическом методе определения мышьяка (на основе реакции с  $\text{AsH}_3$ , стр. 264).

В реакциях диэтилдитиокарбамата с ионами металлов образуются внутрикомплексные соединения с нетипичным \* четырехчленным кольцом

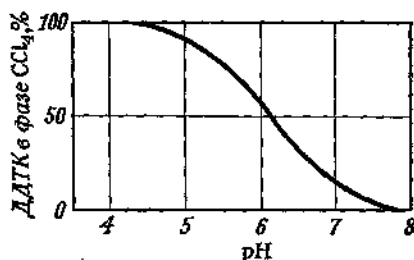
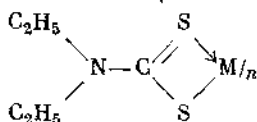
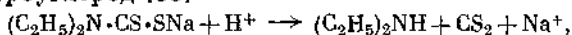


Рис. 18. Экстракция диэтилдитиокарбаминовой кислоты (Н-ДДТК) четыреххлористым углеродом в зависимости от pH.

Специальные исследования зависимости экстракции карбаматов от pH среды проводил Бодэ [68], согласно данным которого, четыреххлористый углерод экстрагирует комплексы Bi, Fe, Cu, Ni, Co, Pb в пределах значений pH 4—11, Те при pH 4—9, As и Se при pH 4—6, Mn при pH 6—9. Малисса и Гомишек [69] сообщают, что карбаматные комплексы ряда металлов можно экстрагировать хлороформом из довольно кислых растворов, например из 0,1 н. HCl.

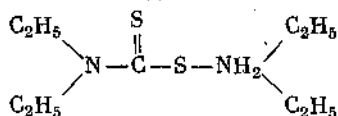
Диэтилдитиокарбамат натрия в кислых растворах разлагается на диэтиламин и сероуглерод [68]



поэтому для хранения его растворы слабо подщелачивают (примерно до pH 9).

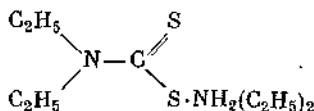
На рис. 18 представлена кривая распределения реагента между водной и органической фазами при экстракции четыреххлористым углеродом. Если pH водной фазы ниже 4, реагент (в виде кислоты Н-ДДТК) переходит полностью в фазу  $\text{CCl}_4$ . Если же pH больше 8, он количественно остается в водном растворе. Вопрос о переходе реагента в экстрагирующий растворитель очень важен в тех случаях, когда измеряют поглощение комплексов некоторых металлов в близкой ультрафиолетовой области, где сам реагент обладает значительной поглощающей способностью.

Диэтилдитиокарбамат диэтиламмония в отличие от Na-ДДТК растворим в хлороформе и устойчив к действию кислых растворов \*\*.



\* Представление о нетипичности четырехчленного хелатного кольца в настоящее время нуждается, по-видимому, в некоторой корректировке. Многие бидентатные хелатообразующие реагенты дают весьма устойчивые комплексы, имеющие четырехчленные циклы (дитиофосфаты, дитиокарбаматы, ксантогенаты и др.). — Прим. ред.

\*\* Формулу этого реагента лучше изображать иначе:  
— Прим. ред.



При его использовании исследуемый водный раствор встряхивают с разбавленным (например, 0,05%-ным) раствором реагента в хлороформе или четыреххлористом углероде. При этом кислотность исследуемого раствора может быть выше, чем при применении Na-ДДТК [70].

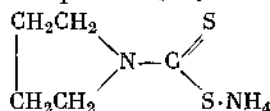
Устойчивость диэтилдитиокарбаматов различных металлов уменьшается в ряду



Используя различия в устойчивости карбаматов отдельных металлов, можно хлороформным раствором карбамата металла с относительно низкой устойчивостью экстрагировать металлы, образующие более устойчивые комплексы [71, 72]. Например, для определения меди применяют бесцветный раствор диэтилдитиокарбамата свинца  $\text{Pb}(\text{ДДТК})_2$  в хлороформе. Этим путем удается повысить селективность реакции металла с диэтилдитиокарбаматами.

Диэтилдитиокарбамат является групповым реагентом. Повышение селективности в методах определения отдельных металлов достигается при помощи маскирующих веществ (преимущественно  $\text{KCN}$  и комплексона III) и подбора соответствующих значений pH. В отсутствие маскирующих веществ реагент применяют только для группового выделения небольших количеств металлов.

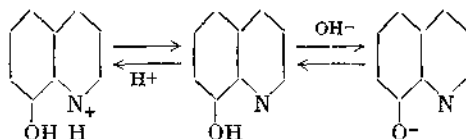
Кроме рассмотренных реагентов, в фотометрических методах анализа используют и другие двузамещенные дитиокарбаматы, например дибензилдитиокарбамат цинка, пирролидиндитиокарбамат аммония [73] (формула дана ниже), пиразолидиндитиокарбамат [74], глициндитиокарбамат [75], гидразин- и фенилгидразиндитиокарбамат [76].



Боде, Туше и Вархаузен [77] изучили группу дитиокарбаматов, образующих с металлами растворимые в воде комплексы.

### 8-ОКСИХИНОЛИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ

8-Оксихинолин (сокращенно НОх, оксин) обладает амфотерными свойствами [1, 78]. В щелочных растворах он находится в виде иона оксихинолината, а в кислых растворах — в виде положительно заряженного иона оксихинолиния.



8-Оксихинолин растворяется в хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде, спирте, ацетоне и других органических растворителях. Распределение 8-оксихинолина между хлороформом и водной фазой зависит от значения pH. Эта зависимость показана на рис. 19.

8-Оксихинолин реагирует с ионами металлов, образуя внутрикомплексные соединения, в большинстве случаев экстрагируемые хлороформом и другими подобными ему растворителями. В табл. 6 показаны именно эти металлы. Умланд с сотр. [79—81] и Стары [82] обстоятельно исследовали условия образования и экстракции 8-оксихинолинатов отдельных металлов.

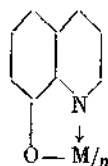


Таблица 6

Металлы, образующие 8-оксихинолинаты, которые можно экстрагировать хлороформом или подобными растворителями

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Th		U													

Большинство металлов образует с 8-оксихинолином комплексы с соотношением  $Me : Ox$ , равным 1 : 2, 1 : 3 или 1 : 4 в соответствии с зарядом иона данного металла. Ион урана(VI) образует молекулу  $UO_2Ox_3$ , к которой присоединяется молекула оксихинолина  $HOx$ , и в экстракт уран переходит

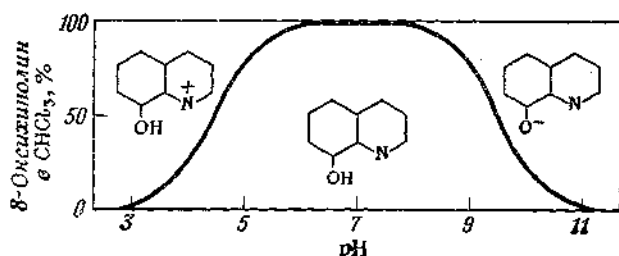


Рис. 19. Кривая распределения 8-оксихинолина между хлороформом и водной фазой в зависимости от pH.

в виде  $H[UO_2Ox_3]$ . Металлы группы бериллия (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) экстрагируются хлороформом в присутствии алифатических аминов (этиламин, *n*-бутиламин). Эти амины вытесняют воду, связанную с металлами координационной связью, и этим создают условия для перехода комплексов в фазу хлороформа. В табл. 7 приведены данные, характеризующие оксихинолинаты некоторых металлов.

Золотов и сотр. [83] исследовали влияние высоких концентраций солей (KCl, NaI) на процесс экстракции оксихинолинатов хлороформом.

Раствор 8-оксихинолина в хлороформе имеет максимум поглощения при 315 мμ. Растворы всех оксихинолинатов окрашены преимущественно в желтый цвет с максимумом поглощения вблизи видимой области [84, 84]. Экстракционные фотометрические методы определения металлов с использованием 8-оксихинолина относятся к методам средней чувствительности (см. определение алюминия, стр. 101; церия, стр. 459; ванадия, стр. 130). Молярный коэффициент погашения оксихинолинатов обычно не превышает  $1,0 \cdot 10^4$ .

8-Оксихинолин является групповым реагентом. Его часто применяют для выделения больших количеств элементов посредством осаждения или экстракции. В целях повышения селективности реакций металлов с 8-оксихинолином применяют маскирующие вещества, например KCN, комплексы III, соли винной и щавелевой кислот.



Таблица 7

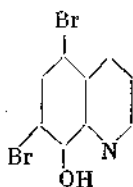
Свойства некоторых 8-оксихинолинов,  
экстрагируемых хлороформом

Металлы	Формула комплекса	pH среды	Молярный коэффициент поглощения, $\epsilon \times 10^{-3}$ (при $\lambda_{\text{макс}}$ , мμ)
Медь	$\text{CuOx}_2$	5—9	5,8 (410)
Ртуть	$\text{HgOx}_2$	8—12	5,4 (390)
Олово(II)	$\text{SnOx}_2$	6—10	4,4 (390)
Титан	$\text{TiOOx}_2$	4—9	6,4 (385)
Молибден	$\text{MoO}_3\text{Ox}_2$	2—6	8,7 (370)
Ванадий(V)	$\text{VO(OH)Ox}_2$	3—5	3,0 (550)
Уран(VI)	$\text{H(UO}_2\text{Ox}_3)$	7—9	7,1 (380)
Алюминий	$\text{AlOx}_3$	5—11	7,3 (390)
Галлий	$\text{GaOx}_3$	4—11	7,0 (390)
Скандий	$\text{ScOx}_3$	6—8	6,4 (378)
Железо(III)	$\text{FeOx}_3$	2—12	5,5 (470)
Церий(IV)	$\text{CeOx}_4$	10—11	6,7 (495)
Торий	$\text{ThOx}_4$	5—10	11,6 (378)
Бериллий	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3[\text{BeOx}_3]$	10—12	3,7 (385)
Магний	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3[\text{MgOx}_3]$	10—11	5,6 (380)
Кальций	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3[\text{CaOx}_3]$	11—12	5,6 (375)

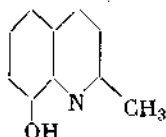
В кислой среде 8-оксихинолин образует с некоторыми ионами металлов (например, с  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mo(V)}$ ,  $\text{Cr}$ ) катионные окрашенные, растворимые в воде комплексы, которые можно использовать для фотометрического определения этих металлов.

Многочисленные производные 8-оксихинолина также находят применение в фотометрическом анализе [78].

Хлороксин (5,7-дихлор-8-оксихинолин) и бромоксин (5,7-дибром-8-оксихинолин)



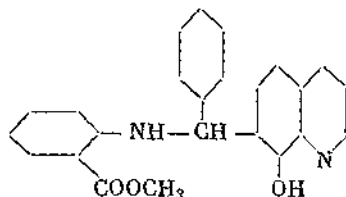
реагируют с металлами подобно оксину [85]. Максимумы поглощения их комплексов в хлороформе несколько смещены в сторону более длинных волн, чувствительность реакций выше, чем при применении 8-оксихинолина (см. определение индия с применением бромоксина, стр. 182). Производные 8-оксихинолина, замещенные в положении 2, например метилоксин (8-окси-



хинальдин), не могут образовывать комплексов с алюминием в связи со стерическими затруднениями.

Большие ароматические группы, находящиеся в положении 7, также препятствуют реакции с ионами высшей валентности [86].

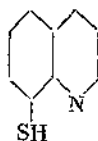
Производное этого типа 7-[ $\alpha$ -(*o*-карбометоксианилино)бензил]-8-оксихинолина реагирует только с двухвалентными металлами. Умланд



и сотр. [87] предложили специфический экстракционно-фотометрический метод определения магния с применением этого реагента и маскирующих веществ (тарtrato, цианиды и формальдоксим).

Производные 8-оксихинолина с сульфогруппами обычно в положении 5, например феррон (реагент на трехвалентное железо, стр. 171), образуют с металлами растворимые в воде комплексы.

Довольно часто в фотометрических методах применяется и серусодержащий аналог 8-оксихинолина — 8-меркаптохинолин (тиооксин) [88—90].

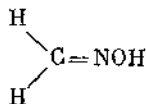


Этот реагент дает труднорастворимые комплексы с ионами металлов сероводородной группы и группы сульфида аммония. Соединения тиооксина окрашены, и их можно экстрагировать хлороформом. К сильно окрашенным (коричневые, красные) соединениям относятся комплексы Fe, Cu, Mn, Co, Mo, V, Ni, Pd, Os, Pt; их молярные коэффициенты погашения лежат в пределах от  $0,5 \cdot 10^4$  до  $1 \cdot 10^4$ . Экстракцию меркаптохинолинов проводят в значительно более кислой среде, чем экстракцию соответствующих оксихинолинов.

В работе [91] описаны также цветные реакции ионов металлов с 8-селенохинолином (селенооксин).

### ФОРМАЛЬДОКСИМ

Формальдоксим (оксим формальдегида)



является самым простым оксимом. В щелочной среде он диссоциирует, и анион формальдоксима образует с металлами растворимые в воде комплексы; связь формальдоксима с металлом осуществляется за счет кислорода оксимной группы [92—96].

Комплексы формальдоксима с металлами, обладающими хромофорными свойствами, окрашены. Наиболее интенсивно окрашены комплексы формальдоксима с никелем (молярный коэффициент погашения  $1,84 \cdot 10^4$ ), марганцем (молярный коэффициент погашения  $1,12 \cdot 10^4$ ), медью, железом, ванадием, кобальтом и церием. На рис. 20 приведены кривые поглощения некоторых формальдоксиматов. В фотометрии формальдоксим используется для определения марганца (стр. 234), церия (стр. 460) и ванадия (стр. 131).

При взаимодействии формальдоксима с металлами переменной валентности сначала образуются комплексы с низшими окисленными формами металлов, а под воздействием кислорода воздуха они переходят в комплексы высшей валентности. Так, оранжево-желтый комплекс железа(II)  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{4-}$  переходит в фиолетовый комплекс железа(III)  $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{3-}$ , а бесцветный комплекс марганца(II) — в коричневатокрасный комплекс марганца(IV)  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{3-}$ .

Чаще всего соотношение Ме : формальдоксим в металлформальдоксимных комплексах равно 1 : 6. Доказано, что, кроме комплексов такого типа,

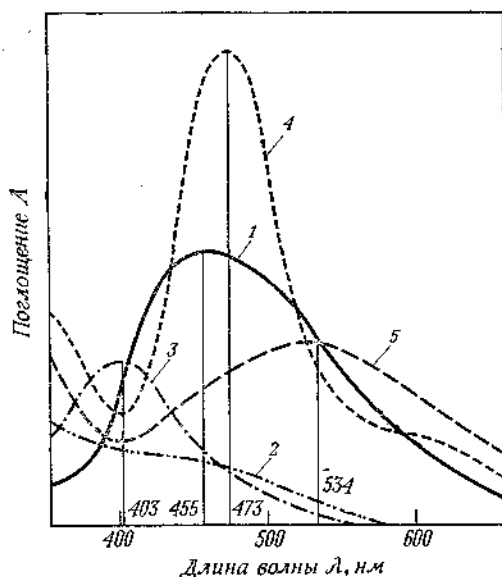


Рис. 20. Кривые поглощения комплексов формальдоксима.

1 — комплекс с марганцем; 2 — комплекс с церием;  
3 — комплекс с ванадием; 4 — комплекс с никелем; 5 — комплекс с железом.

который получают, смешивая растворы формальдегида и солянокислого гидроксиламина, или в виде твердого формальдоксимхлоргидрата  $(\text{CH}_2\text{NOH})_3 \cdot \text{HCl}$  (способ получения см. стр. 235).

Формальдоксим обладает специфическими свойствами [94]. В растворе он частично теряет способность реагировать с ионами металлов, причем чем больше разбавлен раствор, тем меньше реакционная способность формальдоксима. Так, 1 M (5%-ный) раствор содержит 55% «активного» реагента, а 0,1 M раствор — уже только примерно 5%. Превращение «активной» формы формальдоксима в «неактивную» при разбавлении происходит быстро, что заставляет применять для определения металлов довольно значительный избыток реагента и сильно подщелачивать раствор после добавления к нему формальдоксима.

## РОДАНИДЫ

Роданиды, применяемые в виде  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{KSCN}$  или  $\text{NaSCN}$ , являются одними из самых важных реагентов в фотометрии. Доступность реагента и обычно довольно простая методика использования обусловили широкое распространение роданидов в лабораториях аналитической химии.

В щелочной среде, кроме образования комплексов с металлами, формальдоксим претерпевает реакцию автоокисления, в результате которой получаются перекисные соединения. Автоокислением формальдоксима объясняется та легкость, с которой металлы в комплексах с формальдоксимом переходят в высшее валентное состояние.

В кислых средах формальдоксим обладает восстановительными свойствами, восстанавливая, например, ионы  $\text{MnO}_4^-$  до  $\text{Mn}^{2+}$ , а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^{2+}$ .

Формальдоксим применяют в фотометрии в виде кислого раствора,

Таблица 8

Металлы, образующие комплексы с роданидами.  
Штриховкой показаны металлы, комплексы которых применяются в фотометрии

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Th	U													

В табл. 8 указаны металлы, образующие с роданидами комплексы, причем штриховкой обозначены окрашенные комплексы, используемые для фотометрического определения соответствующих металлов. Роданиды применяют главным образом для определения железа(III) (стр. 163), молибдена (стр. 255), вольфрама (стр. 150), ниобия (стр. 278), рения (стр. 321), кобальта (стр. 212), урана (стр. 416) и титана (стр. 397).

Определение металлов с использованием роданидов проводят в водных и водно-ацетоновых средах или после экстракции кислородсодержащими растворителями (эфир, кетоны, высшие спирты). Способность комплексов отдельных металлов к экстракции зависит от кислотности среды, концентрации комплексов и выбора экстрагента. Наряду с роданидными комплексами металлов в фазу органического растворителя переходит и роданистоводородная кислота, причем тем легче, чем выше кислотность водного раствора и чем больше концентрация роданидов [97]. Например, из 1 н. (~7,5%-ного) раствора  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в 0,5 н. соляной кислоте в этиловый эфир переходят 73% роданида, а из 2 н. и 4 н. растворов  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в 0,5 н. соляной кислоте — соответственно 88 и 96%.

Процесс образования комплексов ионов роданида с металлами проходит через несколько ступеней: вначале образуются положительно заряженные ионы (например,  $\text{FeSCN}^{2+}$ ), затем нейтральные (например,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ) и, наконец, отрицательно заряженные (например,  $\text{Fe}(\text{SCN})_4^-$ ) [98]. Последние могут образоваться только при значительных концентрациях роданидов.

С органическими основаниями, например пиридином [99], трибутилламином, диантипирилметаном (ДАМ) [100, 101], отрицательно заряженные комплексы роданидов образуют ионные пары\*, которые можно экстрагировать хлороформом и другими неполярными растворителями. Такое экстрагирование широко используется на практике.

Повысить селективность методов с использованием роданидов можно путем подбора соответствующей кислотности среды, концентрации роданидов, маскирующих веществ, а также путем стабилизации валентности отдельных металлов. Например, определение молибдена, вольфрама и рения с помощью цветных реакций возможно только в присутствии восстановителя. Восстановитель препятствует развитию цветной реакции с железом.

Чувствительность методов, основанных на использовании роданидов, очень различна. Методы определения титана, железа и ниобия относятся

\* Часто это не ионные пары, а комплексы со смешанной координационной сферой. Это характерно, например, для пиридинроданидных комплексов [Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Фотометрический анализ, изд-во «Химия», М., 1969, стр. 61]. — Прим. ред.

к высокочувствительным методам. Для урана и кобальта они сравнительно мало чувствительны.

Устойчивость окраски роданидных комплексов (например, комплексов железа) иногда мала. Это связано с восстанавливающими свойствами роданид-ионов или с постепенной полимеризацией роданистоводородной кислоты в кислых растворах, вызывающей пожелтение. Присутствие в водных растворах растворителей, смешивающихся с водой, повышает интенсивность окраски комплексов. Это объясняется понижением степени диссоциации комплексов в результате уменьшения диэлектрической проницаемости среды.

В работе Ружичкого [102] приведены количественные данные относительно устойчивости и экстракции роданидных комплексов, используемых в фотометрических определениях металлов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Marczenko Z., *Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej*, PWN, Warszawa, 1959.
2. Иванчев Г., Дитизон и его применение, изд-во «Мир», М., 1961.
3. Mabuchi H., Okada I., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1478 (1965).
4. Mabuchi H., Nakahara H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 151 (1963).
5. Pierce T. B., Peck P. F., *Anal. Chim. Acta*, **27**, 392 (1962).
6. Irving H. M., *Anal. Chem.*, **29**, 857 (1957).
7. Duncan J. F., Thomas F. G., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2814.
8. Mathl K. S., Fernando Q., Freiser H., *Anal. Chem.*, **36**, 1762 (1964).
9. McClellan B. E., Freiser H., *Anal. Chem.*, **36**, 2262 (1964).
10. Geiger R. W., Sandell E. B., *Anal. Chim. Acta*, **8**, 197 (1953).
11. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., *ЖАХ*, **1**, 275 (1946); **2**, 33 (1947).
12. Пилипенко А. Т., *ЖАХ*, **5**, 14 (1950); **8**, 286 (1953).
13. Гржегоржевский А. С., *ЖАХ*, **11**, 689 (1956); Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, **11**, 165 (1960).
14. Dubois R. J., Knight S. B., *Anal. Chem.*, **36**, 1313, 1316 (1964).
15. Irving H. M., Butler E. J., *Analyst*, **78**, 571 (1953).
16. Navratil O., *Chem. Listy*, **60**, 451 (1966).
- 16a. Anderson R. G., Nickless G., *Analyst*, **92**, 207 (1967).
17. Bock H., *Angew. Chem.*, **77**, 469 (1965).
- 17a. Саввин С. Б., Кузин Э. Л., *ЖАХ*, **22**, 782 (1967).
18. Cheng K. L., Bray R. H., *Anal. Chem.*, **27**, 782 (1955).
19. Pease B. F., Williams M. B., *Anal. Chem.*, **31**, 1044 (1959).
20. Бусев А. И., Иванов В. М., *ЖАХ*, **19**, 1238 (1964); **22**, 382 (1967).
21. Püschel R., *Z. anal. Chem.*, **221**, 132 (1966).
22. Berger W., Elvers H., *Z. anal. Chem.*, **171**, 185 (1959).
23. Shibata S., *Anal. Chim. Acta*, **23**, 367 (1960); **25**, 348 (1961).
24. Betteridge D., Fernando Q., Freiser H., *Anal. Chem.*, **35**, 294 (1963).
25. Cheng K. L., Bray R. H., *Anal. Chem.*, **30**, 1027 (1958).
26. Pollard F. N., Hanson P., Geary W. J., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 26 (1959).
27. Geary W. J., Nickless G., Pollard F. H., *Anal. Chim. Acta*, **26**, 575; **27**, 71 (1962).
28. Iwamoto T., *Bull. Soc. Chem. Japan*, **34**, 605 (1961).
29. Hnilčikova M., Sommer L., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 2185 (1961).
30. Betteridge D., Todd P. K., Fernando Q., Freiser H., *Anal. Chem.*, **35**, 729 (1963).
31. Pollard F. H., Nickless G., Anderson R. G., *Talanta*, **13**, 725 (1966); **14**, 1221 (1967); *Annal. Chim. Acta*, **39**, 469 (1967).
- 31a. Geary W. J., Bottomley F., *Talanta*, **14**, 537 (1967).
32. Navratil O., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 2490 (1964).
33. Hnilčikova M., Sommer L., *Talanta*, **13**, 667 (1966).
34. Stanley R. W., Cheney G. E., *Talanta*, **13**, 1619 (1966).
35. Minczewski J., Kasiura K., *Chem. anal.*, **10**, 21 (1965).
- 35a. Kasiura K., *Chem. anal.*, **12**, 401 (1967).
36. Кузнецов В. И., *ДАН СССР*, **31**, 895 (1941); *ЖОХ*, **14**, 914 (1944).
37. Кузнецов В. И., *ЖАХ*, **14**, 7 (1959).
38. Саввин С. Б., *Усп. хим.*, **22**, 195 (1963).
39. Клягин А. Е., Павлова В. К., *ЖАХ*, **14**, 167 (1959).
40. Кутейников А. Ф., *Зав. лаб.*, **28**, 1179 (1962).
41. Саввин С. Б., *ДАН СССР*, **127**, 1231 (1959).
42. Savvin S. B., *Talanta*, **8**, 673 (1961); **11**, 1, 7 (1964).
43. Саввин С. Б., *ЖАХ*, **17**, 785 (1962); *Зав. лаб.*, **29**, 131 (1963).
44. Саввин С. Б., Дедков Ю. М., *ЖАХ*, **19**, 21 (1964).
45. Саввин С. Б., Арсеназо III, Атомиздат, М., 1966.

46. Budešinsky B., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 2902 (1963).
47. Немодрук А. А., ЖАХ, 19, 790 (1964); 22, 629 (1967).
48. Budešinsky B., Haas K., Vrzalova D., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 2373 (1965).
49. Кузнецов В. И., Сассин С. Б., ДАН СССР, 140, 125 (1961).
50. Ryba O., Cifka J., Malat M., Suk V., Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 349 (1956).
51. Suk V., Miketukova V., Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 3629 (1959).
52. Malat M., Anal. Chim. Acta, 25, 289 (1961).
53. Körbl J., Přibil R., Emr. A., Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 961 (1957).
54. Řehák B., Körbl J., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 797 (1960).
55. Budešinsky B., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 1859 (1963).
56. Ахмедов М. К., Гауценко Э. Л., ЖАХ, 10, 98 (1965).
57. Sangal S. P., Chim. analyt., 47, 239 (1965).
58. Körbl J., Přibil R., Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 873 (1958).
59. Тухонов В. Н., ЖАХ, 21, 1172 (1966); 22, 658 (1967).
60. Suk V., Malat M., Jeničkova A., Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 418, 1257 (1956).
61. Vodak Z., Leminger O., Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 1552 (1956).
62. Вакм И. А., Пасалоа Н. Н., Зав. лаб., 29, 1407 (1963); ЖАХ, 20, 898 (1965).
63. Ломоносова С. А., ЖАХ, 22, 1125 (1967).
64. Ramette R. W., Sandell E. B., J. Am. Chem. Soc., 78, 4872 (1956).
65. Кузнецов В. И., Большакова Л. И., ЖАХ, 15, 523 (1960).
66. Delépine M., Bull. Soc. Chim. France, 1958, 5.
67. Sediveč V., Flek J., Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 1977 (1958); 29, 1310 (1964).
68. Bode H., Z. anal. Chem., 142, 414 (1953); 143, 182 (1954); 144, 165 (1955).
69. Malissa H., Gomišček S., Z. anal. Chem., 169, 401 (1959).
70. Bode H., Neumann F., Z. anal. Chem., 169, 410 (1959); 172, 1 (1960).
71. Eckert G., Z. anal. Chem., 155, 23 (1957).
72. Bode H., Tusche K. J., Z. anal. Chem., 157, 414 (1957).
- 72a. Hulanicki A., Talanta, 14, 1371 (1967).
73. Malissa H., Gomišček S., Anal. Chim. Acta, 27, 402 (1962).
74. Бирько В. М., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 191 (1963).
75. Haas W., Winterstein P., Mikrochim. Acta, 1961, 787.
76. Musil A., Haas W., Microchim. Acta, 1958, 756; 1959, 481.
77. Bode H., Tusche K. J., Wahrhausen H. F., Z. anal. Chem., 190, 48 (1962).
78. Hollingshead R. G., Oxine and its derivatives. London, 1954—1956; Anal. Chim. Acta, 19, 447 (1958).
79. Umland F., Hoffmann W., Z. anal. Chem., 168, 268 (1959).
80. Umland F., Hoffmann W., Meckenstock K. U., Z. anal. Chem., 173, 211 (1960).
81. Umland F., Z. anal. Chem., 190, 186 (1962).
82. Stary J., Anal. Chim. Acta, 28, 132 (1963).
83. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М., Ламбрев В. Г., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 51 (1965).
84. Алимарин И. П., Пржевальский Е. С., Пузыренкова И. В., Головина А. П., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 152 (1958).
85. Navrátil O., Kotas J., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 1824 (1965).
86. Umland F., Meckenstock K. U., Angew. Chem., 71, 373 (1959); Z. anal. Chem., 177, 244 (1960).
87. Umland F., Poddar B. K., Meckenstock K. U., Z. anal. Chem., 185, 362 (1962).
88. Кузнецов В. И., Банковский Ю. А., Песиньш А. Ф., ЖАХ, 13, 267 (1958).
89. Банковский Ю. А., Чера Л. М., Песиньш А. Ф., ЖАХ, 18, 668 (1963).
90. Corsini A., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., 35, 1424 (1963).
91. Sekido E., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., 37, 1556 (1965).
92. Marczenko Z., Minczewski J., Chem. anal., 5, 747 (1960); Roczniki Chem., 35, 1223 (1961).
93. Марченко Э., Минчевски Е., ЖАХ, 17, 23 (1962).
94. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 6, 37 (1961).
95. Marczenko Z., Bull. Soc. chim. France, 1964, 939; Anal. Chim. Acta, 31, 224 (1964).
96. Bartušek M., Okač A., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 52, 883, 2174 (1961).
97. Bock R., Z. anal. Chem., 133, 110 (1951).
98. Бабко А. К., Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Изд-во АН УССР, Киев, 1955.
99. Ayres G. H., Baird S. S., Talanta, 7, 237 (1961).
100. Такадайко М. М., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 114 (1963).
101. Живописцев В. П., Зав. лаб., 31, 1043 (1965).
102. Rózycki C., Chem. anal., 11, 447 (1966).

## ОТДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Фотометрическому определению отдельных элементов обычно предшествует отделение от макрокомпонентов пробы, а также разделение их между собой. Часто отделяют мешающие элементы, которые нельзя замаскировать. При определении следов элементов в материалах высокой чистоты отделение от макрокомпонентов одновременно является концентрированием (обогащением) следов. Полученный концентрат элементов, содержащихся в пробе в малых и следовых количествах, подвергают последовательным операциям разделения [1—6].

Для отделения и разделения элементов в фотометрическом анализе применяют главным образом методы осаждения, экстракции и полного обмена, а также методы, основанные на различии в летучести компонентов. Рассматриваемые ниже методы отделения и концентрирования элементов могут применяться также для последующего их определения другими методами, например спектральными или полярографическими.

### МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

В методах отделения элементов осаждением используют различную растворимость компонентов в водных растворах. Методы осаждения применяют как для выделения следов элементов, так и для отделения макрокомпонентов от следов. Следовые количества элементов количественно выделяют из раствора, применяя носители. При выделении макрокомпонентов осаждением необходимо заботиться о том, чтобы с большой массой осадка макрокомпонента в результате соосаждения не увлекались следовые элементы. Поэтому метод осаждения можно применять только, если соосаждение следов элемента с макрокомпонентом настолько мало, что соосаждаемая часть следовых элементов незначительна по отношению к их общему количеству. Таким образом, соосаждение максимально используется при выделении следов (с носителями), а при осаждении макрокомпонентов его необходимо свести до минимума.

#### Выделение и разделение следов с применением носителей

Если к раствору, содержащему следовые количества ионов ( $100—0,1$  мкг в  $250—100$  мл, что соответствует концентрациям  $10^{-5}—10^{-8}$  моль/л), добавлять осадитель, то произойдет только частичное выделение осадка или он вовсе не появится вследствие того, что произведение растворимости данного труднорастворимого соединения не будет достигнуто.

**Образование осадка.** Выделение кристаллов является сложным, медленно протекающим процессом. Выпадение осадка начинается с возникновения центров кристаллизации в результате ассоциации разноименных ионов. Если образование зародышей и их преобразование в дальнейшие формы идет медленно, то раствор длительное время находится в состоянии пересыщения. Основная часть зародышей образуется во время введения в раствор первых порций осадителя. Если осаждаемые ионы находятся в растворе в макроколичествах, то при дальнейшем добавлении осадителя в результате образования новых порций труднорастворимого соединения зародыши быстро вырастают до размеров кристаллов. Если же в растворе находятся только следы осаждаемых ионов, то практически процесс осаждения закончится на стадии образования зародышей. Рост одних зародышей (и связанное с ним отделение вещества путем фильтрования) может происходить за счет других зародышей, переходящих в это время в раствор [7—9].

Разделение осадков на аморфные и кристаллические на основе их внешнего морфологического вида неправильно. Аморфные осадки отличаются от кристаллических только тем, что они состоят из очень мелких кристаллов, собранных в агрегаты, что часто связано с малой растворимостью некоторых соединений (например, гидроокисей, сульфидов), затрудняющей рост первичных кристаллов [10].

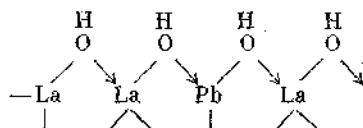
Следовые количества веществ не осаждаются вследствие увеличения растворимости труднорастворимых соединений, вызванного изменениями размеров частиц. Ионы в кристалле непрерывно обмениваются с ионами, находящимися в растворе. До тех пор пока не установится равновесие, количество ионов, поступающих в кристалл, больше, чем количество ионов, выходящих из кристалла. Мелкие кристаллы имеют больше активных точек (выступов, ребер) и легче растворяются, чем крупные кристаллы.

Образование зародышей, переход из аморфного состояния в кристаллическое и рост кристаллов протекают быстро, если количество твердой фазы, которая должна образоваться, велико. Поэтому выделение следов элементов из раствора путем осаждения существенно изменяется, когда осаждение проводят с добавленным носителем (коллектором) [11].

Механизм соосаждения зависит от химической и физической природы следового компонента и носителя, а также от условий осаждения. Термин «соосаждение» охватывает процессы, проходящие во время осаждения следов элементов с носителем. Соосаждение проводят для удаления из раствора соосаждаемых ионов образующимися частицами осадка носителя. Соосаждение имеет изоморфный (образование твердых растворов, смешанных кристаллов) или адсорбционный характер. Иногда соосаждение рассматривают как механическое увлечение следового компонента осадком носителя.

По мнению Чуйко [12—14], соосаждение следов металлов, как правило, связано с образованием твердых растворов. Он считает, что теоретически возможности выделения следов элементов методом соосаждения не ограничены, т. е. возможны при любом их содержании. По-видимому, методом соосаждения можно выделять меньшие количества металлов, чем, например, методом экстракции, возможности которого ограничены устойчивостью комплекса, в виде которого экстрагируется данный металл. Соосаждение следов элементов и носителей в виде сульфидов или гидроокисей чаще всего имеет изоморфный характер.

Образование твердых растворов, например, при выделении следов свинца с гидроокисью лантана в качестве носителя можно представить следующим образом:



Такого рода механизм осаждения следов с носителем возможен при близких значениях ионных радиусов, как у  $\text{La}^{3+}$  (1,14А) и  $\text{Pb}^{2+}$  (1,20А). Если же химическое сходство носителя и следов отсутствует, то это условие не может быть выполнено, и в таких системах могут образоваться твердые растворы с неправильными смешанными кристаллами.

Руднев и Малофеева [10, 15] считают, что, если следы и носитель имеют противоположные химические свойства (кислые, основные), при соосаждении образуются химические соединения. Например, при соосаждении германия с гидроокисями железа, алюминия или лантана образуются соответствующие германаты, а при соосаждении следов ванадия — ванадаты. Подобным образом следы вольфрама или молибдена при соосаждении с гидроокисью железа выделяются в виде вольфрамата или молибдата железа.





осаждении едким натром в растворе остаются амфотерные металлы, например Al, Pb, Zn, Sn, Cr. В качестве носителей в этом случае можно использовать железо, титан, марганец или лантан. Лантан в качестве носителя удобен тем, что, будучи относительно редким элементом, обычно не входит в число элементов, которые необходимо определять в полученном концентрате следов. Лантан также не обладает собственной окраской и не мешает определению в большинстве фотометрических методов.

Следы легко гидролизующихся металлов (например, Sn, Sb, Tl(III), Bi) выделяют из кислых растворов вместе с гидратированной двуокисью марганца в качестве носителя, которая образуется в результате взаимодействия  $MnO_4^-$  с  $Mn^{2+}$  при нагревании.

Примером выделения в виде труднорастворимых кислот является выделение следов кремневой кислоты совместно с ниобиевой кислотой в качестве носителя [22].

Выделение следов элементов в виде сульфидов проводят с помощью сероводорода [21, 23, 24] или тиоацетамида [25, 26]. В качестве носителей применяют медь [21, 23], ртуть [26] и другие металлы группы сероводорода. После добавления носителя, установления необходимого значения pH и введения ацетамида раствор нагревают (или горячий раствор насыщают сероводородом). При насыщении сероводородом аммиачно-щелочного раствора (pH 8—9) выделяются все металлы I—III групп [27]. При насыщении сероводородом щелочного раствора (NaOH) образующийся концентрат содержит также кальций и магний [25].

Для выделения следов тяжелых металлов из раствора, содержащего макроколичество цинка, к раствору с pH 3,5 прибавляют определенное небольшое количество сульфида натрия. Одновременно с тяжелыми металлами осаждается часть цинка, играющего роль носителя [28].

Примерами выделения следов элементов в виде других неорганических форм являются соосаждение Pb и Sr с сульфатом бария [27, 29], Ga, In и Tl с фосфатом кальция [30], выделение металлов I—III групп с кальцием в виде карбонатов [31] и выделение W, Nb и Ta с фосфорномолибдатом [32].

Кроме 8-оксихинолина [33—35], применяются и другие органические осадители. Танин и тионалид [36—38] применяют наиболее часто в смеси с 8-оксихинолином. В качестве элементов-носителей используют при этом алюминий, индий и кальций. Упомянутые реагенты дают концентраты, содержащие практически все металлы, кроме щелочных.

Примеси Ag, Cu, Bi, Sn, Ga и In выделяют из раствора кадмия, добавляя к раствору с pH 4 небольшое количество диэтилдитиокарбамата натрия. Носителем является кадмий, осаждающийся в количестве, соответствующем количеству добавленного диэтилдитиокарбамата натрия [39].

При выделении благородных металлов в элементном виде (купельационный метод) в качестве носителей используют Pb, Cu, Ni, Fe (см. отделение платиновых металлов, стр. 306). В методах цементации малые количества некоторых металлов (Cu, Bi, Sb) выделяют на более активных металлах, таких, как олово, железо, цинк.

Малые и следовые количества благородных малоактивных металлов, например Au, Ag, Hg, Cu, выделяют электролизом из кислого раствора на катодах — платиновых, золотых — с малой поверхностью (тонкая проволока, узкая полоска фольги) при высокой плотности тока.

Кроме указанных в табл. 9 обычных методов выделения элементов, известны специфические способы выделения многих элементов соосаждением. Например, палладий соосаждается с никелем в качестве носителя (и наоборот) с помощью диметилглиоксима [40]. Лантаниды и торий можно выделять в виде труднорастворимых оксалатов или фторидов, а молибден и вольфрам — в виде бензоиноксиматов. Как указано в табл. 9, следы серы выделяют в виде



В табл. 10 приведены важнейшие способы комплексообразования (маскирования) элементов. Для отдельных элементов указаны наиболее типичные или наиболее прочные комплексы. В таблице указаны также цианидные и аммиачные, а также цитратные и тартратные комплексы ряда металлов (тартратные комплексы, как правило, более прочны в щелочных средах, в то время как цитратные в кислых). Приведены также кислородные ( $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ) и гидроксильные (например,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ) комплексы.

При рассмотрении реакций образования соответствующих комплексов определенными элементами, как макрокомпонентами, так и примесями, возникает вопрос об их прочности, а также об относительной прочности одних комплексов по сравнению с другими.

Зная лишь численные характеристики прочности [46, 47], нельзя предсказать возможности маскирования ионов. Константы устойчивости комплексов имеют относительный характер, и их значения изменяются в зависимости от pH раствора и присутствия других веществ, способных к комплексообразованию (конкурирующие реакции). И если учитывать влияние этих факторов, то необходимо использовать условные константы неустойчивости (или устойчивости) комплексов [48].

На рис. 21 показана зависимость прочности комплекса цинка с этилендиаминтетрауксусной кислотой от pH раствора.

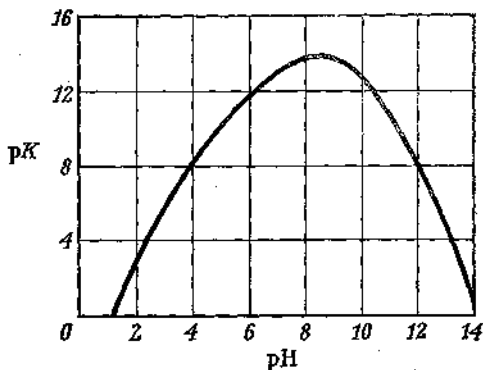


Рис. 21. Зависимость константы неустойчивости (pK) комплексоната цинка от pH среды.

Возможность предвидения условий образования и повышения константы устойчивости комплексов вытекает из знания общих закономерностей образования и изменения прочности отдельных комплексов. Шварценбах [49] сформулировал общую зависимость между положением элемента в периодической системе, т. е. строением его электронной оболочки, и способностью его образовывать комплексы с различного рода лигандами.

Приводим несколько примеров маскирования макрокомпонентов при выделении следов элементов соосаждением с носителем.

Для выделения макроколичеств металлов методом соосаждения при проведении анализа олова высокой чистоты его переводят в растворимый гидроксильный комплекс (станнат) [27].

При определении примесей в препаратах молибдена и вольфрама макрокомпоненты переводят в растворимые молибдаты и вольфраматы, добавляя избыток едкого натра [20]. Макроколичества алюминия удерживают в растворе в виде растворимого в щелочном растворе алюмината [25].

Определяя следы примесей в уране, в качестве маскирующего реагента можно применять карбонат натрия, который выделяет большинство следов элементов в осадок, уран при этом образует растворимый карбонатный комплекс.

Макроколичества ниобия, тантала и вольфрама удерживают в кислом растворе, добавляя лимонную или винную кислоту [23, 24]. Примеси тяжелых металлов (Bi, Pb, Sn, Cd, Sb, As) соосаждаются в виде сульфидов с медью в качестве носителя.

При выделении в виде гидроокисей примесей, содержащихся в серебре, его удерживают в растворе в виде аммиачного комплекса [18].

Макроколичества никеля, цинка и марганца удерживают в щелочном растворе в виде цианидных комплексов, а примеси кальция и магния выделяют соосаждением с фосфатом лантана [50].



Применение ртутного катода [53], который характеризуется высоким перенапряжением для водорода, позволяет выделять из кислого раствора большинство металлов, указанных в табл. 11. После проведения электролиза с ртутным катодом в растворе остаются Al, Ti, Zr, V, Nb, U, Th, редкоземельные элементы, Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Электролиз с ртутным катодом часто применяют в анализе стали для отделения Fe, Ni, Cr, Mo, Mn при определении некоторых примесей (например, Al, V, Ti)

Металлы группы платины, Au, Ag, Hg, а также Se и Te можно выделить из кислого раствора в элементном виде с помощью восстановления химическими реагентами, такими, как цинк, гидроксилламин, гидразин, муравьиная кислота. Для определения следов элементов в ртути высокой чистоты Мейер [54] рекомендует растворять пробу (100 г) в азотной кислоте и полученный раствор нагревать с муравьиной кислотой. При этом первой восстанавливается азотная кислота, затем ртуть, выделяющаяся в виде отдельной жидкой фазы. Все примеси остаются в водном растворе.

Считают, что при определении микрокомпонентов выделение из раствора макрокомпонентов в виде труднорастворимых соединений недопустимо из-за потерь примесей вследствие адсорбции, однако данные большого числа работ говорят, что если осаждение проводится из кислого раствора, то примеси не адсорбируются осадком.

Карабаш и сотр. [55], определяя спектральным методом примеси в свинце, выделяют основной компонент из раствора в азотной кислоте осаждением в виде сульфата свинца. С помощью радиоизотопов они показали, что ни один из 24 изученных элементов-примесей не соосаждается с  $PbSO_4$ . Большие количества свинца можно также отделять в виде  $PbCl_2$  из растворов в азотной кислоте без заметных потерь примесей [56].

При определении примесей в висмуте его выделяют из раствора в азотной кислоте в виде труднорастворимого иодида [57] или основного нитрата [58].

Большие количества молибдена выделяют из солянокислого раствора осаждением  $\alpha$ -бензоиноксимом [59], а макроколичества циркония осаждают миндальной кислотой из 2,5 М раствора соляной кислоты [60, 61]. В этих методах вместо фильтрования или центрифугирования применяют флотацию осадка с помощью хлороформа или изоамилового спирта.

Гебаур [62], выделяя макроколичества вольфрама в виде вольфрамовой кислоты из 6 н. раствора соляной кислоты, показал, что соосаждение As, Sb, Cr, Ga, In, Fe и Mn при этом незначительно.

При определении примесей Cu, Zn, Cd, Ni и Co в серебре основной компонент выделяют осаждением в виде  $AgCl$  из разбавленной азотной кислоты [18, 62а]. Определяемые элементы при этом также не захватываются осадком.

При определении примесей в хлоридах натрия и калия можно выделить основную их часть из раствора, пропуская газообразный хлористый водород.

Приведенные примеры «чистого» выделения макрокомпонентов позволяют сделать вывод, что и другие элементы, образующие в кислых растворах труднорастворимые соединения, можно также выделять осаждением в макроколичествах.

### ЭКСТРАКЦИЯ

В основу метода экстракционного разделения положена различная растворимость элементов и их соединений в двух несмешивающихся жидких средах. Исходный раствор чаще всего бывает водным; в качестве второй фазы используют несмешивающиеся с водой органические растворители [63]. В табл. 12 приведены органические растворители, наиболее часто используемые в фотометрическом анализе.

Эффективность экстракции, или степень перехода элемента из водной фазы в органическую, оценивается коэффициентом распределения  $E$ , пред-

Таблица 12

## Физические свойства важнейших органических растворителей

Растворитель	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура кипения, °С	Диэлектрическая проницаемость	Растворимость в воде, %
Амиллацетат	0,875	149	4,8	0,2
n-Амплый спирт	0,814	138,1	13,8	2,2
Ацетон	0,891	56,5	20,7	Не ограничена
Бензол	0,894	80,1	2,3	0,18
Бутилацетат	0,881	126,5	5,0	0,5
n-Бутиловый спирт	0,813	117,7	17,1	7,9
Бутоксизтанол (бутилцеллозоль)	0,903	170,6	—	В соотношении 1:1
Гексан	0,660	69,0	1,9	0,02
Диоксан	1,034	101,3	2,2	Не ограничена
o-Дихлорбензол	1,300	180,5	9,9	0,01
2,2'-Дихлордизетиловый эфир	1,222	178	23,0	1
Дихлорметан	1,336	40,1	9,1	2
Дихлорэтан	1,257	83,6	10,4	0,9
Дизопропиловый эфир	0,728	67,5	3,9	0,7
Диэтиловый эфир	0,719	34,5	4,3	7,4
o-Ксилол	0,875	144	2,6	0,01
Метилизобутилкетон (гексон)	0,801	115,8	13,1	2
Метиловый спирт	0,796	64,7	32,6	Не ограничена
Метилэтилкетон	0,805	79,6	18,5	35
Пиридин	0,988	115,3	12,3	Не ограничена
Тетрахлорэтилен	1,631	121,2	2,3	0,02
Толуол	0,866	110,8	2,4	0,05
Три-(n-бутил)фосфат (ТБФ)	0,973	177	8,0	0,6
Трихлорэтилен	1,456	87	3,4	0,1
Хлороформ	1,498	61,3	4,8	1
Циклогексан	0,783	80,7	2,0	0,01
Циклогексанон	0,951	156,7	18,3	5
Четыреххлористый углерод	1,595	76,5	2,2	0,08
Этилацетат	0,901	77,2	6,0	8,6
Этиловый спирт	0,789	78,3	24,3	Не ограничена

ставляющим собой отношение концентраций данного элемента в обеих фазах в условиях равновесия. Состояние, в котором элемент находится в обеих фазах, при этом не учитывается

$$E = [X_o]/[X_v].$$

Коэффициент распределения  $E$  компонента  $X$  равен 100, если после встряхивания обеих фаз концентрация компонента  $X$  в органической фазе в 100 раз больше, чем в водной.

Зависимость экстракции (коэффициента распределения  $E$ ) от pH водного раствора часто представляют графически в системе координат  $\lg E$  (ордината) — pH (абсцисса).

Для оценки экстракции пользуются также понятием процента экстракции (%Э):

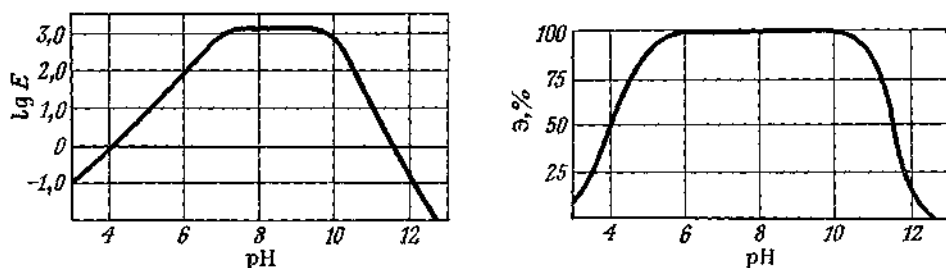
$$\%Э = 100E/(E + V_v/V_o),$$

где  $E$  — коэффициент распределения,  $V_v$  и  $V_o$  — объемы водной и органической фаз.

Если коэффициент распределения  $E = 10$  и объемы обеих фаз одинаковы ( $V_v/V_o = 1$ ), то процент экстракции равен примерно 91.

На рис. 22 представлена зависимость экстракции хлороформом 8-окси-хинолината алюминия от кислотности водного раствора в двух системах координат:  $\lg E$  — pH и %Э — pH.

Если коэффициент распределения какого-либо элемента в данных условиях большой, например 500, то достаточно одной экстракции (т. е. встряхивания водного раствора только с одной порцией органического растворителя).



Р и с. 22. Зависимость экстракции 8-оксихинолината алюминия хлороформом от pH водной фазы.

Резэкстракцией называют процесс, в результате которого элемент переводят из экстракта обратно в водную фазу, что обычно связано с разложением комплекса этого элемента в органической фазе. Продолжительность встряхивания фаз в делительной воронке при экстракции или резэкстракции зависит от скорости достижения равновесного состояния. В некоторых случаях достаточно нескольких секунд, в других — 1 — 5 мин. Если необходима продолжительность встряхивания превышает 2 мин, рекомендуется пользоваться механическими трясучками.

Экстракцию используют как для выделения и разделения микрокомпонентов, так и для отделения макрокомпонентов.

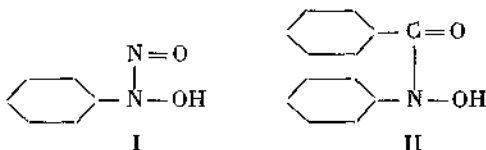
По сравнению с методами осаждения экстракционные методы позволяют быстрее провести выделение и обеспечивают более полное разделение. В связи с малой поверхностью раздела фаз при экстракции явления, подобные адсорбции примесей при осаждении, не наблюдаются \*. Обнаруженные Алимариным и сотр. [64] случаи соэкстракции не имеют общего значения для экстракционных процессов разделения. Благодаря постоянным значениям коэффициентов распределения большие (например, граммовые) и очень малые (доли микрограмма) количества экстрагируются одинаково, что очень важно при отделении и разделении микроэлементов.

Бок и Монерян [64а] показали, что коэффициенты распределения в некоторых системах значительно снижаются при переходе к очень малым концентрациям элементов ( $10^{-1}$ — $10^{-4}$  мг/мл).

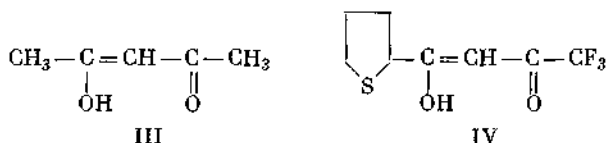
\* В настоящее время обнаружено много фактов соэкстракции и подавления экстракции одного элемента другим, т. е. фактов взаимного влияния элементов при экстракции. Особенно большое значение имеет взаимное влияние при экстракции комплексных металлоалогенидных кислот, поскольку оно не результат случайного сочетания обстоятельств, а закономерное и широко распространенное явление. Использование подавления экстракции микроэлементов экстрагирующимся макроэлементом позволяет существенно увеличить избирательность экстракционного разделения. Имеется теория, позволяющая объяснить установленные факты взаимного влияния элементов и заранее предсказывать их. См. Золотов Ю. А., Голованов В. И., ЖАХ, 25, № 4, 610 (1970).— Прим. ред.



При классификации экстракционных систем с точки зрения механизма процесса экстракции следует выделить внутрикомплексные соединения (нейтральные хелаты) с бифункциональными органическими реагентами [65—68а], например дитизоном (стр. 37), 8-оксихинолином (стр. 54), диэтилдитиокарбаматом натрия (стр. 52), купфером (нитрозофенилгидроксиламин, I) [69, 70], N-бензоилфенилгидроксиламин (БФГА, II) [71—73]



и β-дикетонами — ацетилацетоном (III), теноилтрифторацетоном (ТТА, IV)



дибензоилметаном и фурилтрифторацетоном [74—77].

Экстракция внутрикомплексных соединений (наиболее часто хлороформом или четыреххлористым углеродом) применяется в основном для выделения и разделения малых и следовых количеств металлов. Вследствие относительно малой растворимости большинства внутрикомплексных соединений в органических растворителях их, как правило, не применяют для экстракции макрокомпонентов. Исключение представляют купферонаты и ацетилацетонаты.

Другую важную группу, часто используемую для экстракционных разделений, составляют оксониевые соединения с неорганическими лигандами. Здесь имеются в виду главным образом галогенидные комплексы металлов, экстрагирующиеся кислородсодержащими органическими растворителями — эфирами, кетонами, высшими спиртами, сложными эфирами. В данном случае экстрагируются ионные пары (ассоциаты), состоящие из электроотрицательного металлгалогенидного аниона, например  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{AuBr}_4^-$ , и электроположительного иона водорода, сольватированного молекулами растворителя [78]. Растворимость этих соединений в органических растворителях достаточно велика, и поэтому их часто используют для отделения макрокомпонентов.

Лучше других исследованы и наиболее широко применяются хлоридные системы. В качестве экстрагентов наиболее часто используют диэтиловый эфир, гексон (метилизобутилкетон) и трибутилфосфат [63, 79, 80]. Подробно исследованы также экстракционные свойства металлов в среде бромистоводородной [81—83], иодистоводородной [63], фтористоводородной [84], роданистоводородной (стр. 58) и азотной кислот.

Большое значение в экстракционных разделениях имеют ионные пары, образуемые электроотрицательными галогенидными, нитратными и сульфатными комплексами металлов с органическими основаниями [85—89]. В качестве последних применяют первичные, вторичные, третичные и четвертичные амины, диантипирилметан и другие соединения этого типа [90—92]. Ионные пары экстрагируются неполярными органическими растворителями, такими, как  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Имеются нейтральные галогенидные комплексы металлов чисто ковалентного характера (например,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{HgBr}_2$ ) [63, 93], которые можно экстрагировать растворителями с низкими значениями диэлектрической проницаемости (например,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ ). Экстрагирование



Дитиокарбаматы применяют для выделения следов тяжелых металлов из зола биологических материалов [101], силикатных минералов [102], фосфида галлия [103], хромовой кислоты [21] и хрома [104].

Иногда методом экстракции отделяют следы металлов, используя последовательно различные реагенты и ступенчато изменяя pH анализируемого раствора. Кох [105] применил дитизон и пирролидиндитиокарбамат при определении микроэлементов в алюминии и его сплавах, а также в цирконии и его соединениях. 8-Оксихинолин и диэтилдитиокарбамат применяют при анализе щелочных металлов [106], 8-оксихинолин и дитизон — при анализе геологических материалов [107], 8-оксихинолин и купферон — при анализе едких щелочей [108], наконец, купферон и пирролидиндитиокарбамат — при анализе почв [109]. Поль [110] в анализе вод, растительных материалов и минералов получал концентраты примесей, применяя последовательно диэтилдитиокарбамат натрия, 8-оксихинолин и дитизон.

Для выделения и разделения ряда элементов имеются селективные и даже специфические экстракционные системы, например никель с диметилглиоксимом, кобальт с 1-нитрозонафтолом-2, рений в виде перрената тетрафениларсония.

Работа Брукса [107] по выделению хлоридных комплексов Mo, In, Re, Ga, Fe, Ti, Au, Sb и Sn из геологических материалов представляет пример применения галогенидных комплексов для экстракционного выделения малых количеств металлов.

Часто перед экстракционным отделением примесей необходимо перевести основной компонент пробы в прочный комплекс, чтобы удержать его в растворе и предотвратить его экстракцию вместе с выделяемыми примесями.

В табл. 10 указаны наиболее типичные для отдельных элементов маскирующие (комплексообразующие) реагенты. Так, для маскирования железа(III) и алюминия используют сульфосалициловую кислоту [98, 102].

Метод экстракции пригоден и для разделения элементов, входящих в состав концентратов следов, получаемых путем соосаждения, экстракции и другими способами. В качестве примера можно привести экстракционное разделение четырех близких по химическим свойствам металлов — Zn, Cd, Co и Ni, образующих дитизонаты [111], а также неметаллов — As, P и Si, образующих гетерополикислоты [112]. Представленная далее (см. рис. 23) схема полного разделения концентрата, состоящего из 18 металлов (микроколичества), основана на применении методов экстракции и соосаждения с носителями.

### Отделение макрокомпонентов

Возможности экстракционного отделения макроэлементов представлены в табл. 14.

Наиболее многочисленную группу в данном случае составляют галогенидные комплексы, а именно фторидные (Ta, Nb, Sn), хлоридные (в основном Fe(III), Sb, As, Ga, Ge, Nb, Mo, Ti), бромидные (главным образом Au, In, Ti, Ga), иодидные (Bi, Sb, Hg, Sn, Cd, Pb, Au), роданидные (Be, Zn, Co, Sc, Fe, Ti, Mo, U).

Экстракционное отделение железа(III) часто предшествует выделению и разделению микрокомпонентов. Вопросам экстракции железа из солянокислых растворов посвящено много работ Шпеккера и сотр. [109, 113, 113a] и других авторов [114—116].

Диизопропиловый эфир, гексон и трибутилфосфат экстрагируют хлоридный комплекс железа(III) из 6—7 н. HCl с более высокими коэффициентами распределения, чем часто применяемый диэтиловый эфир. Увеличение коэффициента распределения при экстракции диэтиловым эфиром с повышением концентрации железа в исходной водной фазе объясняется полиме-

Таблица 14

### Экстракционное отделение главных компонентов пробы от следов примесей

[illegible]

Принятые обозначения. Экстракция: а — соединений с галогенами; б — нитратных соединений; в — элементов; г — соединений с кислородом; д — соединений с купфером; е — соединений с ацетилацетоном.

ризацией комплекса железа в органической фазе. Из 6—7 н. растворов  $\text{LiCl}$  или  $\text{MgCl}_2$  железо экстрагируется примерно так же, как и из растворов соляной кислоты [109, 113].

В качестве примеров экстракционного отделения макрокомпонента в виде хлоридного комплекса в анализе различных материалов высокой чистоты можно привести: экстракционное отделение молибдена диэтиловым эфиром из 6 н. HCl [59], экстракцию сурьмы(V) из солянокислых растворов бутилацетатом [117] или 2,2'-дихлорэтиловым эфиром [118], экстракцию макроколичеств таллия из 6—7 н. HCl диизопропиловым [119] и 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром [118], а также бутилацетатом [120], экстракционное отделение галлия 2,2'-дихлордиэтиловым эфиром [118], экстракцию золота из 2 н. HCl диэтиловым эфиром [121], ванадия из 6 н. HCl трибутилфосфатом [122] и ниобия из 11 н. HCl этилацетатом [122].

Фторидные комплексы используются, например, для отделения тантала из 0,4 н. HF и 2,5 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> циклогексаном [122, 123].

В виде бромидных комплексов из 5 н. НВг диэтиловым [103] или диизопропиловым эфиром отделяют индий [124], а из 3 н. НВг также диизопропиловым эфиром отделяют золото [125].

Якверт [126, 127] для отделения макроколичеств ртути, висмута и кадмия предложил метод фракционной экстракции их в виде иодидов. Ртуть, висмут и кадмий количественно экстрагируются из водной фазы циклогексаном или трибутилфосфатом, если в водную фазу добавить столько иодистоводородной кислоты, чтобы могли образоваться комплексы  $\text{HgI}_2$  и  $\text{HgI}_3^-$ ,  $\text{BiI}_3$  и  $\text{BiI}_4^-$ ,  $\text{CdI}_2$  и  $\text{CdI}_3^-$ . Из водного раствора экстрагируются комплексы обоих типов, а также избыток реагента (HI).

Отделение макроколичеств металлов с помощью органических реагентов возможно только при условии, что эти реагенты, например купферон и ацетилацетон, образуют внутрикомплексные соединения, растворимые в неполярных органических растворителях. Так, Дональдсон и Инман [128], анализируя ниобий, тантал, молибден и вольфрам на содержание в них примеси мар-

ганца, отделяют основной компонент экстракцией его хлороформом в виде купфероната. Назаренко и сотр. [129] подобным же образом отделяют макроколичества титана.

Только немногие элементы можно отделять экстракцией в макроколичествах в виде нитратов (U, Th,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , Y) и окислов (Os, Ru). Слюсарева, Кондратьева и Пейзулаев [130] при спектральном анализе иттрия экстрагируют главный компонент трибутилфосфатом из 13 н. азотной кислоты.

Известны также экстракционные методы, специфические для некоторых элементов. Например, бериллий можно экстрагировать хлороформом в виде ацетатного комплекса [131], ниобий экстрагируется из 20 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  раствором трибутилфосфата в бензоле в виде сульфатного комплекса [132], хром(VI) можно экстрагировать эфирами в виде перекисного соединения.

## МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РАЗЛИЧНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ ВЕЩЕСТВ

В основу рассматриваемой группы методов положено различие в упругости пара отдельных элементов и их соединений. Химическое соединение является летучим, если ковалентные связи в нем преобладают над электровалентными. Наличие ковалентных связей в химических соединениях способствует также их растворимости в неполярных растворителях, таких, как четыреххлористый углерод или бензол. По этой причине между летучими соединениями и соединениями, растворяющимися в растворителях указанного типа, наблюдается определенное сходство. В качестве примера можно указать на  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{OsO}_4$  и, наконец, на всю группу внутрикомплексных соединений, летучесть которых в последнее время часто используется для разделения элементов.

### Выделение и разделение следов

В отличие от методов и осаждения и экстракции методы, основанные на летучести веществ, используются не для концентрирования следов и выделения отдельных групп элементов-примесей (получение концентрата следов), а чаще для выделения из анализируемого материала отдельных микрокомпонентов для последующего их определения. Соответствующие элементы и соединения, в виде которых эти элементы выделяют, представлены в табл. 15. Указанные методы относятся в основном к неметаллам и амфотерным элементам, обладающим высокой упругостью пара в элементном виде (Cl, Br, S) или в виде соединений с галогенами, водородом и кислородом. Существуют и другие летучие соединения, характерные для некоторых элементов. В качестве примера можно указать на выделение бора отгонкой в виде триметилбората и кремния — в виде  $\text{SiF}_4$ .

Гайлман [133] разработал метод концентрирования следов легколетучих металлов (Zn, Cd, Tl, In, Pb и др.) в трубках, нагреваемых до  $\sim 1000^\circ$  в струе водорода. Возогнаные металлы собираются в холодной части трубки.

Малые количества бериллия выделяют в виде фторида, смешивая анализируемую пробу с  $\text{CeF}_3$  и нагревая ( $1000^\circ$ ) в кварцевой трубке в струе влажного азота [133a].

Берг и Хартляг [134] использовали для разделения элементов летучесть их ацетилацетонатов. В интервале температур  $15-170^\circ$  они разделили на отдельные компоненты смесь, состоящую из 21 ацетилацетоната.

Для выделения следовых количеств элементов, в частности для отделения HF (стр. 434),  $\text{SiF}_4$  (стр. 217), HCN (стр. 410), используется метод микродиффузии.

Выделение микроколичеств всегда проводят в закрытой системе, при этом выделяющееся летучее соединение поглощается специально подобранным поглотителем; например, при определении серы в виде метиленового голу-





Согласно Фраткину и Шебунину [145], путем отгонки можно удалять элементы в виде летучих фторидов, образующихся при действии на нагретую в трубке до 140—400° окислы газообразным фтористым водородом. В этих условиях образуются следующие летучие фториды:  $\text{AsF}_5$  (т. кип.  $-53^\circ$ ),  $\text{GeF}_4$  ( $-35^\circ$ ),  $\text{TeF}_6$  ( $-35^\circ$ ),  $\text{SeF}_6$  ( $-34^\circ$ ),  $\text{WF}_6$  ( $19^\circ$ ),  $\text{MoF}_6$  ( $35^\circ$ ),  $\text{VF}_5$  ( $148^\circ$ ),  $\text{NbF}_5$  ( $229^\circ$ ),  $\text{TaF}_5$  ( $230^\circ$ ),  $\text{TiF}_4$  ( $284^\circ$ ). Нелетучие фториды образуют Al, Fe, Mg, Mn.

В анализе титана [129, 146] и циркония [61] на следы примесей отгоняют летучие  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{ZrCl}_4$ , образующиеся при действии хлора на нагретые в трубке пробы.

При температуре выше 300° селен улетучивается в виде окисла  $\text{SeO}_2$  [147]. Бор при нагревании в трубке до 600° в струе водяного пара окисляется и улетучивается в виде  $\text{B}_2\text{O}_3$  [148]. Чтобы отделить основной компонент при определении следов примесей в никеле, Шварц [149] предложил переводить его в летучий карбонил  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , пропуская окись углерода над измельченной пробой в автоклаве при давлении 150 ат.

Нагревая металлический алюминий с бромистым этилом, Ниб [150] переводил металл в металлоорганическое соединение — бромид этилалюминия, который представляет собой жидкость, кипящую при 130° (под уменьшенным давлением). Примеси Fe, Cu, Co, Ag, Pb, Mn, Cr и Ni при этом количественно остаются в реакционном сосуде.

Минерализация органических проб [151—153], предшествующая определению неорганических примесей, также позволяет отделить основные компоненты за счет образования летучих соединений, главным образом  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Во время минерализации органических веществ сухим путем минеральный остаток может быть настолько мал и легок, что возможны потери вследствие образования «летучих» аэрозолей. Поэтому, чтобы предупредить образование аэрозолей, в пробу вводят минеральный носитель, например увлажняют раствором  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Носитель не должен быть летучим или низкотемпературным. Во время минерализации сухим путем температура не должна превышать 400—500°, иначе становится возможной потеря легколетучих элементов [154, 154a]. Так, при 400° полностью улетучивается As и Hg и частично Ag, Au, Fe, Sb, Zn, Pb и др.

При мокрой минерализации кислотами происходит потеря ртути. Ртуть улетучивается также во время нагревания с серной кислотой до выделения белого дыма  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Смит и Дил [155, 156] дают ряд вариантов минерализации органических проб мокрым путем с применением хлорной кислоты в качестве основного окисляющего агента. Для минерализации трудно окисляющихся веществ (например, нейлона, полиэтилена) Тоубинджер и Уилсон [157] и другие авторы [157, 157b] рекомендуют 50%-ный раствор перекиси водорода.

На рис. 23 представлена схема полного разделения методами экстракции и осаждения микрограммовых количеств 18 металлов: Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Tl, Zn [158]. Эту схему можно применить прежде всего при анализе материалов высокой чистоты, где основной компонент можно удалить отгонкой, а также при разделении концентрата следов, полученного любым методом. Схема была проверена авторами при определении микропримесей в азотной (навеска 250 г) и фтористоводородной (100 г) кислотах высокой чистоты, в которых содержание каждого из упомянутых выше металлов не превышало  $10^{-5}\%$ .

Ниже кратко изложена методика анализа, разработанного в соответствии с этой схемой. Из раствора концентрата следов в  $\sim 2$  н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяют Ag и Hg экстракцией в виде дитизонатов, после чего их разделяют путем реэкстракции Ag разбавленной соляной кислотой. Оба элемента определяют фотометрическим методом с применением дитизона. Затем на менее кислой среде (pH  $\sim 1$ ) выделяют и определяют с помощью дитизона



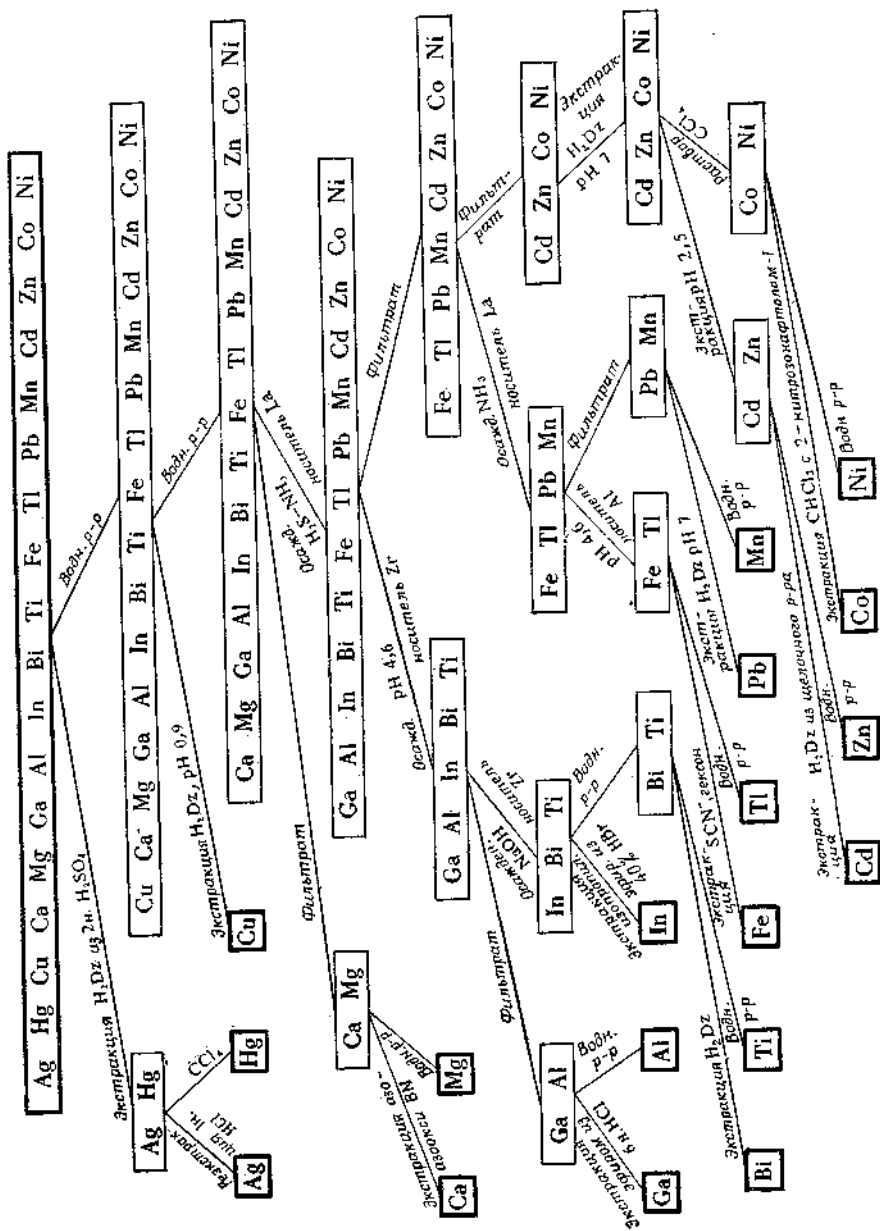


Рис. 23. Схема разделения следов 18 металлов.

медь. Кальций и магний отделяют от большинства металлов соосаждением последних с лантаном в виде сульфидов или гидроокисей. Кальций отделяют от магния экстракцией с применением в качестве реагента азо-азокси БН и определяют с помощью глиоксаль-бис-(2-оксанила). Магний определяют реагентом эриохром черным Т.

Из раствора главной группы металлов соосаждением с цирконием выделяют (рН 4,6) Ga, Al, In, Bi и Ti. Железо и таллий, предварительно восстановленные до Fe(II) и Ti(I), остаются в фильтрате. Используя амфотерные свойства Ga и Al (растворимые гидроокиси в избытке NaOH), их отделяют от In, Bi и Ti. Галлий отделяют от индия экстракцией диэтиловым эфиром в виде хлоридного комплекса (из 6 н. HCl). Галлий определяют с помощью роданида В, а алюминий — с помощью эриохромцианина R. Индий отделяют от Bi и Ti экстракцией диизопропиловым эфиром в виде бромидного комплекса и определяют с помощью 2-пиридилазорезорцина. Висмут отделяют от титана и определяют дитизоном. Титан определяют роданидным методом.

При избытке аммиака, используя лантан в качестве носителя, Fe(III), Ti(III), Pb и Mn отделяют в виде гидроокисей от Cd, Zn, Co и Ni, образующих растворимые амминокомплексы. Из раствора выделенных гидроокисей при рН 4,6 осаждают гидроокиси Fe и Ti (совместно с алюминием в качестве носителя). Железо отделяют от таллия экстракцией и определяют роданидным методом, а оставшийся таллий определяют дитизоном. Отделяют свинец от марганца и определяют с помощью дитизона. Содержание марганца находят с помощью формальдоксима.

Cd, Zn, Co и Ni переводят в дитизонаты (в  $\text{CCl}_4$ ) и отделяют Cd и Zn реэкстракцией разбавленной соляной кислотой. Из щелочной среды экстрагируют Cd и определяют его с помощью дитизона, а в оставшемся водном растворе также с помощью дитизона определяют цинк. Кобальт экстрагируют, отделяя от никеля, и определяют в виде 2-нитрозофталата-1. Оставшийся в водном растворе никель определяют  $\alpha$ -фурилдиоксимом.

Указанные выше фотометрические методы более подробно описаны во второй части книги в разделах, посвященных отдельным элементам.

Полное разделение элементов перед их фотометрическим определением позволяет определить целый ряд элементов в одной навеске. Каждый элемент определяют, используя все его количество, содержащееся в навеске, что выгодно при определении микроколичеств. При применении описанной выше методики наиболее экономно расходуется анализируемый материал, который при высокой степени чистоты является, как правило, очень дорогостоящим.

Представленную схему разделения следов элементов можно применять и в тех случаях, когда не требуется определения всех предусмотренных ею элементов. Соответствующие части методики при этом опускают.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

Органические ионообменники (иониты) применяют для разделения ионов элементов и отделения макрокомпонентов от микрокомпонентов (примесей, следов) или микрокомпонентов от макрокомпонентов, используя для этого различия в их знаках зарядов и в устойчивости образуемых ими комплексов и соответствующее различие в коэффициентах разделения [159—163].

В структуре ионообменных смол (высокомолекулярные полимеры) имеются реакционноспособные группы. Так, катионообменные смолы, или катиониты, содержат кислотные группы — сульфогруппу  $\text{R} - \text{SO}_3\text{H}$ , карбоксильную  $\text{R} - \text{COOH}$ , фенольную  $\text{R} - \text{OH}$  (где R — скелет смолы). Подвижный ион водорода кислотных групп в процессе ионного обмена обменивается на другие катионы. Катионит можно применять в водородной ( $\text{H}^+$ ),

натриевой ( $\text{Na}^+$ ) или какой-либо другой форме в зависимости от того, каким катионом насыщены его кислотные группы. Катиониты, имеющие сульфоновые группы, обладают сильно кислотными свойствами.

Анионообменные смолы, или аниониты, содержат в своей структуре реакционноспособные основные группы — первичные,  $\text{R} - \text{NH}_2$ , вторичные  $\text{R} - \text{NHR}$ , третичные  $\text{R} - \text{NR}_2$  и четвертичные амины  $\text{R} - \text{NR}_3^+$ .

Сильно основной характер анионитам придают четвертичные амины. Аниониты применяют в гидроксильной ( $\text{OH}^-$ ), хлоридной ( $\text{Cl}^-$ ) или какой-либо другой форме в зависимости от того, какими анионами насыщены его основные группы.

Кроме твердых ионообменников, применяются также жидкие иониты [164] и твердые хелатообразующие смолы [165]. Последние содержат группы, способные реагировать только с определенными металлами или группами металлов. Так, Бернард и Грасс [166] описали селективно реагирующую смолу, содержащую молекулы 8-оксихинолина, который и выступает в качестве хелатообразующей группировки.

Ионный обмен является обратимым процессом обмена ионов между ионитом и окружающим раствором; в результате обмена между ионитом и окружающим его раствором устанавливается равновесие. В методах разделения ионообменный процесс осуществляют колоночным методом. Схема ионообменной колонки со сливной капиллярной трубкой представлена на рис. 24. Смоченную смолу помещают в колонку (стеклянную, кварцевую или из органических полимерных материалов) и через колонку со смолой пропускают анализируемый раствор. В наиболее простом случае одни компоненты раствора задерживаются на колонке, другие переходят в элюат (фильтрат). Если же ионитом задерживаются все компоненты, то в колонку последовательно вводят специально подобранные элюенты (элюирующие, вымывающие растворы).

Рис. 24. Колонка с ионообменником.

и последовательно вымывают отдельные компоненты, осуществляя таким образом разделение.

Высоту колонки (слоя смолы) подбирают так, чтобы она соответствовала количеству ионов, которые должны быть задержаны на колонке. Больших слоев ионитов избегают, если поглощению подлежат количества элементов порядка микрограммов или миллиграммов. В таких случаях достаточной является колонка диаметром 3—6 мм и высотой в несколько сантиметров. Размеры зерен (выражают их в миллиметрах или в меш; например, 30 меш = 0,5 мм, 100 меш = 0,14 мм) подбирают соответственно высоте колонки. В маленьких колонках используют более тонко измельченные иониты.

Ионообменная способность колонки зависит от количества содержащейся в ней смолы и от общей обменной емкости смолы, которую выражают количеством миллиграмм-эквивалентов элемента, поглощаемых единицей веса смолы. Расчет ведут обычно на 1 г сухой или мокрой смолы. В зависимости от ионита его общая ионообменная емкость находится в пределах 2—10 мг-экв или 50—250 мг иона металла (считая на двузарядный ион металла с атомным весом 50) на 1 г сухой смолы. Большое практическое значение имеет не общая емкость смолы, а рабочая емкость колонки (емкость «до проскока»), которая меньше общей емкости и зависит от формы колонки, скорости элюирования и других условий.

Подробный обзор выпускаемых ионообменников и их свойств приведен в статье Мархола [167], а также в монографиях Самуэльсона [159] и Тремийона [160].

Объемный коэффициент распределения  $D_v$  для данного элемента представляет собой отношение концентрации элемента в слое смолы к его концентрации в окружающем растворе в состоянии равновесия:

$$D_v = [A_R]/[A_w].$$

Способность к удержанию данного элемента каким-либо понитом из раствора определенного комплексообразующего реагента представляют графически в системе координат  $\lg D_v$  — концентрация комплексообразующего реагента в растворе.

На рис. 25 приведен примерный ход адсорбции цинка сильно основным анионитом из раствора соляной кислоты.

Благодаря различиям в ходе кривых распределения для разных ионов из одних и тех же растворов оказывается возможным разделение элементов с очень близкими химическими свойствами (например, редкоземельных элементов).

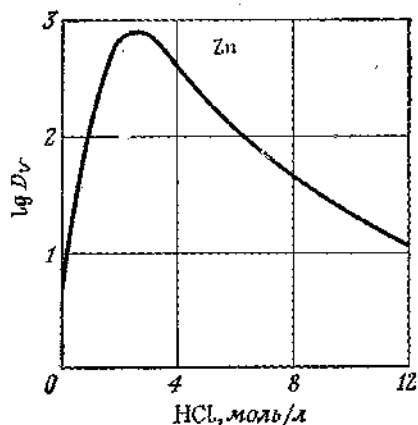


Рис. 25. Коэффициенты распределения  $D_v$  цинка в соляной кислоте на сильно основном анионите дауэкс-1.

### Применение катионитов

В методах разделения элементов наиболее часто применяют сильно кислотные катиониты — дауэкс-50, амберлит IR-120, КУ-2 и другие. Конкретные примеры их применения содержатся в большинстве разделов этой книги, посвященных отдельным элементам.

Наиболее подробно исследовано поведение элементов на катионитах в растворах галогеноводородных кислот.

Стрелов [168] и другие авторы [169, 170] приводят кривые распределения (подобно приведенной на рис. 25) всех элементов на сильно кислотном катионите в среде соляной кислоты. Из растворов с концентрацией в пределах 0,1—0,5 н. HCl катионитом поглощаются все металлы, кроме платиновых, а также Au, Ag, As и Se.

Подробно изучено также поведение элементов на катионитах в среде плавиковой кислоты [171—173]. Из металлов, сорбированных катионитом, 0,1 н. раствором HF вымываются Al, Cd, Mo, Nb, Sc, Sn, Ta, Ti, U, W и Zr. Кроме перечисленных металлов, 1 н. HF вымывает также As, Ba, Cr, Fe, Ga, Hg, Mn, Sb, V и Zn [171]. Из раствора стали в разбавленной плавиковой кислоте катионитом дауэкс-50 поглощаются Ag, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb и Zn, которые вымываются 4 н. раствором азотной кислоты [173].

Нельсон и Михельсон [174] опубликовали подробный обзор о поведении металлов на катионитах в среде 0,1—12 н. HBr. Согласно полученным ими данным, на колонке независимо от концентрации HBr не сорбируются платиновые металлы, Hg, Pb, Bi, Sb(III), As, Se, Te.

Исследованы также возможности разделения элементов на катионитах из растворов хлорной [170], роданистоводородной [175] и сульфосалициловой кислот [176]. Из металлов, сорбированных катионитом, раствор сульфосалициловой кислоты с pH 6—7 количественно вымывает Al, Fe(III) и Ti, а также частично Th и Cu. Двухвалентные и редкоземельные металлы остаются на колонке.

Добавление к водным растворам органических растворителей, смешивающихся с водой, открывает дополнительные возможности разделения металлов. Примерами таких систем могут служить: ацетон — вода — HCl [177—179], тетрагидрофуран — вода — HCl [179, 180], растворы роданидов с добавками метанола, этанола или ацетона [181].

Интересное применение катионита приводят Тера, Рух и Моррисон [182] в связи с определением следов примесей в хлоридах натрия, калия, бария и стронция. Катионит сорбирует из растворов солей металлы, содержащиеся и в макро- и в микроколичествах. При пропускании через колонку концентрированной HCl на катионите осаждаются хлориды NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub> и SrCl<sub>2</sub>, в то время как металлы, содержащиеся в микроколичествах, вымываются.

### Применение анионитов

Для разделения элементов применяют главным образом сильно основные аниониты, такие, как дауэкс-1, амберлит IRA-400.

Многочисленные примеры применения анионитов для разделения элементов приводятся во второй части книги, а также в монографиях и обзорах по ионному обмену [159—162].

Из довольно концентрированных растворов соляной кислоты (4—6 н.) на сильно основных анионитах сорбируются Au, Bi, Cd, Fe(III), Ga, Hg, Mo, Re, Sb, Sn, Tl(III), U(VI), W, Zn и платиновые металлы [159, 183]. В качестве примера концентрирования следов металлов на анионитах можно привести поглощение Au, Bi и Tl анионитом амберлит IRA-400 из морской воды, подкисленной соляной кислотой до концентрации 0,1 г-экв/л [184].

Некоторые авторы [172, 185, 186] приводят подробные данные с кривыми распределения элементов на сильно основных анионитах в растворах плавиковой кислоты. Из растворов с различной концентрацией HF на колонках сорбируются Al, As, B, Be, Bi, Fe, Hf, Mo, Nb, Re, Sc, Sb, Sn, Ta, Te, Ti, U, W и Zr. При анализе жаропрочных сплавов Уилкинс [187] сорбировал на анионите из 2,5%-ного раствора плавиковой кислоты Ti, W, Mo, Nb и Ta, при этом в фильтрате оставались Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Al, Cu. И затем последовательно вымывал из колонки титан (8 н. HCl), вольфрам (10% HF + 60% HCl), молибден (25% HF + 25% HCl), ниобий (14% NH<sub>4</sub>Cl + 4% HF) и тантал (14% NH<sub>4</sub>Cl + 4% NH<sub>4</sub>F).

Ичикава и сотр. [188], а также Фарис и Буханан [189] установили коэффициенты распределения металлов на сильно основных анионитах в среде азотной кислоты. На колонке с анионитом поглощаются Re, Tc, Au, Bi, Th, Hg, U, Pa, Np, Pu и платиновые металлы.

Питстик, Свит и Мори [190] установили, что из растворов винной кислоты на анионите поглощаются Mn, Co, Zn, Cu и Fe, после чего их можно последовательно вымыть из колонки. На анионитах проводят также разделение металлов в виде роданидных [175], сульфатных [191—193], а также этилендиаминтетраацетатных комплексов (см. «Разделение редкоземельных элементов», стр. 312).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Specker H., Hartkamp H., *Angew. Chem.*, **67**, 173 (1955).
2. Thiers R. E., «Separation, Concentration and Contamination», in Yoe-Koch «Trace Analysis», New York, 1957.
3. West T. S., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 405 (1961).
4. De A. K., *Separation of Heavy Metals*, Oxford, 1961.
5. Minczewski J., *Pure Appl. Chem.*, **10**, 567 (1965); *Chim. analyt.*, **47**, 401 (1965); «Preconcentration in Trace Analysis» in Meinke W. W., Scribner B. F. (Eds) «Trace Characterisation». Washington, 1967.
6. Marczenko Z., *Zeszyty Nauk. Politechniki Warsz.*, *Chemia* N. 3, 1965; *Chem. anal.*, **11**, 347 (1966).
7. Колътгоф И. М., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, **9**, 98 (1958).

8. Walton A. G., Anal. Chim. Acta, 29, 434 (1963).
9. Мелухов И. В., Меркулова М. С., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 244 (1965).
10. Руднев Н. А., Малофеева Г. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 224 (1965).
11. Marczenko Z., Chim. analyt., 46, 286 (1964).
12. Чуйко В. Т., ЖНХ, 2, 685, 2264 (1957).
13. Чуйко В. Т., Изв. высш. учебн. завед., химия и хим. технол., 3, 1017 (1960); 5, 698 (1962).
14. Чуйко В. Т., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 236 (1965).
15. Руднев Н. А., Малофеева Г. И., ЖАХ, 19, 151, 785 (1964); Talanta, 11, 531 (1964).
16. Лаверушина А. К., ЖАХ, 10, 203 (1955); 12, 41 (1957).
17. Морачевский Ю. В., Новиков А. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 9, 121 (1958).
18. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 9, 87 (1964).
19. Чуйко В. Т., Дорошкова В. Я., ЖАХ, 11, 555 (1966).
20. Püschel R., Lassner E., Mikrochim. Acta, 1965, 751.
21. Шафран И. Г., Певцов Г. К., Взорова И. Ф., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 347 (1960).
22. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 9, 321 (1964).
23. Рябчиков Д. И., Вайнштейн Э. Е., Борисова Л. В., Волинец М. П., Королев В. В., Куценко Ю. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 82 (1960).
24. Филимонов Л. Н., Макулов Н. А., Захарова З. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 227 (1960).
25. Pohl F. A., Angew. Chem., 66, 603 (1954); Z. anal. Chem., 142, 19 (1954).
26. Бабко А. К., Марченко П. В., Зав. лаб., 23, 1278 (1957).
27. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
28. Касюра К., Марченко З., ЖАХ, 22, 1398 (1967).
29. Cohen A. I., Gordon L., Talanta, 7, 195 (1961).
30. Морачевский Ю. В., Зайцев В. Н., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 9, 135 (1958).
31. Алексковский В. Б., Миллер А. А., Сергеев Е. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 217 (1958).
32. Тарасевич Н. И., Хлыстова А. Д., Семенов К. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 263 (1965).
33. Marczenko Z., Stepień A., Chem. anal., 5, 247 (1960).
34. Lyle S. J., Southern D. L., Talanta, 11, 1239 (1964).
35. Bailey T. H., Lyle S. J., Talanta, 12, 563 (1965).
36. Pickett E. E., Hankins B. E., Anal. Chem., 30, 47 (1958).
37. Dehm R. L., Dunn W. G., Loder E. R., Anal. Chem., 33, 607 (1961).
38. Silvey W. D., Brennan R., Anal. Chem., 34, 784 (1962).
39. Грушина Н. В., Цесун В. И., Храпченкова Г. В., Ерденбаева М. И., Козин Л. Ф., ЖАХ, 21, 980 (1966).
40. Marczenko Z., Krasiejko M., Chem. anal., 9, 291 (1964).
41. Кузнецов В. И., ЖАХ, 9, 199 (1954).
42. Кузнецов В. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 279 (1965).
43. Коренман И. М., Усп. хим., 23, 89 (1954); Зав. лаб., 22, 146 (1956).
44. Tarrtmeyer W. P., Pickett E. E., Anal. Chem., 34, 1709 (1962).
45. Масюкова Т. В., ЖАХ, 21, 598 (1966).
46. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. G., Stability Constants of Metallion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances. 1. Organic Ligands, II. Inorganic Ligands, London, 1957—1958.
47. Яцимирский К. Б., Васильев Б. П., Константы нестойкости комплексных соединений, изд-во «Химия», М., 1959.
48. Ringbom A., Complexation in Analytical Chemistry. New York, 1963.
49. Schwarzenbach G., Experientia Suppl., 5, 162 (1956); Angew. Chem., 70, 451 (1958).
50. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 7, 775 (1962).
51. Бабина Ф. Л., Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Семенова Е. Ф., ЖАХ, 20, 501 (1965).
52. Baradas S., Lea S. G., Anal. Chem., 37, 1132 (1965).
53. Bock R., Hackstein K. G., Z. anal. Chem., 138, 339 (1953).
54. Meyer J., Z. anal. Chem., 219, 147 (1966); 231, 241 (1967).
55. Карабаш А. Г., Вондаренко Л. С., Морозова Г. Г., Пейзулаев Ш. И., ЖАХ, 15, 623 (1960).
56. Дегтярева О. Ф., Островская М. Ф., ЖАХ, 20, 814 (1965).
57. Крауз Л. С., Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Липатова В. М., Молева В. С., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 175 (1960).
58. Баранова Л. Л., Солодовник С. М., ЖАХ, 19, 588 (1964).
59. Карабаш А. Г., Самсонова З. Н., Смирнова-Аверина Н. И., Пейзулаев Ш. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 255 (1960).

60. Бондаренко Л. С., Сотникова Н. П., Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Зав. лаб., 25, 1476 (1959).
61. Сотникова Н. П., Романович Л. С., Пейзулаев Ш. И., Карабаш А. Г., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 151 (1960).
62. Gebauer W., Z. anal. Chem., 197, 212 (1963).
- 62a. Jackwerth E., Schmidt W., Z. anal. Chem., 225, 352 (1967).
63. Моррисон Дж., Фрейзер Г., Экстракция в аналитической химии, Госхимиздат, Л., 1961.
64. Алимарин Н. П., Золотов Ю. А., Шахова Н. В., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 24 (1963).
- 64a. Bock R., Monerjan A., Z. anal. Chem., 226, 29 (1967).
65. Алимарин Н. П., Золотов Ю. А., Talanta, 9, 891 (1962).
66. Багреев В. В., Золотов Ю. А., ЖАХ, 18, 425 (1963).
67. Schweitzer G. K., Anal. Chim. Acta, 30, 68 (1964).
68. Стары И., Экстракция хелатов, изд-во «Мир», 1966.
- 68a. Золотов Ю. А., Экстракция внутрикомплексных соединений, изд-во «Наука», М., 1968.
69. Kemp D. M., Anal. Chim. Acta, 27, 480 (1962).
70. Stary J., Smizańska J., Anal. Chim. Acta, 29, 545 (1963).
71. Алимарин Н. П., Судакоев Ф. П., Головкин Б. Г., Усп. хим., 31, 989 (1962).
72. Chwastowska J., Minczewski J., Chem. anal., 8, 157 (1963); 9, 791 (1964).
73. Lyle S. J., Shendrikar A. D., Anal. Chim. Acta, 32, 575 (1965).
74. Stary J., Hladky E., Anal. Chim. Acta, 28, 227 (1963).
75. Steinhach J. F., Freiser H., Anal. Chem., 25, 881 (1953); 26, 375 (1954).
76. Minczewski J., Jaskólska H., Nukleonika, 11, 521 (1966).
77. McIntire R. T., Berg E., Campbell D. N., Anal. Chem., 28, 1316 (1956).
78. Specker H., Cremer M., Jackwerth E., Angew. Chem., 71, 492 (1959).
79. Ishimori T., Watanabe K., Nakamura E., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 636 (1960).
80. Boswell C. R., Brooks R. R., Mikrochim. Acta, 1965, 814; Anal. Chim. Acta, 33, 117 (1965).
81. Bock R., Kusche H., Bock E., Z. anal. Chem., 138, 167 (1953).
82. Denaro A. R., Occleshaw V. J., Anal. Chim. Acta, 13, 239 (1965).
83. Pohl F. A., Bonsels W., Z. anal. Chem., 161, 108 (1958).
84. Bock R., Herrmann M., Z. anorg. Chem., 284, 288 (1956).
85. Maesek W. J., Booman G. L., Kussy M. E., Rein J. E., Anal. Chem., 33, 1775 (1961).
86. Тананайко М. М., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 114 (1963).
87. Оленович Н. Л., Мазуренко Е. А., Ермилова В. Н., Рогачко М. М., Зав. лаб., 30, 389 (1964).
88. McClellan B. E., Benson V. M., Anal. Chem., 36, 1985 (1964).
89. Selmer-Olsen A. R., Acta Chem. Scand., 20, 1621 (1966).
90. Живописцев В. П., Микин А. А., Милюткина Л. Л., Селезнева Е. А., Аумова В. Х., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 133 (1963).
91. Живописцев В. П., Пономосов И. Н., Селезнева Е. А., ЖАХ, 18, 1432 (1963).
92. Данилова В. Н., Лугина Л. Н., Укр. хим. ж., 32, 290 (1966).
93. Studlar K., Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 1999 (1966).
94. Бабко А. К., Жаровский Ф. Г., Зав. лаб., 25, 42 (1959); 28, 1287 (1962).
95. Green H., Metallurgia, 70, 143, 201, 254, 299 (1964).
96. Золотов Ю. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 3 (1965); ЖАХ, 22, 1644 (1967).
97. Häberli E., Z. anal. Chem., 160, 15 (1958).
98. Minczewski J., Karczewska B., Marczenko Z., Chem. anal., 6, 501 (1961).
99. Marczenko Z., Krastejko M., Chotuj L., Chem. anal., 8, 375 (1963).
100. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
101. Van Erkelens P. C., Anal. Chim. Acta, 25, 129 (1961).
102. Minczewski J., Chwastowska J., Marczenko Z., Chem. anal., 6, 509 (1961).
103. Бродская В. Д., Ноткина М. А., Корнеева С. А., Меньшова Н. П., ЖАХ, 12, 1447 (1966).
104. Марченко П. В., Укр. хим. ж., 32, 1217 (1966).
105. Koch O. G., Mikrochim. Acta, 1958, 92, 347.
106. Черникова Ю. А., ЖАХ, 21, 714 (1966).
107. Brooks R. R., Talanta, 12, 505, 511 (1965).
108. Виноградов А. В., Дронова М. И., Корovin Ю. И., ЖАХ, 18, 29 (1963).
109. Doll W., Specker H., Z. anal. Chem., 161, 354 (1958).
110. Pohl F. A., Z. anal. Chem., 139, 241, 423 (1953); 141, 81 (1954).
111. Марченко З., Мойски М., Касюра К., ЖАХ, 22, 1805 (1967).
112. Marczenko Z., Chem. anal., 9, 1093 (1964).
113. Bankmann E., Specker H., Z. anal. Chem., 162, 18 (1958).
- 113a. Specker H., Shirodker R., Z. anal. Chem., 214, 401 (1965).
114. Claassen A., Bastings L., Z. anal. Chem., 160, 403 (1958).
115. Dean G. A., Herringshaw J. F., Analyst, 86, 106 (1961).

116. Моргунов А. Ф., Фомин В. В., ЖНХ, 8, 508 (1963).  
117. Лысенко В. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 195 (1965).  
118. Юделевич И. Г., Артюхин П. И., Чукалина Л. С., Протопопова Л. М., Гилберт Э. Н., Прохин В. А., ЖАХ, 12, 1457 (1966).  
119. Owens E. B., Appl. Spectr., 13, 105 (1959).  
120. Лысенко В. И., Рим А. Г., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 201 (1965).  
121. Zelle A., Fijalkowski J., Chem. Anal., 7, 317 (1962).  
122. Ноткина М. А., Петрова Е. И., Черкашина Т. В., Черников Ю. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 80 (1965).  
123. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Шустова М. Б., Шитарева Г. Г., Винковецкая С. Я., Флянтикова Г. В., Зав. лаб., 32, 267 (1966).  
124. Kasiura K., Chem. anal., 11, 141 (1966).  
125. Pohl F. A., Bonsels W., Mikrochim. Acta, 1961, 314.  
126. Jackwerth E., Z. anal. Chem., 202, 81; 206, 269 (1964).  
127. Jackwerth E., Z. anal. Chem., 211, 254 (1965); 216, 73 (1966).  
128. Donaldson E. M., Inman W. R., Talanta, 13, 489 (1966).  
129. Назаренко В. А., Шустова М. Б., Шитарева Г. Г., Язвятинская Г. Я., Равицкая Р. В., Зав. лаб., 28, 645 (1962).  
130. Слюсарева Р. Л., Кондратьева Л. И., Пейзулаев Ш. И., Зав. лаб., 31, 557 (1965).  
131. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Слюсарева Р. Л., Липатова В. М., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 331 (1960).  
132. Кузнецова Н. Н., Крауз Л. С., ЖАХ, 18, 1090 (1963).  
133. Geilmann W., Z. anal. Chem., 160, 410 (1958).  
133a. Geilmann W., Alvaro Estebananz A., Z. anal. Chem., 190, 60 (1962).  
134. Berg E. W., Hartlage F. R., Anal. Chim. Acta, 33, 173 (1965).  
135. Marchenko Z., Chem. anal., 8, 849 (1963).  
136. Wąsowicz S., Rutkowski W., Chem. anal., 11, 603 (1966).  
136a. Коренман И. М., Сидоренко Л. В., ЖАХ, 22, 388 (1967).  
137. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 8, 185 (1963).  
138. Морачевский Ю. В., Зильберштейн Х. И., Пирютко М. М., Никитина О. Н., ЖАХ, 17, 614 (1962).  
139. Chwastowska J., Chem. anal., 7, 731 (1962).  
140. Heffelfinger R. E., Blosser E. R., Perkins O. E., Henry W. M., Anal. Chem., 34, 621 (1962).  
141. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Морозова Г. Г., Смиреникина И. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 25 (1960).  
142. Schreiber E., Z. anal. Chem., 210, 93 (1965).  
143. Pohl F. A., Kokes K., Bonsels W., Z. anal. Chem., 174, 6 (1960).  
144. Федяшина А. Ф., Юделевич И. Г., Строкина Г. Г., ЖАХ, 21, 1232 (1966).  
145. Фраткин Э. Г., Шебунин В. С., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 127 (1965).  
146. Карабаш А. Г., Пейзулаев Ш. И., Сотникова Н. П., Сазанова С. К., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 108 (1960).  
147. Гинзбург В. Л., Глуховецкая Н. П., Данилова Н. Н., ЖАХ, 17, 1096 (1962).  
148. Глуховецкая Н. П., Лернер Л. А., Зав. лаб., 30, 1082 (1964).  
149. Шварц Д. М., Зав. лаб., 26, 966 (1960).  
150. Neeb K. H., Z. anal. Chem., 221, 200 (1966).  
151. Middleton G., Stuckey R. E., Analyst, 78, 532 (1953); 79, 138 (1954).  
152. Analytical Methods Committee, Analyst, 85, 643 (1960).  
153. Schulek E., Lasslovsky J., Mikrochim. Acta, 1960, 485.  
154. Gorsuch T. T., Analyst, 87, 112 (1962).  
154a. Hamilton E. I., Minski M. J., Cleary J. J., Analyst, 92, 257 (1967).  
155. Smith G. F., Diehl H., Talanta, 2, 209; 3, 41 (1959); 4, 185 (1960).  
156. Smith G. F., Anal. Chim. Acta, 17, 175 (1957); Talanta, 11, 633 (1964).  
157. Taubinger R. P., Wilson J. R., Analyst, 90, 429 (1965).  
157a. Down J. L., Gorsuch T. T., Analyst, 92, 398 (1967).  
157b. Analytical Methods Committee, Analyst, 92, 403 (1967).  
158. Marczenko Z., Mojski M., Chem. anal., 12, 1155 (1967).  
159. Самуэльсон О., Ионообменные разделения в аналитической химии, изд-во «Химия», М.—Л., 1966.  
160. Третьяков Б., Разделение на ионообменных смолах, изд-во «Мир», М., 1967.  
161. Чернобров С. М., Зав. лаб., 23, 1052 (1957); 29, 1281 (1963); 33, 539 (1967).  
162. Schindewolf U., Angew. Chem., 69, 226 (1957).  
163. Никитина О. Н., Галкина Н. Р., Селягин М. М., ЖАХ, 21, 1165 (1966).  
164. Green H., Talanta, 11, 1561 (1964).  
165. Schmuckler G., Talanta, 12, 281 (1965).  
166. Bernhard H., Grass F., Mikrochim. Acta, 1966, 426.  
167. Marhol M., Chem. Listy, 56, 728 (1962).  
168. Strelow F. W., Anal. Chem., 32, 1185 (1960).  
169. Mann C. K., Swanson C. L., Anal. Chem., 33, 459 (1961).



170. Nelson F., Murase T., Kraus K. A., J. Chromatogr., 13, 503 (1964).
171. Fritz J. S., Garralda B. B., Karraker S. K., Anal. Chem., 33, 882 (1961).
172. Нухутин М. К., ДАН СССР, 148, 595 (1963).
173. Danielsson L., Ekström T., Acta Chem. Scand., 20, 2402, 2415 (1966).
174. Nelson F., Michelson D. C., J. Chromatogr., 25, 414 (1966).
175. Majumdar A. K., Mitra B. K., Z. anal. Chem., 208, 1 (1965).
176. Fritz J. S., Palmer T. A., Talanta, 9, 393 (1962).
177. Van Erkelens P. C., Anal. Chim. Acta, 25, 42 (1961).
178. Fritz J. S., Retting T. A., Anal. Chem., 34, 1562 (1962).
179. Korkisch J., Mikrochim. Acta, 1966, 634.
180. Korkisch J., Ahluwalia S. S., Anal. Chim. Acta, 34, 308 (1966); Talanta, 14, 155 (1967).
181. Pietrzyk D. J., Kiser D. L., Anal. Chem., 37, 233 (1965).
182. Tera F., Ruch R. R., Morrison G. H., Anal. Chem., 37, 358 (1965).
183. Yoshimura J., Waki H., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 416 (1962).
184. Brooks R. P., Analyst, 85, 745 (1960).
185. Nelson F., Rush R. M., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 82, 339 (1960).
186. Faris J. P., Anal. Chem., 32, 520 (1960).
187. Wilkins D. H., Talanta, 2, 355 (1959).
188. Ichikawa F., Urano S., Imai H., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 952 (1961).
189. Faris J. P., Buchanan R. F., Anal. Chem., 36, 1157 (1964).
190. Pitstick G. F., Sweet T. R., Morie G. P., Anal. Chem., 35, 995 (1963).
191. Korkisch J., Ahluwalia S. S., Z. anal. Chem., 215, 86 (1966).
192. Ласпузана А. К., Акользина Л. Д., ЖАХ, 22, 542 (1967).
193. Strelow F. W., Bothma C. J., Anal. Chem., 39, 595 (1967).

## Часть II

# МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

### ВВЕДЕНИЕ

В разделах этой части фотометрические методы рассмотрены более подробно и в них включено описание методик определения. Для облегчения использования они унифицированы. Приблизительные максимальные количества определяемого элемента, указанные в начале каждой методики определения, относятся к мерным колбам емкостью 50 мл при условии, что фотокolorиметрические измерения выполняются в кюветах с толщиной слоя 2 см для колориметров с фильтрами и в кюветах на 1 или 2 см при измерениях на спектрофотометрах. Указанные количества реагентов соответственно следует увеличить или уменьшить, если для работы выбраны мерные колбы другой емкости.

Калибровочные кривые получают при проведении всех операций по методике определения, но при использовании вместо анализируемого раствора соответствующего количества стандартного раствора определяемого элемента.

Некоторые методы отделения элементов объединены с описанием методики определения этих элементов.

В методах определения элементов не указана степень чистоты используемых реагентов. Вполне понятно, что чистота реагентов должна соответствовать требованиям точности конкретного анализа.

Чувствительность рассматриваемых методов характеризуется приведенными молярными коэффициентами погашения и удельным поглощением ( $\alpha = \epsilon/\text{ат. вес} \cdot 10^3$ ).

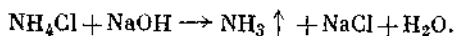
Так как большинство окрашенных растворов подчиняется закону Бера, то при рассмотрении отдельных окрашенных систем обращается внимание только на случаи отступления от этого закона.

### АЗОТ

Азот (N, ат. вес 14,01) — при обычной температуре химически неактивный газ (N<sub>2</sub>). В соединениях находится в виде N<sup>3-</sup> (аммиак), N<sup>2-</sup> (гидразин), N<sup>-</sup> (гидроксиламин), N<sup>3+</sup> (нитриты) и N<sup>5+</sup> (нитраты). Азот чаще всего определяют фотометрически в виде аммиака. Для отделения азота от других элементов его выделяют в виде газообразного аммиака.

#### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ АММИАКА

Повсеместно используемый способ отделения небольших количеств азота в виде аммиака основывается на его перегонке из щелочной среды [1—4]. Аммиак — слабое летучее основание. Если к исследуемому раствору добавить избыток сильного основания и нагреть раствор, аммиак выделится количественно:



Отгоняемый из колбы аммиак проходит через холодильник и сразу поглощается вместе с конденсирующимися парами воды в приемнике, содержащем разбавленную кислоту. Чтобы избежать перегрева жидкости и, следовательно, ее вскипания, в перегонную колбу добавляют кусочки кипятивника.

Азот нитритов или нитратов восстанавливают до аммиака (в колбе для перегонки) и отгоняют с водяным паром [4—6]. В качестве восстановителя чаще всего применяют порошок сплава Дебарда (50% меди, 45% алюминия и 5% цинка) в щелочной среде. Растворение сплава и восстановление нитритов и нитратов происходит уже на холоду. При слишком большой скорости реакции и сильным разогреванием реакционной смеси колбу охлаждают холодной водой.

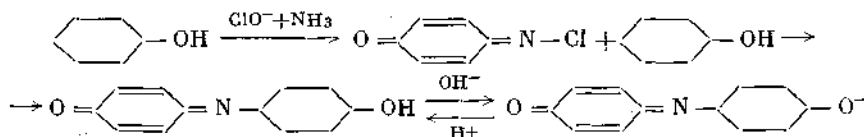
Азот органических соединений ( $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ) превращают в аммиак по методу Кьелдаля (1883) и перед проведением фотометрического определения отделяют отгонкой. Метод Кьелдаля состоит в нагревании образца с концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора (ртуть, медь или селен) [1—3, 5, 7]. Углерод и водород органического вещества окисляются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  серной кислотой, которая восстанавливается до сернистого газа  $\text{SO}_2$ . Азот amino- и иминогруппы превращается в аммиак, остающийся в растворе в виде иона аммония. Полученный после мокрого озоления кислый раствор разбавляют, подщелачивают раствором едкого натра и отгоняют из него аммиак.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА

Определение аммиака можно проводить двумя одинаково чувствительными способами — старым классическим методом Нesslerа и новым методом с применением индофенола. И в том и в другом случае аммиак перед определением отгоняют. Индофенольный метод более удобен, так как синее соединение, которое используется при фотометрическом измерении, образует истинный раствор.

#### Индофенольный (фенолят-гипохлоритный) метод

При взаимодействии аммиака с гипохлоритом и фенолом в щелочной среде (реакция Бертло) образуется продукт синего цвета, и эта реакция положена в основу чувствительного и селективного фотометрического метода определения азота в виде аммиака [8—10]. Механизм реакции [11, 12] объясняют следующим образом:



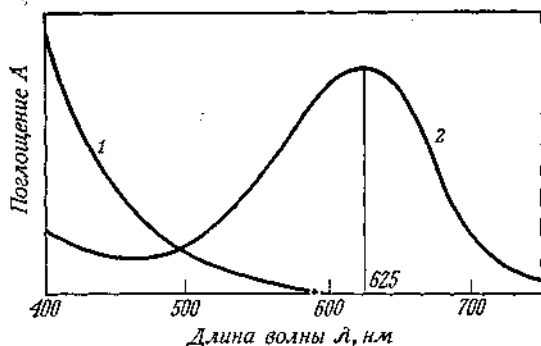
По-видимому, сначала образуется хлорамин, он дает с фенолом хинонхлорамин, который реагирует со второй молекулой фенола и образует индофенол. Синее окрашивание обусловлено диссоциацией в щелочной среде индофенола. Недиссоциированный индофенол (в кислой среде) имеет желтый цвет.

На интенсивность синей окраски значительное влияние оказывает добавка небольшого количества ацетона (оптимальное количество около 0,3 мл ацетона в 50 мл окрашенного раствора).

На рис. 26 показано (кривая 2) светопоглощение окрашенного раствора в присутствии ацетона. Максимум поглощения находится при длине волны 625 нм; молярный коэффициент поглощения  $4,5 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,32). Чувствительность индофенольного метода определения аммиака такая же, как и чувствительность метода Нesslerа (кривая 1).

Намики и сотр. [13] экстрагировали образовавшийся индофенол изобутиловым или изоамиловым спиртом, вводя в водный раствор значительное количество хлорида натрия в качестве высаливателя. Интенсивность окраски индофенола в органическом растворителе значительно ниже, чем в водном растворе, содержащем ацетон.

На интенсивность окраски влияет соотношение фенолята натрия и гипохлорита в цветной реакции. Клибус и Назарчук [14] пытались заменить гипохлорит натрия хлорамином Т или гипобромитом натрия. Такую же



Р и с. 26. Кривые поглощения окрашенных соединений, полученных при определении аммиака по методу Несслера (1) и индофенольному методу (2).

реакцию, как и фенол, дают тимол и карвакрол [15]. Синее соединение, полученное в реакции с тимолом, можно экстрагировать бутанолом или эфиром (без добавки высаливающего реагента).

Лучше всего определять аммиак после отгонки его из сильно щелочной среды (NaOH, KOH) и поглощения разбавленной серной или соляной кислотой. В ряде случаев реакцию образования индофенола можно проводить непосредственно в анализируемом растворе (например, в природных водах). В присутствии комплексона III определению не мешают умеренные количества (0,1—0,5 мг) кальция, магния и алюминия. Выделение гидролизующихся металлов предотвращается также добавкой тартратов или цитратов. Фосфаты мешают цветной реакции.

Чувствительность метода ограничивается величиной поправки на холодную пробу, обусловленной следами аммиака в применяемых реагентах и воде. Из растворов реагентов следы аммиака можно удалить путем нагревания щелочных растворов реагентов, иногда при пропускании через раствор инертного газа (например, азота).

Индофенольным методом определяют содержание азота в морской [8, 15] и котельной воде [16], органических веществах [9, 10], биологическом материале [17—19], каменном угле [14], соединениях урана и плутония [20], чугунах и сталях [13, 21].

Варли [22] использовал индофенольный метод для автоматического определения азота в растительном материале.

#### Реагенты и растворы

1. Фенол-ацетоновый раствор. 70 г фенола растворяют в 15 мл этилового спирта, прибавляют 20 мл ацетона и доливают раствор этиловым спиртом до объема 100 мл.

2. Раствор фенолята натрия. Непосредственно перед употреблением 10 мл фенол-ацетонового раствора смешивают с 10 мл 30%-ного раствора едкого натра и доливают водой до 50 мл.

3. Гипохлорит натрия  $\text{NaOCl}$ , 2%-ный раствор. Содержание гипохлорита в растворе определяют подометрическим методом.

4. Стандартный раствор аммиака, 1 мг/мл  $\text{NH}_3$ . 3,1410 г хлористого аммония, высушенного при температуре  $100^\circ$ , растворяют в воде и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы готовят соответствующим разбавлением основного раствора водой.

Стандартный раствор азота с концентрацией N 1 мг/мл готовят, как описано выше, для чего берут навеску 3,8190 г высушенного  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

5. Раствор едкого натра, 30%-ный. Нагревают 10—15 мин при кипении для удаления следов аммиака.

### Методика определения

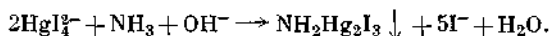
Отделение аммиака путем перегонки. Анализируемый раствор, содержащий аммиак, вносят в колбу для перегонки емкостью 70—150 мл. Конец прямого холодильника погружают в приемник, в котором находятся 5 мл воды и 5 капель 0,2 н. серной кислоты. В колбу для перегонки вливают 10—20 мл 40%-ного раствора едкого натра и доливают воды до объема раствора в колбе 40—80 мл. Вносят несколько кусочков неглазурованного фарфора, перегоняют и собирают в приемнике  $\frac{1}{4}$  объема жидкости из перегонной колбы.

Определение аммиака. Весь дистиллят или часть его, содержащую не более 80 мкг  $\text{NH}_3$ , помещают в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют 5 мл раствора фенолята натрия и 2 мл раствора гипохлорита натрия. Доливают раствор водой до метки и перемешивают. Через 30 мин измеряют светопоглощение окрашенного раствора при длине волны 625 нм (оранжево-красный фильтр) при использовании воды в качестве раствора сравнения или раствора холостого опыта при определении следов аммиака.

Примечание. Перед выделением следов аммиака можно сконцентрировать раствор упариванием, предварительно слегка подкислив его разбавленной серной кислотой (например, 0,5 мл 0,2 н. серной кислоты).

### Метод Нesslerа

В 1856 г. Нessler предложил использовать для колориметрического определения малых количеств аммиака щелочной раствор иодида ртути и иодида калия [23—25]. Реактив Нesslerа (иодомеркурат калия  $\text{K}_2\text{HgI}_4$ ) реагирует с аммиаком в щелочной среде с образованием коричневатожелтого труднорастворимого соединения



При очень низких концентрациях это соединение находится в устойчивом дисперсном состоянии, чему способствует добавка защитного коллоида: гуммиарабика, желатины или поливинилового спирта.

На рис. 26 изображена кривая светопоглощения соединения аммиака с реактивом Нesslerа. Максимум поглощения этого соединения находится в ультрафиолетовой области. При длине волны 400 нм молярный коэффициент погашения равен приблизительно  $5,0 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,36).

Перед определением аммиака обычно выделяют методом отгонки из щелочного анализируемого раствора. По методу Нesslerа часто определяют аммиак в природных водах. Обычно в водах ионы кальция и магния мешают определению, так как образуют осадок с реактивом; их маскируют добавлением тартрата.

Посредством метода Нesslerа определяют азот в виде аммиака, например, в биологических [26, 27] и растительных материалах [5, 28], воздухе [29], почве [30], минералах [31], цирконии [32], хромовой кислоте [6].

### Реагенты и растворы

1. Реактив Несслера. В 10 мл воды растворяют 10 г иодида калия. К полученному раствору приливают до прекращения выпадения осадка насыщенный раствор  $\text{HgCl}_2$ , затем добавляют 100 мл 30%-ного раствора едкого натра, доливают раствор до объема 200 мл и перемешивают. Прозрачный раствор сливают с осевшего на дно осадка и хранят в склянке из темного стекла.

2. Стандартный раствор аммиака, о способе приготовления см. стр. 92.

3. Тартрат калия—натрия (сегнетова соль), 20%-ный раствор. Чтобы удалить из раствора следы аммиака, его подщелачивают раствором едкого натра и кипятят 10–15 мин.

4. Гуммиарабик, 1%-ный раствор.

### Методика определения

Прозрачный, бесцветный, более или менее нейтральный анализируемый раствор, содержащий менее 100 мкг  $\text{NH}_3$ , помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 1 мл раствора тартрата, 1 мл раствора гуммиарабика, 1 мл реактива Несслера, доливают раствор водой до метки и измеряют поглощение при длине волны около 400 нм (фиолетовый фильтр), используя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения. Если поглощение раствора холостой пробы практически равно нулю, в качестве раствора сравнения можно использовать воду.

### Другие методы определения аммиака

Кроме рассмотренных методов определения аммиака, заслуживают внимания следующие методы.

Аммиак образует с пиразолоном в пиридине пурпурное соединение, которое определяют фотометрически после экстракции его четыреххлористым углеродом [33]. При взаимодействии аммиака с бис-пиразолоном в присутствии хлорамина Т образуется соединение, которое экстрагируют трихлорэтиленом [34].

Зитомер и Ламберт [35] хлорируют аммиак гипохлоритом до получения трихлорамина. Избыток понов  $\text{ClO}^-$  разлагают нитритом, а образовавшийся трихлорамин в реакции со смесью иодида кадмия и крахмала дает синий комплекс, максимум поглощения которого находится при 600 нм.

Якобс [36] определяет аммиак с помощью цветной реакции его с индантроном в среде концентрированной азотной кислоты.

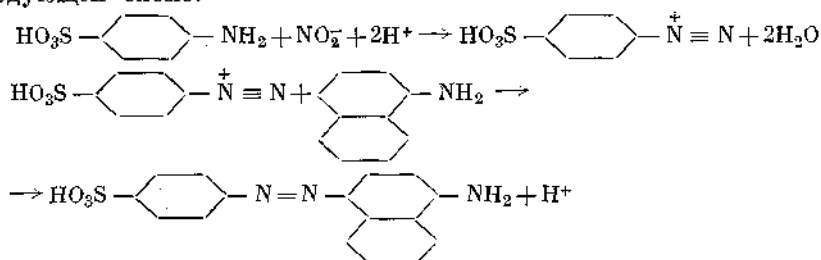
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТОВ

Из фотометрических методов определения нитритов наиболее известен и чаще всего применяется классический метод Грисса. Однако некоторые из предложенных за последнее время методов, основанных на реакции образования азокрасителей, имеют ряд преимуществ по сравнению с методом Грисса.

#### Метод Грисса

В кислой среде нитриты взаимодействуют с первичными ароматическими аминами с образованием соли диазония. В результате сочетания этой соли с соответствующими ароматическими соединениями, содержащими  $\text{OH}$ - или  $\text{NH}_2$ -группу, получается интенсивно окрашенный азокраситель, путем фотометрирования которого и определяют содержание нитритов [37–39].

В предложенном Гриссом (1879) методе используется сульфаниловая кислота (4-аминобензолсульфокислота) и 1-нафтиламин. Реакция протекает по следующей схеме:



Сначала реакцию проводили в среде серной кислоты. Более поздние исследования, в частности работы Ридера и Мелона [37], а также Барнеса и Фолкарда [38], позволили установить оптимальные условия проведения реакции. Так, количественное образование устойчивого окрашенного продукта наблюдается при проведении диазотирования в довольно кислой среде, а реакции сочетания — в менее кислом растворе, который получают в результате добавления ацетата натрия.

Метод Грисса обладает высокой чувствительностью. Молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$  составляет  $4,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 2,85). Это специфический метод. Его недостатком является не очень большая точность.

Анализируемый на нитриты раствор не должен содержать окислителей, восстановителей или окрашенных веществ; в нем не должна также присутствовать мочеви́на и алифатические амины, так как они могут вступать в реакцию с нитритами, что приведет к выделению свободного азота. Присутствие ионов меди приводит к заниженным результатам, так как медь катализирует разложение соли диазония.

Чаще всего метод Грисса применяют для определения нитритов в водах и пищевых продуктах. Этим методом пользуются при автоматическом определении нитритов и нитратов после их восстановления в нитриты [40, 40а].

### Реагенты и растворы

1. Сульфаниловая кислота, раствор в 2,4 н. соляной кислоте. Растворяют 0,60 г сульфаниловой кислоты в 70 мл горячей воды. К охлажденному раствору добавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты, доливают водой до 100 мл и перемешивают.

2. 1-Нафтиламин, раствор. Растворяют 0,60 г 1-нафтиламинхлоргидрата в воде, предварительно добавив в нее 1 мл концентрированной соляной кислоты. Доливают раствор водой до 100 мл и перемешивают. Раствор должен быть бесцветным; если он потемнеет в ходе приготовления, то становится непригодным для использования.

3. Стандартный раствор нитритов с концентрацией  $\text{NO}_2^-$  1 мг/мл. Растворяют в воде 1,5000 г безводного нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$ , стабилизируют раствор добавлением 1 мл хлороформа и 0,2 г едкого натра и разбавляют водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления основного раствора водой.

4. Ацетат натрия, 25%-ный раствор.

### Методика определения

К прозрачному, бесцветному, нейтральному (рН 6,5—7,5) раствору, содержащему не более 40 мкг нитритов ( $\text{NO}_2^-$ ), прибавляют 1,0 мл раствора сульфаниловой кислоты, перемешивают и оставляют на 5 мин, после чего

добавляют 1,0 мл раствора 1-нафтиламина, 1,0 мл раствора ацетата натрия и перемешивают. pH раствора должен лежать в пределах 2,0—2,5. Пурпурно-красный раствор доливают водой в мерной колбе до объема 50 мл, перемешивают и через 10 мин измеряют поглощение при 520 нм (желто-зеленый фильтр), используя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

### Другие методы определения нитритов

Кроме классической пары реагентов (сульфаниловая кислота и 1-нафтиламин), используемой в методе Грисса, предложено много других органических соединений и для реакции диазотирования, и для реакции сочетания [44—49]. Применение многих из них позволяет превзойти по чувствительности классический метод. В реакции нитритов с 4-аминоазобензолом и 1-нафтиламином образуется краситель синего цвета [44]. Применение для реакции диазотирования и реакции сочетания 8-аминохинолина приводит к образованию красителя, который можно экстрагировать [45]. Савицки и сотр. [41] провели сравнительное исследование нескольких фотометрических методов, основанных на реакции образования азокрасителей.

Камбс и Граве [48] определяют небольшие количества нитритов в азиде калия, отделяя главный компонент образца в виде труднорастворимого азида серебра после введения сульфата серебра.

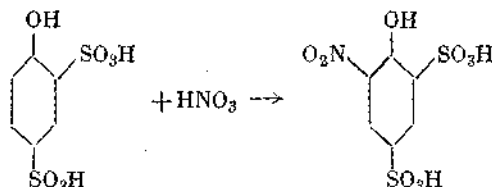
Среди других методов определения нитритов заслуживают упоминания те из них, которые основаны на цветной реакции нитритов с тиогликолевой кислотой [50] или тиомочевинной [51].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРАТОВ

Фотоколориметрические методы определения нитратов основываются на следующих реакциях: 1) нитрование или окисление соответствующих органических реагентов (часто типа фенола) с образованием окрашенных соединений и 2) восстановление ионов  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_2^-$  или  $\text{NH}_3$  и их последующее определение. Из методов первой группы чаще всего пользуются методами с применением фенолдисульфокислоты, бруцина и ксиленолов.

#### Методы с применением фенолдисульфокислоты

Реакция между 1-фенол-2,4-дисульфокислотой и азотной кислотой начинается тогда, когда сухой образец (или сухой остаток после выпаривания анализируемого раствора), содержащий нитрат, смешивают с раствором реагента в концентрированной серной кислоте



Продукт реакции — нитрофенолдисульфокислота — имеет слабую желтую окраску. После подщелачивания раствора появляется интенсивная желтая окраска, присущая диссоциированной форме кислоты, что и используют для фотометрического определения нитратов [52—55].

Эта реакция специфична для нитратов. Максимум поглощения нитрофенолдисульфокислоты в щелочной среде находится при 410 нм; молярный коэффициент погашения равен  $9,4 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,67).



Вид соединения, используемого для подщелачивания (аммиак, едкий натр, едкое кали), и избыток его не оказывают заметного влияния на получаемую окраску.

В присутствии хлоридов результаты определения нитратов оказываются заниженными вследствие того, что в момент добавления сернокислого раствора фенолдисульфокислоты к исследуемому образцу соляная кислота реагирует с азотной ( $3\text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Если в анализируемом образце количество нитратов более чем в два раза превышает количество хлоридов, влиянием последних можно пренебречь. При большем содержании хлоридов их следует предварительно отделить в виде  $\text{AgCl}$ , используя для этого раствор  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  или суспензию  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Присутствие ионов серебра мешает определению нитратов, поэтому избыток серебра осаждают фосфатом натрия. Если содержание хлоридов в растворе точно известно, лучше осаждают их стехиометрическим или несколько меньшим количеством сульфата серебра [54, 55].

Присутствие нитритов мешает определению, так как в ходе реакции часть нитритов может перейти в нитраты. Если содержание нитритов не превышает содержания нитратов, влияние их незначительно и его можно не учитывать. Большие количества нитритов перед определением нитратов удаляют, восстанавливая азидом натрия, сульфаминовой кислотой, мочевиной или гидразином [52, 55].

Иногда анализ образца ведут следующим образом. В одной части образца определяют содержание нитрита (например, по методу Грисса), а в другой — окисляют нитрит в нитрат (перманганатом калия или перекисью водорода) и, используя фенолдисульфокислоту, определяют их суммарное содержание. Первоначальное содержание нитрата находят по разности [54].

Хора и Вебер [56] установили, что ионы аммония вызывают потерю нитратов при их определении с помощью фенолдисульфокислоты, поэтому эти исследователи предлагают предварительно удалить аммиак путем выпаривания подщелоченного анализируемого раствора.

При анализе экстрактов почв, растений или некоторых природных вод органические вещества необходимо удалить путем коагуляции их гидроксидом алюминия или окисления перекисью водорода [57].

Хан [58], определяя нитраты в присутствии больших количеств кальция и магния, добавляет к раствору перед его выпариванием комплексон III, благодаря чему при подщелачивании раствора после реакции с фенолдисульфокислотой не выпадает осадка.

Чтобы избежать потери азотной кислоты при выпаривании, анализируемый раствор нейтрализуют раствором едкого натра или карбонатом кальция.

При помощи метода с применением фенолдисульфокислоты определяют нитраты в водах [54, 57, 59], растительном материале [53], экстрактах почв [58], химических реактивах [55], нитрите натрия [52], нитроцеллюлозе [60].

### *Реагенты и растворы*

1. Фенолдисульфокислота, раствор в концентрированной серной кислоте. Растворяют 12,5 г фенола в 75 мл концентрированной серной кислоты, добавляют 37,5 мл 13%-ного олеума и перемешивают. Полученный раствор нагревают в конической колбе емкостью 250 мл в течение 2 час на кипящей водяной бане, периодически перемешивая. Охлажденный раствор реагента хранят в склянке с притертой пробкой.

2. Стандартный раствор нитратов с концентрацией  $\text{NO}_3^-$  1 мг/мл. Растворяют в воде 1,6310 г нитрата калия, высушенного при температуре 110°,

и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочий раствор получают, разбавляя основной раствор водой.

3. Сульфат серебра, раствор. Растворяют в воде 1,10 г  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и доливают водой в мерной колбе емкостью 250 мл; 1 мл полученного раствора соответствует 1 мг  $\text{Cl}^-$ .

4. Суспензия  $\text{CaCO}_3$ . Смешивают 1 г карбоната кальция со 100 мл воды.

### Методика определения

Анализируемый раствор, содержащий не более 200 мкг нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ), нейтрализуют в небольшой чашечке по пропитанной фенолфталеином бумажке, приливают 1 мл суспензии  $\text{CaCO}_3$  и выпаривают досуха на водяной бане. К охлажденному остатку добавляют 2 мл фенолдисульфокислоты и размешивают палочкой. Через 5 мин разбавляют 20 мл воды, переносят количественно в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют концентрированный аммиак до появления интенсивной окраски, приливают еще 5 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Измеряют поглощение желтого раствора при 410 мμ (синие-фиолетовый фильтр), используя в качестве раствора сравнения воду или раствор холостого опыта (при меньшем содержании нитратов).

Примечания: 1. При помутнении или выпадении осадка после подщелачивания раствора его следует отфильтровать перед тем, как проводить измерение светопоглощения.

2. Если содержание хлоридов превышает более чем в два раза содержание нитратов, то перед определением хлориды следует отделить. Для этого в начале процесса к кислому анализируемому раствору добавляют стехиометрическое (по отношению к известному количеству хлоридов) или немного меньшее количество раствора сульфата серебра. Через 30 мин отфильтровывают осадок  $\text{AgCl}$  (для облегчения фильтрования можно добавить немного размоченной фильтровальной бумаги) и промывают фильтр небольшим количеством разбавленного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Фильтрат нейтрализуют и поступают далее, как описано выше.

### Другие методы определения нитратов

В методах с применением ксиленолов (диметилфенолы) окрашенный продукт нитрования отгоняют от щелочного раствора. Для определения нитратов применяют 2,4-ксиленол [61—63], 2,6-ксиленол [64, 66] и 3,4-ксиленол [67].

Бруцин дает с нитратами желтый продукт окисления. При применении бруцина [68—71] хлориды меньше влияют на результаты определения нитратов, чем при применении фенолдисульфокислоты или ксиленолов.

В других методах определения нитратов применяют хромотроповую кислоту [72—74], салициловую кислоту [75, 76], 1-аминопирен [77]. Норвитц [78] использует цветную реакцию нитрат-ионов с сульфатом железа(II) в среде концентрированной серной кислоты.

Блумфильд и сотр. [79] предлагают косвенный метод определения нитратов, основанный на том факте, что нитрат-ионы препятствуют образованию комплекса рения с α-фурилдиоксидом.

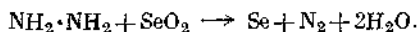
Как указывалось выше, нитраты можно определять после восстановления до нитритов или аммиака, используя методы определения этих соединений азота.

Нитраты восстанавливают до нитритов чаще всего цинком [39, 43, 80, 81] или гидразином с добавкой меди в качестве катализатора [40, 82, 83]. Моррис и Райли [84] переводят нитраты в нитриты, пропуская анализируемый раствор через колонку с амальгамированным цинком. До аммиака нитраты восстанавливают с помощью сплава Декарда [4—6].

Гофарт и Дайкерс [85] экстрагируют азотную кислоту окисью три-н-бутилфосфина.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА

Гидразин ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ) определяют фотоколориметрически по цветной реакции с *n*-диметиламинобензальдегидом [86—89] и пикрилхлоридом [89]. Эшворт [90] определяет гидразин турбидиметрическим методом, используя реакцию гидразина с селеном(IV)



Гидроксиламин ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) дает цветную реакцию с реактивом Несслера [90a].

Азиды ( $\text{N}_3^-$ ) образуют красный комплекс с ионами железа(III), их также определяют фотоколориметрически [91].

Двуокись азота после поглощения щелочным раствором определяют, как и нитриты, по образованию азокрасителя [44, 92], причем определение двуокиси азота в воздухе можно проводить непрерывным способом [93, 94]. Окислы азота поглощают концентрированной серной кислотой, добавляют сульфат железа(II) и измеряют фотометрически интенсивность розового окрашивания [95]. Комер и Йенсен [96] определяют двуокись азота в воздухе по характерной желто-коричневой окраске при длине волны 400 мμ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kirk P. L., Anal. Chem., 22, 354, 611 (1950).
2. Kuck J. A., Kingsley A., Kinsey D., Sheehan F., Swigert G. F., Anal. Chem., 22, 604 (1950).
3. Committee Standard. Microchem. Apparatus, Anal. Chem., 23, 523 (1951).
4. Bremner J. M., Keeney D. R., Anal. Chim. Acta., 32, 485 (1965).
5. Frankenburg W. G., Gottscho A. M., Kissinger S., Bender D., Ehrlich M., Anal. Chem., 25, 1784 (1953).
6. McDonald I. G., Lench A., Analyst, 85, 564 (1960).
7. Baker P. R., Talanta, 8, 57 (1961).
8. Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 9, 575 (1953).
9. Scheurer P. G., Smith F., Anal. Chem., 27, 1116 (1955).
10. Bohnstedt U., Z. anal. Chem., 163, 415 (1958).
11. Ланун Л. Н., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 5, 77 (1954).
12. Bolleter W. T., Bushman C. J., Tidwell P. W., Anal. Chem., 33, 592 (1961).
13. Namiki M., Kakita Y., Goto H., Talanta, 11, 813 (1964).
14. Кабуч А. Х., Назарчук Т. Н., ЖАХ, 16, 80 (1961).
15. Roskam R. T., Langen de D., Anal. Chim. Acta, 30, 56 (1964).
16. Tetlow J. A., Wilson A. L., Analyst, 89, 453 (1964).
17. Wearne J. T., Anal. Chem., 35, 327 (1963).
18. Mann L. T., Anal. Chem., 35, 2179 (1963).
19. Müller-Beissenhirtz W., Z. anal. Chem., 212, 145 (1965).
20. Sinclair V. M., Davies W., Melhuish K. R., Talanta, 12, 841 (1965).
21. Goto H., Kakita Y., Atsuya I., Japan Analyst, 12, 727 (1963).
22. Varley J. A., Analyst, 91, 119 (1966).
23. Thompson J. F., Morrison G. R., Anal. Chem., 23, 1153 (1951).
24. Sarkar P. B., Ghosh N. N., Anal. Chim. Acta, 13, 195 (1955); 14, 209 (1956).
25. Massmann W., Z. anal. Chem., 194, 332 (1963).
26. Polley J. R., Anal. Chem., 26, 1523 (1954).
27. Williams P. C., Analyst, 89, 276 (1964).
28. Middleton K. R., J. appl. Chem., 10, 281 (1960).
29. Buck M., Stratmann H., Z. anal. Chem., 213, 241 (1965).
30. Marciszewska-Szoplik M., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 12, 235 (1961).
31. Stevenson F. J., Anal. Chem., 32, 1704 (1960).
32. Rodgers J. F., Harter G. J., Anal. Chem., 26, 395 (1954).
33. Kruse J. M., Mellon M. G., Anal. Chem., 25, 1188 (1953).
34. Prochazkova L., Anal. Chem., 36, 865 (1964).
35. Zitomer F., Lambert J. L., Anal. Chem., 34, 1738 (1962).
36. Jacobs S., Nature, 183, 262 (1959); Analyst, 85, 257 (1960).
37. Rider B. F., Mellon M. G., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 96 (1946).
38. Barnes H., Folkard A. R., Analyst, 76, 599 (1951).
39. Nelson J. L., Kurtz L. T., Bray R. H., Anal. Chem., 26, 1081 (1954).
40. Henriksen A., Analyst, 90, 83 (1965).
- 40a. Litchfield M. H., Analyst, 92, 132 (1967).

41. Sawicki E., Stanley T. W., Pfaff J., D'Amico A., *Talanta*, **10**, 641 (1963).
42. Pezacki W., *Przem. spoz.*, **11**, 393 (1957).
43. Lambert J. L., Zitomer F., *Anal. Chem.*, **32**, 1684 (1960).
44. Sawicki E., Noe J. L., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 166 (1961).
45. Foris A., Sweet T. R., *Anal. Chem.*, **37**, 701 (1965).
46. Lemieszek-Chodorowska K., *Roczniki Państw. Zakł. Hig.*, **9**, 205 (1958).
47. Bark L. S., Catterall R., *Mikrochim. Acta*, **1960**, 553.
48. Combs H. F., Grove E. L., *Talanta*, **9**, 452 (1962).
49. Hartley A. M., Asai R. I., *Anal. Chem.*, **35**, 1214 (1963).
50. Ziegler M., Glemser O., *Z. anal. Chem.*, **144**, 187 (1955).
51. Hutchinson K., Boltz D. F., *Anal. Chem.*, **30**, 54 (1958).
52. Seaman W., Norton A. R., Mader W. J., Hugonet J. J., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **14**, 420 (1942).
53. Johnson C. M., Ulrich A., *Anal. Chem.*, **22**, 1526 (1950).
54. Taras M. J., *Anal. Chem.*, **22**, 1020 (1950); *J. Am. Water Works Assoc.*, **45**, 47 (1953).
55. Marzenko Z., Nowicka-Jankowska T., *Przem. Chem.*, **33**, 421 (1954).
56. Hora F. B., Webber P. J., *Analyst*, **85**, 567 (1960).
57. Чуйко В. Т., *Зав. лаб.*, **12**, 171 (1946).
58. Hahn F. L., *Anal. Chim. Acta*, **7**, 68 (1952).
59. Hussbaum M., *Chemist-Analyst*, **41**, 15 (1952).
60. Gardon J. L., Leopold B., *Anal. Chem.*, **30**, 2057 (1958).
61. Barnes H., *Analyst*, **75**, 388 (1950).
62. Buckett J., Duffield W. D., Milton R. F., *Analyst*, **80**, 141 (1955).
63. Swain J. S., *Chem. Ind.*, **1957**, 479.
64. Andrews D. W., *Analyst*, **89**, 730 (1964).
65. Hartley A. M., Asai R. I., *Anal. Chem.*, **35**, 1207 (1963).
66. Montgomery H. A., Dymock J. F., *Analyst*, **87**, 374 (1962).
67. Holler A. C., Huck R. V., *Anal. Chem.*, **21**, 1385 (1949).
68. Fisher F. L., Ibert E. R., Beckman H. F., *Anal. Chem.*, **30**, 1972 (1958).
69. Robinson J. B., Allen M. V., Gacoka P., *Analyst*, **84**, 635 (1959).
70. Jenkins D., Medsker L. L., *Anal. Chem.*, **36**, 610 (1964).
71. Fadrus H., Maly J., *Z. anal. Chem.*, **202**, 164 (1964).
72. West P. W., Lyles G. L., *Anal. Chim. Acta*, **23**, 227 (1960).
73. Baiten J. J., *Anal. Chem.*, **36**, 939 (1964).
74. West P. W., Ramachandran T. P., *Anal. Chim. Acta*, **35**, 317 (1966).
75. Rezaei Z., Kadić K., *Z. anal. Chem.*, **190**, 305 (1962).
76. Kadić K., *Chem. Prumysl.*, **13**, 363 (1963).
77. Sawicki E., Johnson H., Stanley T. W., *Anal. Chem.*, **35**, 1934 (1963).
78. Norwitz G., *Anal. Chem.*, **34**, 227 (1962).
79. Bloomfield R. A., Guyon J. C., Kent Murmann R., *Anal. Chem.*, **37**, 248 (1965).
80. Bark L. S., *Hung. Chim. Acta*, **27**, 391 (1961).
81. Chow T. J., Johnstone M. S., *Anal. Chim. Acta*, **27**, 441 (1962).
82. Mullin J. B., Riley J. P., *Anal. Chim. Acta*, **12**, 464 (1955).
83. Terrey D. R., *Anal. Chim. Acta*, **34**, 41 (1966).
84. Morris A. W., Riley J. P., *Anal. Chim. Acta*, **29**, 272 (1963).
85. Goffart J., Duyckaerts G., *Anal. Chim. Acta*, **36**, 499 (1966).
86. Watt G. W., Chrisp D., *Anal. Chem.*, **24**, 2006 (1952).
87. Freier R., Resch G., *Z. anal. Chem.*, **149**, 177 (1956).
88. Pilz W., Stelzl E., *Z. anal. Chem.*, **219**, 416 (1966).
89. Riley J. P., *Analyst*, **79**, 76 (1954).
90. Ashworth M. R., *Mikrochim. Acta*, **1961**, 5.
- 90a. Fishbein W. N., *Anal. Chim. Acta*, **37**, 484 (1967).
91. Roberson C. E., Austin C. M., *Anal. Chem.*, **29**, 854 (1957).
92. Saltzman B. E., *Anal. Chem.*, **26**, 1949 (1954).
93. Jacobs M. B., Hochheiser S., *Anal. Chem.*, **30**, 426 (1958).
94. Yanagisawa S., Yamate N., Mitsuizawa S., Mori M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2473 (1966).
95. Norwitz G., *Analyst*, **91**, 553 (1966).
96. Comer S. W., Jensen A. V., *Anal. Chem.*, **36**, 799 (1964).

## АЛЮМИНИЙ

Алюминий (Al, ат. вес 26,98) находится в растворах исключительно в трехвалентном состоянии. Гидроокись  $\text{Al}(\text{OH})_3$  начинает осаждаться при  $\text{pH} \sim 4$ , а при  $\text{pH}$  выше 9 переходит в растворимый алюминат-ион. Алюминий образует прочные комплексы с фторидами, оксалатами, тартратами, комплексом и неустойчивые комплексы — с ацетатами.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

## Осаждение

Осаждением гидроокиси  $\text{Al}(\text{OH})_3$  аммиаком [1] или ацетатным буферным раствором при pH 4,5—5,0 можно отделить алюминий от металлов, гидроокиси которых осаждаются при более высоких значениях pH. Можно также осаждасть  $\text{Al}(\text{OH})_3$  избытком аммиака в присутствии соли аммония и отделять его, таким образом, от аммиачных комплексов. При этом необходимо следить, чтобы раствор не был сильно щелочным ( $\text{pH} \leq 8$ ) во избежание потери алюминия из-за превращения части гидроокиси алюминия в растворимый алюминат. В качестве носителя при выделении следов алюминия используются ионы титана, лантана, циркония или железа(III). Применение железа наименее желательно, так как перед определением алюминия его необходимо отделить. При  $\text{pH} \sim 5$   $\text{Al}(\text{OH})_3$  можно осадить аммиаком в присутствии железа после восстановления последнего до Fe(II). Для отделения хрома от алюминия его окисляют до Cr(VI). Если осаждение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  проводить в присутствии перекиси водорода, то можно отделить алюминий от титана и ванадия.

Действием избытка едкого натра алюминий (в виде остающегося в растворе алюмината) отделяют от железа, титана и других нерастворимых в этих условиях металлов [2, 3]. Так как часть алюминия соосаждается с другими гидроокисями, то для более тщательного отделения алюминия необходимо растворить осадок в разбавленной соляной кислоте и повторить осаждение избытком едкого натра. Вместо раствора едкого натра иногда применяют смешанный раствор едкого натра и сульфида натрия. Сульфиды металлов в меньшей степени задерживают алюминий, чем гидроокиси.

При выщелачивании водой содового плава алюминий растворяется в виде алюмината, тогда как железо, титан, цирконий и другие металлы остаются в осадке.

Небольшие количества алюминия можно выделять осаждением в виде 8-оксихинолината [4]. Если раствор содержит фторид-ионы, их маскируют при помощи бериллия, образующего прочные растворимые фторидные комплексы [5].

Железо(III), титан и цирконий отделяют от алюминия осаждением из кислой среды купферомом [6].

Посредством электролиза, используя ртутный катод, можно отделять небольшие количества алюминия от значительно больших количеств Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mn, Cr, Mo, Pb и других металлов. Вместе с алюминием в растворе остаются Be, V, Ti, Zr, Mg, Ca и редкоземельные элементы [6, 7].

## Экстракция

Экстракционные методы применяют главным образом для предварительного отделения макро- и микроколичеств металлов, мешающих определению алюминия. После экстракции хлороформом купферонатов Fe(III), Ti, Zr и Cu из кислого раствора доводят pH раствора до 3,5 и экстрагируют алюминий [8, 9].

Для отделения следов и небольших количеств алюминия экстрагируют хлороформом 8-оксихинолинат, [4, 10, 11] или трифторацетилацетат [12].

Штейнбах и Фрайзер [13] проводят разделение алюминия, галлия и индия при помощи ацетилацетона.

### Ионный обмен

Алюминий относится к металлам, не образующим прочных хлоридных комплексов. При пропускании раствора в 9 н. HCl через сильно основной анионит алюминий получают в элюате (наряду с Ni, Mn, Ca, Mg, Be и Ti), на колонке же остаются Fe, Cu, Zn, Co, Cd и другие металлы [14, 15]. Подобным же образом плутоний отделяют от алюминия на анионите в виде хлоридного комплекса плутония [16].

Из раствора циркония и алюминия в 0,06 н. соляной кислоте и 0,8 н. плавиковой кислоте анионит дауэкс-1 адсорбирует только цирконий [17].

Из кислого раствора роданидов анионит амберлит IRA-400 извлекает железо, а алюминий переходит в элюат [13].

Алюминий, галлий и индий, адсорбированные анионитом из раствора 6 н. соляной кислоты в 2-метоксиэтанол, вымывают поочередно 1 н. раствором соляной кислоты [19].

Используя катиониты, можно отделить алюминий вместе с другими катионами от фосфатов и других анионов [15]. Если затем перевести алюминий в анионные фторидные [20] или сульфосалцилатные комплексы [21], его можно отделить на катионитах от большинства металлов, не образующих этих комплексов.

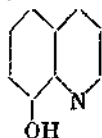
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Экстракционный метод с использованием 8-оксихинолина сравнительно мало чувствителен, но при применении соответствующих маскирующих веществ позволяет достичь высокой селективности определения. Для определения алюминия часто также применяют двуцветный метод с использованием алюминона. Ввиду низкой растворимости комплекса алюминона и алюминия необходимо работать с защитными коллоидами. Метод определения алюминия с применением эриохромцианина отличается высокой чувствительностью и удобен тем, что окрашенная система образует истинные растворы. Ценные аналитические свойства в качестве реагентов на алюминий проявляют также хромазурол и стильбазо. Ион алюминия не обладает хромоформными свойствами, поэтому фотометрические методы его определения основываются исключительно на реакциях с окрашенными органическими реагентами.

Сравнительной оценке фотометрических методов определения алюминия посвящены работы [22—24].

#### Метод с применением 8-оксихинолина

8-Оксихинолин (оксин) образует с алюминием в области pH 4,5—10



внутрикомплексное соединение  $Al(C_9H_6ON)_3$ , которое трудно растворимо в воде и растворимо в хлороформе. Раствор  $Al(C_9H_6ON)_3$  в хлороформе окрашен в желтый цвет, что и используется для фотометрического определения алюминия [11, 25, 26]. Кроме хлороформа, иногда используют четыреххлористый углерод или трихлорэтилен.

Максимум поглощения хлороформного экстракта находится при 390 нм; молярный коэффициент поглощения равен  $7,3 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,27). Раствор 8-оксихинолината в хлороформе начинает сильно поглощать при длине волны менее 370 нм. Экстракты  $Al(C_9H_6ON)_3$  в органических растворителях устойчивы при хранении.

8-Оксихинолин является групповым реагентом и вступает в реакцию со многими металлами, однако при соответствующем подборе маскирующих веществ метод с применением 8-оксихинолина может быть специфическим методом определения алюминия. В зависимости от реагентов, при помощи которых определяют алюминий, и от металлов, сопровождающих алюминий в анализируемом растворе, существует много вариантов метода.

Большие количества железа чаще всего отделяют экстракцией в виде хлоридных, роданидных, купфероновых, теноилтрифторацетоновых и других комплексов [10, 27, 28]. Небольшие количества железа маскируют дипиридиллом или *o*-фенаントролином (рН 4—6) [29], а после восстановления до Fe(II) — цианидом [30]. Мидлтон [31] сначала при рН 2,5—3,0 экстрагирует хлороформом оксихинолинат железа(III), а затем после повышения рН до 4,5—5,0 — оксихинолинат алюминия. При рН 3 железо экстрагируется количественно, а алюминий не экстрагируется. Мотодзима и Хаситани [32] определяют одновременно алюминий и железо в виде оксихинолинов, проводя фотометрирование при различных длинах волн.

Перекись водорода [32] в анализируемом растворе препятствует реакции оксихинолина с титаном, ванадием, ниобием, ураном и церием. Цианид калия маскирует Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Ag, Fe(II).

При добавлении комплексона III или тартрата алюминий удерживается в растворе при таких значениях рН, при которых он обычно гидролизует. Присутствие комплексона III в исследуемом растворе не препятствует экстракции оксихинолината алюминия, если рН раствора выше 8. В аммиачном растворе, содержащем из маскирующих веществ только комплексон III, 8-оксихинолин вступает в реакцию, кроме алюминия, только с Ti, Fe(III), Cu и U.

Тяжелые металлы предварительно можно отделить от алюминия посредством экстракции их в виде дитиокарбаматов или дитизонатов [33]. Из экстракта оксихинолинов алюминия, титана и циркония в хлороформе можно при рН 9,2 рекстрагировать титан и цирконий раствором аммиака [28].

Ванадий и титан отделяют от алюминия экстракцией хлороформом в виде купферонатов из 2 н. серной кислоты. Гольдштейн, Мэнинг и Менис [27] отделяют от алюминия большие количества тория экстракцией из среды с рН 1,5 в виде комплекса с теноилтрифторацетоном.

Алюминий можно определять косвенным методом с применением 8-оксихинолина без экстракции [16]. Алюминий осаждают 8-оксихинолином и отфильтровывают, осадок промывают, растворяют в соляной кислоте и измеряют поглощение кислого раствора оксихинолината при 360 нм.

Фотометрическим методом с применением 8-оксихинолина алюминий определяют в чугунах и сталях [10, 25, 28, 34], жаропрочных сплавах [30], сплавах никеля и меди [3], тории [27, 35], редкоземельных элементах [33], бериллии [36], кремнийсодержащих минералах [29, 37], щелочах [26], растительном материале [31, 38], экстрактах почв [38], полиэтилене [39].

### Реагенты и растворы

1. 8-Оксихинолин, 1%-ный раствор в хлороформе.
2. Стандартный раствор алюминия, 1 мг/мл Al. 17,590 г квасцов  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  растворяют в воде, добавив в нее 5 мл серной кислоты, и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора 0,01 н. серной кислотой.
3. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III), 5%-ный раствор.
4. Перекись водорода, 3%-ный раствор  $H_2O_2$ .
5. Хлороформ.

### Методика определения

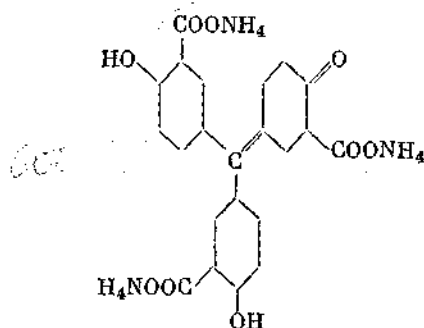
К анализируемому раствору, содержащему не более 60 мкг алюминия, добавляют 2 мл раствора комплексона III и 1 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . По истечении 5 мин, добавляя аммиак, доводят pH раствора до 9, после чего прибавляют 0,1 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 0,1 г KCN и нагревают раствор до 70—80°. После охлаждения доводят pH раствора до  $9,0 \pm 0,2$  разбавленной (0,1 н.) соляной кислотой.

Переносят раствор в делительную воронку и экстрагируют алюминий двумя порциями хлороформного раствора 8-оксихинолина. Объединенный экстракт промывают двумя порциями воды и затем помещают его в мерную колбу емкостью 50 мл (или меньше, сообразно количеству алюминия) и приливают раствор 8-оксихинолина до метки. Поглощение желтого хлороформного раствора измеряют при 390 нм (фиолетовый фильтр). В качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

**Примечание.** Во время экстракции и промывания не следует слишком энергично встряхивать жидкость в делительной воронке, так как при этом может образоваться стойкая эмульсия.

### Метод с применением алюминона

Алюминон (триаммониевая соль ауринтрикарбоновой кислоты)



является трифенилметановым красителем. Слабо кислые и нейтральные растворы его имеют желто-коричневую окраску, которая при подщелачивании раствора переходит в светло-желтую. При подкислении из раствора выпадает осадок труднорастворимой ауринтрикарбоновой кислоты. В среде уксусной кислоты (pH 5,0—5,5) реактив образует с ионами алюминия окрашенное в красный цвет трудно растворимое в воде соединение, которое при низкой концентрации алюминия и в присутствии защитного коллоида (гуммиарабика или желатины) остается в системе в виде псевдораствора. Такие псевдорастворы и используют для фотометрического определения алюминия (Йоз и Хилл, 1927 г.) [41—45].

Интенсивность окраски раствора после окончания цветной реакции возрастает в течение нескольких минут. Усилению интенсивности окраски способствует нагревание раствора. Окраска раствора зависит от избытка алюминона и pH. Предполагают, что в системе образуются различные комплексы с соотношением компонентов от 1:1 до 1:3, которые отличаются оттенком и интенсивностью окраски. Для получения воспроизводимых данных необходимо тщательно соблюдать условия определения поглощения (pH, избыток реагента, температура и длительность нагревания) анализируемых и стандартных растворов.

В продаже встречаются препараты алюминона различного качества. В работе Смита, Зетера и Сиверса [41] описаны способы получения алюминона



с хорошими аналитическими свойствами. В зависимости от используемого препарата значения молярного коэффициента погашения колеблются в пределах от  $1,0 \cdot 10^4$  до  $2,5 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 525 \text{ нм}$  (удельное поглощение 0,36—0,90). Раствор алюминона, используемый в качестве раствора сравнения, сильно поглощает при 525 нм.

Определению алюминия при помощи алюминона мешают главным образом Fe(III), Ti, Be, Cu, Cr, V, Zr и Th. Большие количества железа можно отделить экстракцией или электролитически на ртутном катоде или же осадить вместе с титаном фениларсоновой кислотой [1]. Небольшие количества Fe(III) восстанавливают до Fe(II) тиогликолевой или аскорбиновой кислотой. При содержании Fe(II), в пятьдесят раз превышающем количество алюминия, присутствие железа не влияет на результаты определения Al, но при содержании железа в сто раз больше результаты завышаются на 25%.

Чтобы отделить алюминий от марганца, меди, никеля, цинка и других металлов, его соосаждают с железом(III) при pH 4—5.

Если содержание титана в три раза меньше содержания алюминия, то его присутствие не влияет на определение алюминия. При равных количествах обоих металлов результаты определения алюминия завышаются примерно на 30%. Титан отделяют от алюминия экстракцией в виде купфероната [8].

Медь маскируют гипосульфитом. Присутствие хлористого аммония замедляет реакцию алюминона с бериллием. Небольшие количества хрома и после превращения в Cr(VI) не мешают определению алюминия. Большие количества хрома можно отделить в виде хромилхлорида.

Раствор, анализируемый на содержание алюминия, не должен содержать тартратов, цитратов, фторидов, оксалатов и комплексона III, которые дают с алюминием прочные комплексы.

Алюминоновый метод используется для определения алюминия в стали [44, 46], сплавах олова, сурьмы и свинца [42], титана [48] и цинка [47], минералах [1], воде и сточных водах [20, 48], каменной соли и едких щелочах [4].

### *Реагенты и растворы*

1. Алюминон, 0,1%-ный раствор. 100 мг алюминона растворяют в воде, приливают 10 мл 1%-ного раствора бензойной кислоты в метиловом спирте и доливают раствор водой до 100 мл. Реагент следует хранить в склянке из темного стекла и использовать только через неделю после приготовления. Бензойную кислоту добавляют для устойчивости алюминона.

2. Стандартный раствор алюминия, 1 мг/мл Al. О способе приготовления см. стр. 102.

3. Гуммиварабик, 1%-ный раствор.

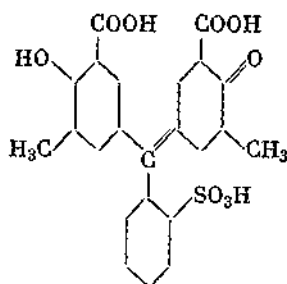
4. Ацетат аммония, 25%-ный раствор.

### *Методика определения*

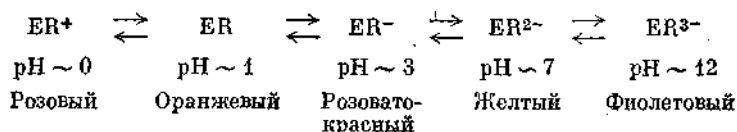
Доводят pH анализируемого раствора, содержащего не более 80 мкг алюминия, до 1, переносят в мерную колбочку емкостью 50 мг, приливают 2 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты и дают 5-минутную выдержку. Добавляют 5 мл раствора гуммиварабика, 5 мл раствора ацетата аммония, разбавляют водой примерно до 35 мл, приливают 10 мл раствора алюминона, перемешивают и погружают колбочку на 10 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения колбочки с окрашенным раствором доливают раствор водой до метки, перемешивают и измеряют поглощение раствора при 525 нм (зеленый фильтр), используя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

## Метод с применением эриохромцианина R

Эриохромцианин R (краткое обозначение ER), трифенилметановый краситель,



в зависимости от степени депротонизации в водных растворах имеет различное окрашивание. Схематически это можно представить следующим образом:



В слабо кислой среде эриохромцианин R взаимодействует с алюминием с образованием фиолетово-красного растворимого в воде комплекса, который используют для фотометрического определения алюминия [50—53]. Хилл [52] показал, что соотношение Al : ER в комплексе равно 1 : 3. Соединение такого состава образуется при избытке эриохромцианина R. Если этот избыток не слишком велик, образуются также комплексы с соотношением компонентов 1 : 1 и 1 : 2, эти комплексы имеют такую же окраску, но менее интенсивную.

Оптимальное значение pH реакции лежит в пределах 6,2—6,5. При pH выше 6,5 комплекс начинает разлагаться, а при pH ниже 6,2 желтая окраска находящегося в избытке реагента переходит в розово-красную, что снижает светопоглощение окрашенной системы (раствором сравнения служит раствор реагента в холостом опыте).

На рис. 27 представлена кривая поглощения эриохромцианина R и его комплекса с алюминием (pH 6,4). Молярный коэффициент поглощения комплекса при  $\lambda_{\max} = 535$  нм составляет  $6,5 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 2,4). Метод с применением эриохромцианина обладает наибольшей чувствительностью среди известных методов фотометрического определения алюминия.

Чувствительность метода ( $\epsilon \sim 10,0 \cdot 10^4$ ) можно еще повысить, сдвинув  $\lambda_{\max}$  до 595 нм, если в анализируемый раствор перед добавлением эриохромцианина R ввести ацетатный буфер, в котором содержится 0,7% полициклического кетоамина [54].

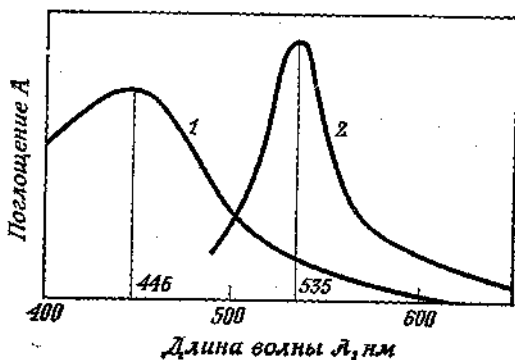


Рис. 27. Кривые поглощения растворов (pH 6,4).

1 — эриохромцианин R; 2 — комплекс с алюминием.

Определению алюминия посредством эриохромцианина R мешает Fe(III). После восстановления (при помощи тиогликолевой или аскорбиновой кислоты) до Fe(II) оно не мешает определению, даже если его содержится в растворе в 50 раз больше, чем алюминия. При стократном избытке железа результаты определения алюминия завышаются на 7%. Результаты определения алюминия также бывают завышены, если содержание титана в анализируемом растворе превышает содержание алюминия (например, если титана в два раза больше, результаты завышены примерно на 20%). Лантан и индий не мешают определению алюминия. Избыток хрома(III) мешает появлению окраски. При пятидесятикратном избытке хрома степень окрашивания системы Al — ER уменьшается в два раза. Медь, образующая окрашенный комплекс с эриохромцианином, маскируется гипосульфитом [37]. Цинк, свинец, никель, олово и марганец не мешают определению алюминия [55]. Бериллий, ванадий и цирконий следует отделять от алюминия до проведения определения. В присутствии комплексона III эриохромцианин образует окрашенные комплексы только с бериллием и цирконием, в присутствии же фторидов комплекс с эриохромцианином дает только ванадий. Тартраты и цитраты мешают реакции эриохромцианина с алюминием.

Некоторые восстановители, например сульфит и гипосульфит натрия, разрушают хромофорную группу эриохромцианина, но эта реакция обратима. Избыток перекиси водорода восстанавливает хромофорные свойства реагента. Другие восстановители — тиогликолевая и аскорбиновая кислоты, гидроксилламин и сероводород — не действуют на эриохромцианин.

Описанным методом определяют алюминий в стали [2, 7, 56—59], сплавах меди [53, 55, 60, 61], цинке [62], железных рудах [52, 54], пищевых продуктах и биологическом материале [9, 15].

Шольс и Тулборн [63] применили этот метод для автоматического определения алюминия в шлаковых отходах производства стали.

### *Реагенты и растворы*

1. Эриохромцианин R, 0,04%-ный раствор в воде, добавляя HCl, доводят pH раствора до  $\sim 2,5$  (1 мл 1 н. HCl на 250 мл раствора). Раствор устойчив при хранении.

2. Стандартный раствор алюминия, 1 мг/мл Al. О способе приготовления см. стр. 102.

3. Аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор, свежеприготовленный.

4. Ацетат аммония, 50%-ный раствор (pH раствора  $\sim 7$ ).

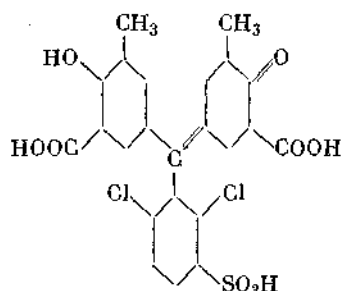
### *Методика определения*

К 25 мл анализируемого раствора, содержащего не более 15 мкг алюминия, прибавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты. Доводят pH раствора до  $2,0 \pm 0,4$ , через 5 мин добавляют 5 мл раствора эриохромцианина и 5 мл раствора ацетата аммония, перемешивают. Приливая воду, доводят объем раствора до 50 мл, перемешивают и спустя 5 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при 535 нм (желто-зеленый фильтр), используя в качестве раствора сравнения раствор холостого опыта.

### *Другие методы определения алюминия*

Большую группу органических реагентов, используемых для определения алюминия, составляют трифенилметановые красители. Выше уже были описаны методы с применением алюминона и эриохромцианина.

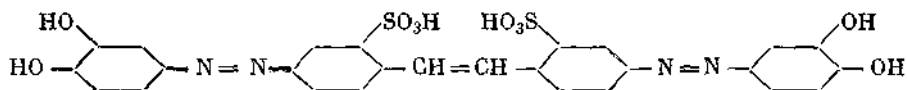
Альберон (хромазурил S) как реагент на алюминий



подобен эриохромцианину R [64—67]; чувствительность его несколько меньше ( $\varepsilon \sim 5,0 \cdot 10^4$ ), но комплекс его с алюминием более устойчив при хранении и обладает большей устойчивостью к действию восстановителей. Тихонов [68] применял альберон для определения высокого содержания алюминия (до 10%) в соединениях магния и титана методом дифференциальной спектрофотометрии.

Для фотометрического определения алюминия применяют также ксиленоловый оранжевый (pH 3,4;  $\varepsilon = 2,1 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 555 \text{ нм}$ ) [69—72], пирокатехиновый фиолетовый [73, 74], метилтимоловый синий [75, 76], хромоксановый синий В [77] и хромоксановый фиолетовый R [78]. Этими методами определяют алюминий в стали [65, 67], цветных металлах [78], уране [69], титане [75, 76], минералах [67, 74], экстрактах почв [70a]. Ксиленоловый оранжевый применяют при дифференциальном спектрофотометрическом определении алюминия [71a].

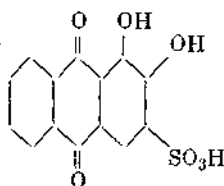
Кроме трифенилметановых красителей для определения алюминия используются также азокрасители, и чаще всего реагент стильбазо [79—84].



Молярный коэффициент поглощения комплекса стильбазо с алюминием равен  $1,8 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 496 \text{ нм}$ . Избыток реагента довольно сильно поглощает при максимуме поглощения комплекса. С помощью стильбазо можно определять алюминий при большом избытке хрома(III). Интенсивность окраски комплекса в значительной степени зависит от pH среды. Стильбазо применяется при определении алюминия в стали и чугуна [81—83], цинке [81], серебре [84].

Для определения алюминия используются также такие азокрасители, как арсеназо [6, 85], хромотроп 2С [86], кальцихром (формула дана на стр. 202) [87] и 4,4'-диэтиламино-2,2'-диоксиназобензол-5-сульфокислота ( $\varepsilon = 4,1 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 540 \text{ нм}$ ) [88].

Ализарин S (ализариновый красный С)



образует с ионами алюминия в слабо кислой среде прочную суспензию трудно-растворимого красного комплекса [89—91]. Присутствие в системе избытка ионов кальция вдвое повышает чувствительность метода. Согласно Паркеру и Годарду [89], в присутствии кальция образуется тройной комплекс. Этим методом определяют алюминий, в частности, в биологическом материале [90] и стали [91].

Оуэнс и Йоз определяют алюминий с помощью 2-хлоризаринсульфокислоты [92] и 2-феноксизинизарино-3,4-дисульфокислоты [93].

Для фотометрического определения алюминия применяют также феррон [94, 95], вирогаллоловый красный [96] и сематоксидин [97, 98]. Капитанчик и сотр. [97] определяют окись алюминия, находящуюся в виде включений в металлическом алюминии, растворя образец в смеси винной и лимонной кислот и хлорида ртути. Нерастворившуюся окись отделяют осаждением, сплавляют с пиросульфатом и после растворения плава определяют фотометрически.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Долаберидзе Л. Д., Политова Ю. В., Геелесиани Л. Т., Джалиашвили А. Г., Зав. лаб., 30, 1439 (1964).
2. Hill U. T., Anal. Chem., 31, 429 (1959).
3. Burke K. E., Anal. Chem., 38, 1608 (1966).
4. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
5. Таманаяв И. В., Виноградова А. Д., ЖАХ, 14, 487 (1959).
6. Кузнецов В. И., Голубцова Р. Б., Зав. лаб., 22, 161 (1956).
7. Blair D., Power K., Griffiths D. L., Wood J. H., Talanta, 7, 80 (1960).
8. Corbett J. A., Analyst, 78, 20 (1953).
9. Thaler H., Muhlberger F. H., Z. anal. Chem., 144, 241 (1955).
10. Specker H., Kuchtner M., Hartkamp H., Z. anal. Chem., 142, 166 (1954).
11. Kambara T., Hashitani H., Anal. Chem., 31, 567 (1959).
12. Scribner W. G., Treat W. J., Wets J. D., Moshier R. W., Anal. Chem., 37, 1136 (1965).
13. Steinbach J. E., Freiser H., Anal. Chem., 26, 375 (1954).
14. Horton A. D., Thomason P. F., Anal. Chem., 28, 1326 (1956).
15. Seibold M., Z. anal. Chem., 173, 388 (1960).
16. Evans H. B., Hashitani H., Anal. Chem., 36, 2032 (1964).
17. Freund H., Miner F. J., Anal. Chem., 25, 564 (1953).
18. Teicher H., Gordon L., Anal. Chem., 23, 930 (1951); Anal. Chim. Acta, 9, 507 (1953).
19. Korkisch J., Hazan J., Anal. Chem., 36, 2308 (1964).
20. Noll C. A., Stefanelli L. J., Anal. Chem., 35, 1914 (1963).
21. Marczenko Z., Chem. anal., 4, 437 (1959).
22. Молат Л. А., Мустафин И. С., Фрумина Н. С., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 11, 231 (1960).
23. Giebler G., Z. anal. Chem., 184, 401 (1961).
24. Тухонов В. И., ЖАХ, 21, 829 (1966).
25. Kassner J. L., Ozier M. A., Anal. Chem., 23, 1453 (1951).
26. Kenyon O. A., Bewick H. A., Anal. Chem., 24, 1826 (1952).
27. Goldstein G., Manning D. L., Menis O., Talanta, 2, 52 (1959).
28. Dagnall R. M., West T. S., Young P., Analyst, 90, 13 (1965).
29. Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 19, 413 (1958).
30. Zibulsky H., Slowinski M. F., White J. A., Anal. Chem., 31, 280 (1959).
31. Middleton K. R., Analyst, 89, 421 (1964).
32. Motojima K., Hashitani H., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 458 (1956); Japan Analyst, 6, 642 (1957); 7, 478 (1958).
33. Черныхов Ю. А., Добкина Б. М., Зав. лаб., 25, 131 (1959).
34. Claassen A., Bastings L., Visser J., Anal. Chim. Acta, 10, 373 (1954).
35. Margerum D. W., Sprain W., Banks C. W., Anal. Chem., 25, 249 (1953).
36. Pollock E. N., Zopatti L. P., Anal. Chim. Acta, 28, 68 (1963).
37. Riley J. P., Williams H. P., Mikrochim. Acta, 1959, 825.
38. Paul J., Mikrochim. Acta, 1966, 1075.
39. Bolleter W. T., Anal. Chem., 31, 201 (1959).
40. Hynek R. J., Wrangell L. J., Anal. Chem., 28, 1520 (1956).
41. Smith W. H., Sager E. E., Siewers I. J., Anal. Chem., 21, 1334 (1949).
42. Luke C. L., Braun K. C., Anal. Chem., 24, 1120, 1122 (1952).
43. Codell M., Norwitz G., Anal. Chem., 25, 1437 (1953).
44. Конкин В. Д., Зав. лаб., 20, 414 (1954).
45. Молат Л. А., Кульберг Л. М., ЖАХ, 11, 198 (1956).

46. Bendigo B. B., Bell R. K., J. Res. Nat. Bur. Stand., 64A, 235 (1960).
47. Pellowe E. F., Hardy F. R., Analyst, 79, 225 (1954).
48. Committee Methods Analysis of Trade Effluents, Analyst, 82, 443 (1957).
49. Marczenko Z., Stepień A., Chem. anal., 5, 247 (1960).
50. Hegedüs A. J., Mikrochim. Acta, 1963, 831.
51. MacNulty B. J., Hunter G. J., Barrett D. G., Anal. Chim. Acta, 14, 368 (1956).
52. Hill U. T., Anal. Chem., 28, 1419 (1956).
53. Pohl H., Z. anal. Chem., 133, 322 (1951).
54. Hill U. T., Anal. Chem., 38, 654 (1966).
55. Мальцев В. Ф., Лукьяненко Л. Л., Кукуй Д. М., Зав. лаб., 27, 807 (1961).
56. Lillie H., Sturzebecher B., Chem. Techn., 8, 672 (1956); 9, 364 (1957).
57. Scholes P. H., Smith D. V., Analyst, 83, 615 (1958); J. Iron Steel Inst., 195, 190 (1960).
58. Lillie H., Rosin H., Z. anal. Chem., 160, 261 (1958).
59. Studlar K., Echler V., Chemist-Analyst, 51, 68 (1962).
60. Doxnel C., Chim. analyt., 38, 244 (1956).
61. Lillie H., Chem. Techn., 9, 421 (1957).
62. Ikenberry L. C., Thomas A., Anal. Chem., 23, 1806 (1951).
63. Scholes P. H., Thulbourne C., Analyst, 88, 702 (1963).
64. Кашковская Е. А., Мустафин И. С., Зав. лаб., 24, 1189 (1958).
65. Brockmann H., Keller H., Arch. Eisenhüttenw., 35, 367 (1964).
66. Pakalus P., Anal. Chim. Acta, 32, 57 (1965).
67. Buck L., Chim. analyt., 46, 10 (1965).
68. Тихонов В. Н., ЖАХ, 19, 1204 (1964).
69. Будешинский Б., ЖАХ, 18, 1071 (1963).
70. Ootomo M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 7 (1963).
- 70a. Pritchard D. T., Analyst, 92, 103 (1967).
71. Тихонов В. Н., ЖАХ, 20, 941 (1965).
- 71a. Артемьева В. Я., Зав. лаб., 33, 426 (1967).
72. Dvorak J., Nyvitova E., Mikrochim. Acta, 1966, 1082.
73. Anton A., Anal. Chem., 32, 725 (1960).
74. Wilson A. D., Sergeant G. A., Analyst, 88, 109 (1963).
75. Тихонов В. Н., ЖАХ, 21, 275 (1966).
76. Тихонов В. Н., Гранкина М. Я., Зав. лаб., 32, 278 (1966).
77. Шеянова Ф. Р., Маленская В. П., Зав. лаб., 23, 907 (1957).
78. Мустафин И. С., Лисенко Н. Ф., ЖАХ, 17, 1052 (1962).
79. Кузнецов В. И., Каранович Г. Г., Драпкина Д. А., Зав. лаб., 16, 787 (1950).
80. Wetlesen C. U., Otang S. H., Anal. Chim. Acta, 24, 294 (1961).
81. Jean M., Anal. Chim. Acta, 10, 526 (1954).
82. Азринская Н. А., Зав. лаб., 23, 279 (1957).
83. Wetlesen C. U., Anal. Chim. Acta, 26, 191 (1962).
84. Кабанова О. Л., Данющенко М. А., ЖАХ, 18, 780 (1963).
85. Кузнецов В. И., Голубцова Р. Б., Зав. лаб., 21, 1422 (1955).
86. Majumdar A. K., Savariar C. P., Anal. Chem., 174, 269 (1960).
87. Ishii H., Etanaga H., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1721 (1966).
88. Florence T. M., Anal. Chem., 37, 704 (1965).
89. Parker C. A., Goddard A. P., Anal. Chim. Acta, 4, 517 (1950).
90. Oelschläger W., Z. anal. Chem., 154, 321 (1957).
91. Corbett J. A., Guerin B. D., Analyst, 91, 490 (1966).
92. Owens E. G., Yoe J. H., Anal. Chem., 31, 384 (1959).
93. Owens E. G., Yoe J. H., Talanta, 8, 505 (1961).
94. Bril J., Mikrochim. Acta, 1958, 212.
95. Green H., Metallurgia, 57, 157 (1958).
96. Tanaka T., Nakagawa Y., Honda S., Japan Analyst, 10, 1148 (1961).
97. Kapitańczyk K., Kurzawa Z., Miedzinski M., Roczniki Chem., 30, 607 (1956).
98. Nowicka-Jankowska T., Zmijewska W., Chem. anal., 3, 980 (1958).

## БЕРИЛЛИЙ

Бериллий (Be, ат. вес 9,012) образует бесцветные катионы  $Be^{2+}$ . По химическим свойствам бериллий приближается к магнию и алюминию. Гидроксид  $Be(OH)_2$  осаждается при  $pH \sim 6$ , а при повышении  $pH$  до  $\sim 13,5$  снова растворяется. Свежеосажденная  $Be(OH)_2$  растворяется в  $Na_2CO_3$  вследствие образования малоустойчивого карбонатного комплекса. Бериллий образует не очень прочные комплексы с цитратами, тартратами и фторидами. Как бериллий, так и его соединения очень токсичны.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

### Осаждение

Осаждение гидроокиси бериллия аммиаком при  $\text{pH} \sim 8$  (в качестве носителя можно использовать алюминий) позволяет отделить его от  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$  [после предварительного окисления  $\text{Cr(III)}$  до  $\text{Cr(VI)}$ ]. Железо также остается в растворе при маскировании его тиогликолевой кислотой. В присутствии комплексона III с металлами 3-й аналитической группы аммиак, кроме бериллия, осаждает только  $\text{Ti}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Nb}$  и  $\text{Ta}$ .

После сплавления пробы, содержащей бериллий, с едким натром в никелевом тигле и выщелачивания плава водой бериллий переходит в раствор, а в осадке остаются гидроокиси  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ti}$  и др. В присутствии больших количеств элементов, гидроокиси которых не растворяются в растворе едкого натра, осадок может захватывать некоторые количества бериллия. В этом случае рекомендуется повторное сплавление выделенного и прокаленного осадка с едким натром и выщелачивание плава [1—3].

Фишер и Вернет [1] отделяют большие количества алюминия и титана от следов бериллия, насыщая раствор, содержащий  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , газообразным хлористым водородом. Выделенный осадок хлоридов алюминия и титана практически не содержит бериллия.

Бериллий можно отделить от многих металлов осаждением его в виде фосфата совместно с титаном в качестве носителя [4]. Следы бериллия выделяют из раствора соосаждением его с метиленовым голубым и таннином при  $\text{pH} 8-10$  [5]. При электролитическом выделении металлов на ртутном катоде бериллий остается в растворе [2, 6].

### Экстракция

Наиболее часто бериллий отделяют от других металлов экстракцией с применением ацетилацетона. В качестве экстрагентов используют бензол или четыреххлористый углерод [6—10]. При  $\text{pH} 4-5$  бериллий отделяется от магния, кальция и фосфатов. В присутствии комплексона III при той же кислотности в водной фазе остаются также железо и алюминий, однако в экстракт вместе с бериллием все же переходят микроколичества  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$ . После экстракционного отделения ацетилацетоната бериллия и подщелачивания водного раствора аммиаком можно экстрагировать ацетилацетонаты железа и алюминия.

Скрибнер и сотр. [10а] для экстракционного отделения бериллия применяют трифторацетилацетон и гексафторацетилацетон.

### Ионный обмен

Рябчиков и Бухтияров [11] отделяют бериллий от алюминия и железа, используя большую прочность их оксалатных комплексов. Раствор оксалатов с  $\text{pH} 4,4$  пропускают через сильно кислотный катионит. Комплексы железа и алюминия переходят в элюат (окончание прохождения железа устанавливают с помощью роданида). Задержанный на колонке бериллий вымывают 10%-ной соляной кислотой.

Отделить бериллий от алюминия и железа на катионите можно также пропусканием через колонку слабо кислого раствора ( $\text{pH} 4$ ), содержащего комплексон III [12].

Для отделения бериллия от фосфатов анализируемый раствор с  $\text{pH} 2,8$  пропускают через колонку с катионитом в  $\text{H}$ -форме.

Отделение бериллия от многих катионов с использованием катионитом может быть осуществлено путем ступенчатого элюирования металлов растворами кислот различной концентрации [10, 13].

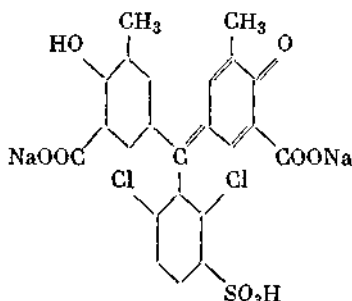
Коркиш и Алюваллиа [14] отделяют бериллий на анионите от больших количеств урана, применяя в качестве элюента для бериллия смесь азотной кислоты с метанолом.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

В большинстве фотометрических методов определения бериллия в качестве реагентов используют азо- и трифенилметановые красители. Наибольшей чувствительностью характеризуются метод с применением альберона и особенно более новый метод с применением бериллона III. Оба метода отличаются высокой избирательностью.

#### Альбероновый метод

Альберон (хромазурол S, натриевая соль 2'',6''-дихлор-5,5'-дикарбокси-3,3'-диметил-4-оксифуксон-3''-сульфокислоты)



дает с бериллием цветную реакцию, которую широко применяют для определения Be [15—19]. Название реагента — альберон — связано с применением его для определения алюминия и бериллия.

Цветную реакцию альберона с бериллием проводят или в слабо кислой среде (рН 4—5) [16, 19], или же в щелочных растворах [15, 17, 18]. В первом случае метод обладает большей избирательностью.

Адамович и сотр. [20] установили, что при рН 4,5 в растворе образуется комплекс с соотношением компонентов 1 : 1. Ион бериллия замещает атом водорода в карбоксильной группе и образует координационную связь с атомом кислорода оксигруппы.

В растворе с рН 4,6 в присутствии комплексона III, маскирующего многие металлы, альбероновый метод определения бериллия обладает очень высокой избирательностью [19]. Необходимое для реакции значение рН обеспечивают с помощью ацетатного буфера. Поглощение раствора комплекса зависит от рН среды, а также концентрации альберона, комплексона III и ацетатного буфера. Поглощение возрастает с увеличением концентрации альберона и уменьшается с увеличением концентрации комплексона III и ацетата.

Значение рН среды 4,6 является оптимальным. При более низких значениях рН сильно возрастает поглощение альберона, а при более высоких — комплексон III значительно снижает поглощение комплекса альберона с бериллием. В этих условиях трудно определить точное значение молярного коэффициента погашения раствора комплекса. Максимум поглощения комплекса при использовании раствора реагента в качестве раствора сравнения находится при  $\sim 570$  м. При этой длине волны в условиях реакции, указанных ниже, молярный коэффициент погашения составляет  $\sim 5,0 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,55).

При рН 4,6 комплекс бериллия с альбероном образуется очень быстро и при комнатной температуре сохраняет устойчивость не менее 4 час. В интер-



вале 15—35° поглощение постоянно, но при температуре выше 35° оно начинает уменьшаться.

Комплексон III хорошо маскирует Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Pb, V(IV), W, Zn. При содержании меди в количестве 2 мг результаты определения бериллия завышаются на 2%. Добавляя аскорбиновую кислоту, можно восстановить Fe(III) до Fe(II) и V(V) до V(IV) и тем самым значительно снизить их мешающее влияние. В присутствии алюминия и хрома(III), комплексонаты которых образуются медленно, после прибавления комплексона III раствор необходимо нагреть для ускорения этого процесса. Цирконий мешает определению бериллия даже в присутствии комплексона III. Влияние циркония устраняют добавлением винной кислоты.

Из анионов определению бериллия сильно мешают фториды и несколько в меньшей мере — фосфаты.

Альбероновым методом определяют бериллий в минералах, рудах, бронзах и в различных солях [19].

### *Реагенты и растворы*

1. Альберон, 0,06%-ный раствор. 60 мг альберона растворяют в воде и разбавляют раствор водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл.

2. Стандартный раствор бериллия, 1 мг/мл Be. 1,9640 г сульфата бериллия  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде с добавлением 1 мл конц. HCl и разбавляют водой в мерной колбе до объема 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Комплексон III, 10%-ный раствор.

4. Ацетатный буферный раствор с pH 4,6. 238 г ацетата натрия растворяют в 500 мл воды, прибавляют 102 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до объема 1 л. Полученный раствор после пятикратного разбавления имеет pH 4,6.

### *Методика определения*

К слабо кислому анализируемому раствору, содержащему не менее 80 мкг Be, добавляют ~20 мг аскорбиновой кислоты, 2 мл раствора комплексона III, доводят pH смеси с помощью разбавленного раствора NaOH до 4—5 и после 5-минутной выдержки прибавляют воду до объема ~40 мл, затем вводят 5 мл раствора альберона, разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют поглощение при 570 нм (оранжево-желтый фильтр) относительно раствора холостого опыта.

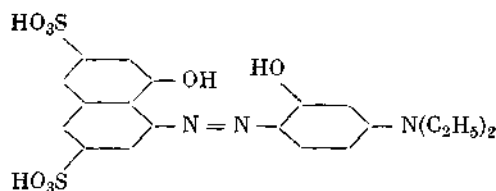
**Примечание.** В присутствии алюминия и хрома (в количествах более 1 мг) раствор необходимо нагреть до ~90° и перед введением альберона охладить. Если в анализируемом растворе содержится цирконий, следует добавить соответствующее количество винной кислоты.

### **Метод, основанный на применении бериллона III**

Кузнецов и сотр. [21] исследовали 16 органических реагентов, дающих цветные реакции с бериллием, и пришли к выводу, что в качестве реагентов для фотометрического определения бериллия наилучшими являются синтезированные ими два азосоединения, которые они называли бериллоном III и бериллоном IV. Эти соединения, по мнению авторов, превосходят такие реагенты, как бериллон I и II, альберон, алюминон и др.

Пакалнс и Флайн [22] подробно исследовали метод определения бериллия с помощью бериллона III [1-(4-дизтиламино-2-оксифенилазо)-8-оксип-

нафталин-3,6-дисульфокислота]



Бериллон III

Бериллон III образует с бериллием в нейтральной или слабо щелочной среде растворимый в воде комплекс малинового цвета.

Метод с применением бериллона III обладает высокой чувствительностью. Молярный коэффициент погашения при  $\lambda_{\text{макс}} = 526 \text{ нм}$  составляет  $1,92 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 2,13).

Раствор самого реагента (оранжево-коричневый) имеет максимум поглощения при 500 нм, т. е. довольно близко к максимуму поглощения комплекса, что до некоторой степени усложняет определение, поскольку поглощение самого реагента, используемого в качестве раствора сравнения при измерении поглощения комплекса, достигает больших значений. Интенсивность окраски достигает максимума через 5 мин после добавления реагента и не изменяется в течение двух дней.

Определение бериллия с помощью бериллона III в щелочной среде (рН ~ 13) и использование комплексона III и триэтанолamina в качестве реагентов, маскирующих другие металлы, делает метод высокоизбирательным. При содержании бериллия порядка 5 мкг на определение практически не влияют находящиеся в 1000-кратном избытке Al, Ca, Cd, Co, Cr(III), Cu, Fe(III), Mg, Mn(II), Mo, Ni, Pb, Sn, V, W и Zn. В присутствии тория и циркония в количестве 2 мг результаты определения оказываются заниженными на 10–14%, а в присутствии 5 мг урана — завышенными на 10%. Значительное влияние на определение бериллия оказывает титан: в присутствии 0,5 мг титана результаты определения оказываются завышенными на 6%. Фториды, фосфаты, сульфаты и хлориды не влияют на результаты. Из вышеизложенного следует, что при определении бериллия во многих материалах его необходимо предварительно отделить от других элементов.

Пакалнс и Флайн [22] подтвердили более высокую избирательность разработанного ими метода с применением бериллона III по сравнению с методами, основанными на использовании бериллона II и альберона.

#### Реагенты и растворы

1. Бериллон III, 0,02%-ный раствор. 50,0 мг реагента растворяют в 25 мл воды, куда предварительно добавляют 0,25 мл 10%-ного раствора NaOH, и разбавляют раствор в мерной колбе до 250 мл.

2. Стандартный раствор бериллия, 1 мг/мл Be. О приготовлении см. стр. 112.

3. Маскирующий раствор. 10 г комплексона III растворяют в 80 мл воды, добавляют 6 мл триэтанолamina и разбавляют раствор водой до 100 мл.

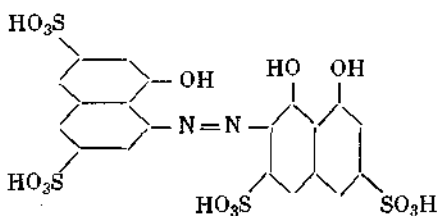
#### Методика определения

Слабо кислый анализируемый раствор (рН 2–3) объемом ~5 мл, содержащий не более 10 мкг Be, вносят в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 2,5 мл маскирующего раствора, 2 мл 10%-ного раствора NaOH, перемешивают и оставляют на 5 мин, после чего разбавляют до ~35 мл и остав-

ляют еще на 5 мин. Далее вводят 10 мл раствора бериллона III, доливают водой до метки, перемешивают и через 10 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при 530 нм (желто-зеленый фильтр) относительно раствора холостого опыта.

### ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Кроме бериллона III, для фотометрического определения бериллия широко применяется еще один азокраситель — бериллон II (натриевая соль), предложенный Лукиным и Заварихиной [23]. Теми же авторами описан

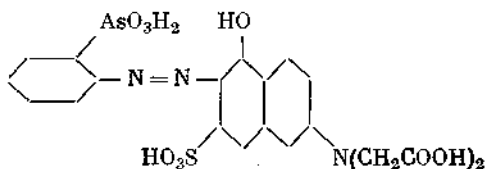


Бериллон II

также бериллон I, отличающийся от бериллона II только тем, что вместо группы  $-\text{OH}$  в *peri*-положении к азогруппе в нем содержится аминогруппа. Этот реагент не нашел практического применения.

При определении бериллия с помощью бериллона II [24, 25] цветную реакцию проводят при pH 12—13; молярный коэффициент поглощения комплекса составляет  $1,2 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 630$  нм. Этот метод используется для определения бериллия в алюминиевых сплавах [26] и в бериллиевых рудах (0,001—0,35% BeO) [4].

Рекомендованный Кузнецовым и сотр. [21] бериллон IV (наряду с выше-рассмотренным бериллоном III) применялся для определения бериллия в алюминиевых сплавах [27].



Бериллон IV

Чувствительность метода с применением бериллона IV примерно такая же, как и при использовании бериллона III. Максимум поглощения комплекса находится при 530 нм, реагента — при 485 нм.

Кроме перечисленных реагентов, для определения бериллия применяют также следующие азокрасители: *n*-нитробензолазоорцин [28—31], арсеназо I [32], торон [9, 33], хлорфосфоназо Р [34], хромотроп 2С [35]. К группе бисазокрасителей принадлежит также черный сульфоновый прочный F [36].

Для определения бериллия применяются многие трифенилметановые красители. Так, помимо альберона, для определения бериллия используются алюминон [37—41], эриохром цианин R [15а, 42, 43] и ксиленоловый оранжевый [44]. С помощью алюминона бериллий определяют в сплавах меди [37] и ниобия [41] и в воздухе [40].

Известен также хинализариновый метод определения бериллия [1, 4]. Бериллий образует с хинализарином в щелочной среде комплекс голубого цвета.

Оуэнс и Йоз [45, 46] определяют бериллий с помощью ализарина S, хинизарин-2-сульфокислоты и 2-(4'-сульфофенокси)хинизарин-3-сульфокислоты. Последний реагент образует с бериллием при pH 6 фиолетовый комплекс. Мешающие катионы маскируют добавлением комплексоната кальция.

В экстракционно-фотометрическом методе определения бериллия измеряют поглощение хлороформного экстракта внутрикомплексного соединения бериллия с 8-оксихинолином [47].

В косвенном фотометрическом методе определения бериллия его осаждают в виде фосфата бериллия-аммония, после чего определяют содержащийся в нем фосфат в виде желтой фосфориномолибденовой кислоты [48].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer W., Wernet J., *Angew. Chem.*, 60, 129 (1948).
2. Toribara T. Y., Sherman R. E., *Anal. Chem.*, 25, 1595 (1953).
3. Rutkowski W., *Chem. anal.*, 8, 389 (1963).
4. Цыкина Б. С., Дасидович Н. К., *Зав. лаб.*, 23, 280 (1957).
5. Sudhalatha K., *Talanta*, 10, 934 (1963).
6. Toribara T. Y., Chen P. S., *Anal. Chem.*, 24, 539 (1952).
7. Steinbach J. F., Freiser H., *Anal. Chem.*, 25, 881 (1953).
8. Алимарин И. П., Губало И. М., *ЖАХ*, 11, 389 (1956).
9. Athavale V. T., Lye C. S., Tillu M. M., *Anal. Chim. Acta*, 24, 263 (1961).
10. Merrill J. R., Honda M., Arnold J. R., *Anal. Chem.*, 32, 1420 (1960).
- 10a. Scribner W. G., Borchers M. J., Treat W. J., *Anal. Chem.*, 38, 1779 (1966).
11. Рабчиков Д. И., Бузмиаров В. Е., *ЖАХ*, 9, 196 (1954).
12. Nadkarni M. N., Varde M. S., Athavale V. T., *Anal. Chim. Acta*, 16, 421 (1957).
13. Strelow F. W., *Anal. Chem.*, 33, 542 (1961).
14. Korkisch J., Ahluwalia S. S., *Talanta*, 11, 1623 (1964).
15. Wood J., *Mikrochim. Acta*, 1955, 11.
- 15a. Sommer L., Kuban V., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 32, 4355 (1967).
16. Мустафин И. С., Мамеев Л. О., *Зав. лаб.*, 24, 259 (1958).
17. Silverman L., Shideler M. E., *Anal. Chem.*, 31, 152 (1959).
18. Katsube Y., Uesugi K., Yoe J. H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 72 (1961).
19. Pakalns P., *Anal. Chim. Acta*, 31, 576 (1964).
20. Адамович Л. П., Моргуль-Мешикова О. В., Юцис Б. В., *ЖАХ*, 17, 678 (1962).
21. Кузнецов В. И., Большакова Л. И., Фан-Мин-э, *ЖАХ*, 18, 160 (1963).
22. Pakalns P., Flynn W. W., *Analyst*, 90, 300 (1965).
23. Лукин А. М., Завазихина Г. Б., *ЖАХ*, 11, 393 (1956).
24. Каранович Г. Г., *ЖАХ*, 11, 400 (1956).
25. Адамович Л. П., Мирная А. П., *ЖАХ*, 18, 292 (1963).
26. Буданова Л. М., Жукова Н. А., *Зав. лаб.*, 25, 411 (1959).
27. Буданова Л. М., Пинаева С. Н., *Зав. лаб.*, 32, 401 (1966).
28. Vinci F. A., *Anal. Chem.*, 25, 1580 (1953).
29. Pollock J. B., *Analyst*, 81, 45 (1956).
30. White J. C., Meyer A. S., Manning D. L., *Anal. Chem.*, 28, 956 (1956).
31. Covington L. C., Miles M. J., *Anal. Chem.*, 28, 1728 (1956).
32. Shibata S., Takeuchi F., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 888 (1958).
33. Адамович Л. П., Юцис Б. В., *Укр. хим. ж.*, 22, 523 (1956); 23, 784 (1957).
34. Лукьянов В. Ф., Лукин А. М., Князева Е. М., Калинин И. Д., *ЖАХ*, 18, 562 (1963).
35. Majumdar A. K., Savariar C. P., *Z. anal. Chem.*, 176, 170 (1960).
36. Cabrera A. M., West T. S., *Anal. Chem.*, 35, 311 (1963).
37. Luke C. L., Campbell M. E., *Anal. Chem.*, 24, 1056 (1952).
38. Mukherji A. K., Dey A. K., *Chim. analyt.*, 40, 299 (1958).
39. Сердюк Л. С., Федорова Г. П., *Укр. хим. ж.*, 24, 384 (1958).
40. Crawley R. H., *Anal. Chim. Acta*, 22, 413 (1960).
- 40a. McCloskey J. P., *Microchem. J.*, 12, 32, 41 (1967).
41. Цыкина Б. С., Огарева М. Б., *Зав. лаб.*, 28, 917 (1962).
42. Umetoto S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 845 (1956).
43. Hill U. T., *Anal. Chem.*, 30, 521 (1958).
44. Ootomo M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 730 (1965).
45. Owens E. G., Yoe J. H., *Anal. Chem.*, 32, 1345 (1960).
46. Owens E. G., Yoe J. H., *Talanta* 8, 505 (1961).
47. Motojima K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 71, 75 (1956).
48. Sunderasan M., Sankar Das M., *Analyst*, 80, 697 (1955).

## БОР

Бор (В, ат. вес 10,81) — металлоид со свойствами, близкими к свойствам кремния. В химическом анализе используются только соединения трехвалентного бора. Для бора характерно образование фторидных комплексов, а также комплексов с многоатомными спиртами (например, маннитом, глицерином). Борная кислота  $H_3BO_3$  образует с метанолом летучий борнометиловый эфир.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ БОРА

#### Отгонка в виде борнометилового эфира

Перед фотометрическим определением бора [1—5] чаще всего его отделяют отгонкой в виде летучего борнометилового эфира (т. кип.  $65^\circ$ ). При отделении малых количеств бора необходимо использовать колбу для отгонки и холодильник из кварца, так как стеклянная лабораторная посуда содержит бор. Количественному образованию и отгонке борнометилового эфира способствует безводная среда (вода гидролизует эфир). Поэтому обычно к сухой пробе или остатку после выпаривания досуха подщелоченного анализируемого раствора прибавляют концентрированную серную кислоту и метанол и нагревают на глицериновой или масляной бане, постепенно поднимая температуру до  $\sim 120^\circ$ . Дистиллят собирают в приемник (кварцевый или платиновый), содержащий немного разбавленного раствора NaOH (методику отгонки бора см. на стр. 119). Если анализируемый раствор содержит фториды, бор частично отгоняется в виде летучего  $BF_3$ . Чтобы отделить бор от фторидов, их связывают с помощью хлорида алюминия [6]. Коллоидная кремневая кислота частично задерживает бор вследствие окклюзии, что затрудняет количественное отделение бора в процессе отгонки.

Умланд и Янсен [7] отделяют малые количества бора в виде борнометилового эфира методом микродиффузии.

#### Экстракция и выщелачивание

Электроотрицательный ион тетрафторбората  $[BF_4]^-$  образует с ионом тетрафениларсония  $[(C_6H_5)_4As]^+$  ионную пару, экстрагируемую хлороформом. Вводя избыток фторида и выдерживая раствор в течение определенного времени перед экстракцией при pH 2—3, можно обеспечить количественный переход бора в указанное соединение и его экстракционное отделение [8, 9]. Замена иона тетрафениларсония положительно заряженными ионами красителей позволяет одновременно отделять и определять бор фотометрическим методом.

Из жидких хлорсиланов следы бора можно извлекать концентрированной серной кислотой. Если в серной кислоте растворить какой-либо реагент, применяемый для фотометрического определения бора (например, хинализарин), то выделение бора в этом случае непосредственно сочетается с его определением [10, 11].

Росс и сотр. [12] для определения бора во фторидах обрабатывают пробу раствором хлорида алюминия в смеси  $H_2O - HCl - C_2H_5OH$  и экстрагируют бор эфиром.

Иногда примеси бора можно выщелачивать из твердых проб. Рынаевич [13] извлекает борную кислоту из поваренной соли этанолом. Поля [14] для выделения бора из силикатных материалов применяет выщелачивание пробы смесью метанола с изопропиловым эфиром.

### Ионный обмен

Сильно кислотные катиониты сорбируют из кислого раствора металлы, а борная кислота переходит в элюат [15]. Этим способом отделяют большие количества титана от следов бора: предварительно переводят титан в пероксидные комплексы [16, 17].

Из слабо кислого раствора с помощью анионитов выделяют такие ионы, как  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , в то время как борная кислота, находящаяся в недиссоциированной форме, переходит в элюат. Ионы борной кислоты поглощаются анионитами только из нейтральных и щелочных растворов [18, 19]. Для отделения бора от катионов и анионов иногда сочетают катионитовую и анионитовую колонки. Применяют также колонки со смешанным катионито-анионитовым слоем [20].

Бор выделяют на анионите в виде маннитоборной кислоты [21].

### Другие методы отделения бора

При определении бора в некоторых материалах (соединениях кремния, германия, летучих растворителях и др.) бор концентрируют отгонкой основы. С тем чтобы количественно удержать бор в остатке, к раствору перед выпариванием прибавляют небольшое количество (2—5 мг) маннита, который образует с бором нелетучее соединение. При выпаривании кислых растворов бор может улетучиваться [22]. Из растворов в соляной кислоте он улетучивается почти полностью, а из растворов в других кислотах теряется только частично. Добавление маннита устраняет эти потери.

При определении следов бора в хлорсиланах добавляют немного трифенилхлорметана [23—25] или N,N-диметиланилина [26], образующих с бором нелетучие комплексы, и тем самым устраняют его потери в процессе выпаривания основных компонентов пробы.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

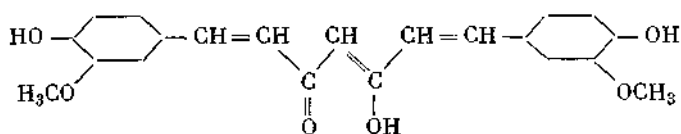
Бор принадлежит к числу тех элементов, для которых в последнее время предложено очень много новых методов определения. В работах [27, 28] сравниваются важнейшие методы определения бора\*. Среди фотометрических методов определения бора наибольшее значение имеет метод с применением куркумина; он отличается исключительно высокой чувствительностью, хотя довольно труден в выполнении. Более удобными, но в то же время и менее чувствительными являются методы с применением кармина, хнализарина и диантримида, когда определение проводят в среде концентрированной серной кислоты. Заслуживают внимания экстракционно-фотометрические методы, в которых электроотрицательный ион  $\text{BF}_4^-$  связывается катионами органических красителей.

### Куркуминовый метод

Среди фотометрических методов определения бора наиболее чувствительным является метод с применением куркумина. Это вообще наиболее чувствительный среди известных прямых фотометрических методов определения элементов.

\* См. также монографию: Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора, изд-во «Наука», М., 1964.— Прим. ред.

Куркумин — природное вещество, которое получают экстракцией из корней куркумы и очищают перекристаллизацией.



Куркумин не растворяется в воде и растворяется в метаноле, этаноле, ацетоне, а также в ледяной уксусной кислоте; растворы его окрашены в желтый цвет. В кислой среде куркумин образует с бором комплекс красно-фиолетового цвета (называемый розоцианином). Спайсер и Стрикленд [29, 30] показали, что в этом комплексе на один атом бора приходится две молекулы реагента. На рис. 28 представлены кривые поглощения этанольных растворов куркумина и его комплекса с бором (розоцианина).

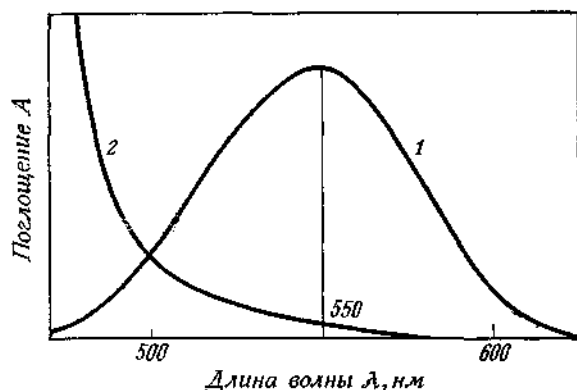


Рис. 28. Кривые поглощения растворов.

1 — комплекс куркумина с бором (измерения относительно куркумина); 2 — куркумин (измерения относительно воды).

Чувствительность метода и воспроизводимость получаемых результатов зависят от качества препарата куркумина и от точного соблюдения условий выполнения реакции (температура, длительность, количества реагентов, растворители) [31—36]. Имеющиеся в продаже торговые препараты куркумина значительно различаются по качеству. В оптимальных условиях молярный коэффициент поглощения розоцианина составляет  $18 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 16,6) при  $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм, а практически получаемые значения лежат в пределах  $14 \cdot 10^4 - 16 \cdot 10^4$ .

В одном из вариантов куркуминового метода определения бора применяют щавелевую кислоту [37—39]. Реакция образования окрашенного комплекса куркумина с бором и щавелевой кислотой протекает быстрее, но чувствительность ее примерно в два раза ниже. В образующемся при этом комплексе (руброкуркумине) отношение куркумина к бору составляет 1 : 2 [29, 30].

Тириг и Умланд [40] разработали экстракционный вариант розоцианового метода. По окончании реакции куркумина с бором в смеси серной и уксусной кислот раствор разбавляют водой и экстрагируют комплекс смесью гексанона с фенолом.

Определению бора куркумином мешают те элементы, которые сами дают с ним цветные реакции; это Fe, Mo, Ti, W, Ge, Be, Ta, а также окислители ( $\text{HNO}_3$  и др.) и вещества, образующие прочные комплексы с бором например HF. В связи с этим бор перед определением, как правило, отде-

ляют, чаще всего отгонкой в виде метилбората. Для устранения потерь бора при выпаривании подщелоченного метанольного дистиллята (содержащего метилборат) необходимо вводить в дистиллят глицерин, а также воду (~30% объема дистиллята) [31].

В некоторых случаях отделение бора дистилляцией перед его определением не является обязательным. Например, при определении следов бора в полупроводниковом кремнии высокой чистоты после отделения кремния в виде  $\text{SiF}_4$  остаются вместе с бором (связанным в нелетучий комплекс с маннитом) настолько незначительные количества других элементов, что их влиянием на реакцию куркумина с бором можно пренебречь [41].

Куркуминовый метод благодаря исключительно высокой чувствительности пригоден для определения очень малых количеств бора. Работы по применению куркуминового метода включают определение бора в кремнии [2, 41—44], хлорсиланах [26, 41, 45], германии [2], уране [35, 46, 47], цирконии и его сплавах [35, 48—50], гафнии и титане [50], никеле [51, 52], стали [5, 35, 53], металлическом натрии [13], бериллии и магнии [35], силикатах [54], фосфатах [55], почве [56], растительных материалах [32, 56], химических реагентах [57, 58] и морской воде [59].

Кролей [60] применил куркумин для непрерывного автоматического определения бора в водных растворах.

#### *Реагенты, растворы и аппаратура*

1. Куркумин, 0,1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте (25 мг в 25 мл растворителя). Раствор неустойчив, поэтому его необходимо готовить в день применения. Перемешивание и раздавливание кристалликов куркумина палочкой ускоряет растворение.

2. Стандартный раствор бора, 1 мг/мл В. 0,5716 г борной кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  растворяют в воде и раствор разбавляют водой в мерной колбе до объема 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Смесь конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Смешивают равные объемы кислот непосредственно перед применением.

4. Щелочной раствор. 1 г NaOH растворяют в воде, прибавляют 3 г глицерина и полученный раствор разбавляют водой до объема 100 мл. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

5. Кварцевый прибор для отгонки. Емкость дистилляционной колбы 50—75 мл. Расстояние между шаровой частью колбы и отводом к холодильнику должно быть не менее 10 см.

#### *Методика определения*

Отделение бора отгонкой. Анализируемый раствор, содержащий микроколичества бора, подщелачивают и выпаривают досуха. Если необходимо прокаливание остатка (в частности, когда добавляется маннит), то его следует проводить в платиновой чашке. К остатку прибавляют 1—2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , перемешивают палочкой и через несколько минут раствор переносят в колбу для перегонки. Платиновую чашку ополаскивают 25 мл метанола и его также помещают в колбу для перегонки. Колбу соединяют с прямым холодильником. Конец холодильника погружают в смесь 2 мл щелочного раствора и 18 мл воды, помещенной в платиновую чашку, которая служит приемником дистиллята. Колбу нагревают на глицериновой бане и к концу отгонки температуру бани поднимают до 120°. После отгонки всего метанола колбу охлаждают, прибавляют 10 мл метанола и повторяют отгонку.



**Определение бора.** Из полученного щелочного дистиллята отбирают аликвотную часть, содержащую не более 1,5  $\mu\text{кг}$  В, и выпаривают в платиновом тигле или чашке досуха. Остаток прокаливают для разложения органических веществ. Чашку или тигель с остатком помещают в водяную баню с температурой 55°, прибавляют точно 2 мл раствора куркумина и оставляют в водяной бане на 3 мин. Предварительно охладив раствор, прибавляют 2 мл смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и, покачивая чашку или тигель, хорошо перемешивают. Через 20 мин реакцию смесь переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, чашку или тигель споласкивают 70%-ным этанолом и, приливая его, доводят объем раствора до метки. Полученный окрашенный раствор перемешивают, заполняют им кювету и измеряют поглощение при 550 нм (желто-зеленый светофильтр). В качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

**Примечания:** 1. Холостой опыт следует проводить очень тщательно. Раствор холостого опыта необходимо готовить одновременно с приготовлением раствора аналитируемой пробы.

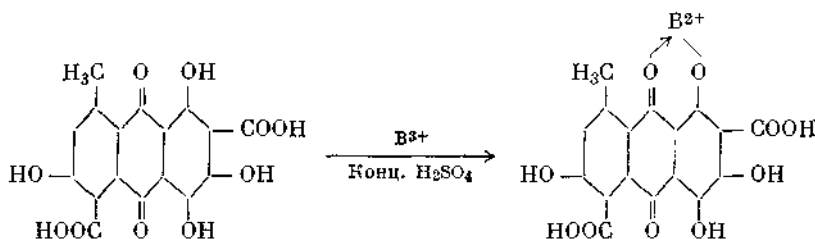
2. Если бор определяют не в дистилляте метилбората, то перед реакцией с куркумином необходимо полностью удалить следы  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ , например выпарить раствор 2—3 раза с разбавленной соляной кислотой в присутствии маннита.

### Карминовый метод

К группе реагентов, используемых для определения бора, принадлежит кармин — производное  $\alpha$ -оксиантрахинона. Эти реагенты обладают способностью давать цветные реакции с бором в среде концентрированной серной кислоты. Выяснением механизма указанных реакций занимались различные авторы [61—64]. В среде конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  бор находится в виде катиона  $\text{B}^{3+}$ , в растворах серной кислоты меньшей концентрации существуют ионы бората  $\text{BO}^+$ .

Кармин (называемый также карминовым красным) получают кипячением разбавленного водного раствора карминовой кислоты — глюкозидного производного кармина. При этом карминовая кислота омыляется с образованием кармина. Карминовую кислоту получают из кошенили.

В среде конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кармин реагирует с бором с образованием комплекса



При этом красная окраска реагента (максимум поглощения при 520 нм) переходит в синюю. Молярный коэффициент поглощения комплекса при 585 нм (при измерении относительно раствора реагента) составляет  $\sim 7 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,65).

Реакция кармина с бором протекает медленно. Некоторое снижение концентрации серной кислоты (до  $\sim 92\%$ ) ускоряет реакцию. Максимального развития окраска достигает при этом через 45—60 мин и далее не изменяется в течение нескольких часов. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в фотометрируемых растворах должна быть не ниже 90% [65—67].

Фотометрическому определению бора с помощью кармина мешают фториды, образующие с бором прочный комплекс, а также окислители. Прибавление  $\text{HCl}$  [65] устраняет мешающее влияние ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$ .

Перед определением с помощью кармина бор обычно отделяют в виде летучего метилбората [5, 65, 68] или с помощью ионообменных смол [17, 19].

Карминовый метод определения бора применяют, как правило, при относительно высоком содержании бора в различных материалах; куркуминовым методом определяют меньшие его количества. Карминовым методом определяют бор в стали [69], молибденовых сплавах [66], цирконии и его сплавах [68], титане и его сплавах [17, 70], сплавах кобальта и никеля [70], сплавах урана с алюминием [71], нитрате уранила [72, 73], кремнии [74], стекле [4, 75], искусственных удобрениях [19, 76], фторидах [12, 77], почвах и растениях [65], водах [65], углеродных [78] и биологических материалах [79].

#### Реагенты и растворы

1. Раствор кармина. 25 мг кармина растворяют в 100 мл конц.  $H_2SO_4$ .
2. Стандартный раствор бора, 1 мг/мл В. О приготовлении см. стр. 119.
3. Серная кислота, концентрированная.

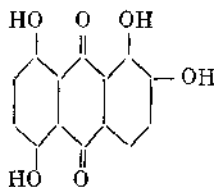
#### Методика определения

В мерную колбу емкостью 50 мл вносят 5 мл анализируемого раствора, содержащего не более 20 мкг В, добавляют 5 капель конц.  $HCl$ , 25 мл конц.  $H_2SO_4$  и 20 мл раствора кармина, доливают серной кислотой до метки, хорошо перемешивают и через 1 час измеряют поглощение полученного раствора при 585 нм (желтый светофильтр), применяя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

**Примечание.** При предварительном отделении бора отгонкой в виде метилбората (см. стр. 119) дистиллят выпаривают досуха, остаток растворяют в 5 мл воды, добавляя указанное выше количество серной кислоты. Перед прибавлением реагента раствор охлаждают.

#### Другие методы определения бора

Хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон),

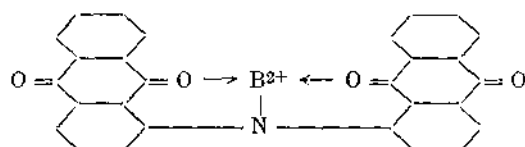


как и кармин, принадлежит к классу оксиантрахинонов. Бор с применением хинализарина определяют в среде 92—94%-ной серной кислоты. Чувствительность хинализаринового метода примерно такая же, как и карминового. При применении хинализарина различие в окраске самого реагента и его комплекса с бором меньше, чем при применении кармина [80, 81]. Большую контрастность цветной реакции получают при использовании ацетилхинализарина [82].

Хинализариновый метод применяют для определения бора в чугунах и стали [83, 84], жаропрочных сплавах [85], цирконии и его сплавах с ниобием [86], сплавах титана [16], сплавах алюминия [87], хлорсиланах [10, 11] и растительных материалах [88].

Диантримид (1,1'-диантрахинониламид) также реагирует с бором в среде конц.  $H_2SO_4$ . Цветная реакция достигает полного развития только при нагревании в течение 2—4 час при 90—70°. Образующийся комплекс имеет сле-

дующее строение:

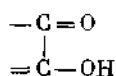


Растворы диантримиды в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окрашены в оливково-зеленый цвет, растворы комплекса диантримиды с бором — в интенсивно голубой (максимум светопоглощения при 620 нм). Продолжительность и температура нагревания, а также концентрация серной кислоты существенным образом влияют на ход реакции. Чувствительность определения бора при применении диантримиды значительно выше, чем при применении кармина и хинализарина, но значительно ниже чувствительности куркуминового метода [89—92].

С помощью диантримиды бор определяют в чугунах и сталях [90], сплавах никеля [93], алюминии и его сплавах [94], сплавах титана [95], почвах и минералах [1, 96], искусственных удобрениях [1], растительных материалах [1, 89] и пищевых продуктах [97].

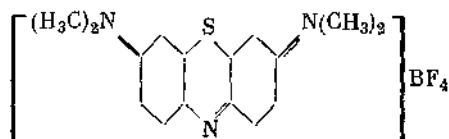
Для фотометрического определения бора применяют и другие производные антрахинона, в том числе диоксидантрахиноны (хризазин, хинизарин, антрауруфин) и их amino- и бромпроизводные [98—101].

Характерная для бора атомная группировка, содержащаяся в  $\alpha$ -оксидантрахинонах [62],



имеется также во многих других реагентах, используемых для определения бора, которые не являются производными антрахинона. К их числу принадлежат морин [102], кварцетин [103], гематоксилин [104], гематеин [105], пирокатехиновый фиолетовый [106], фталениновый фиолетовый [107].

Дюкрэ [114] первым использовал для экстракционно-фотометрического определения бора образующий анионом  $\text{BF}_4^-$  с катионом основного красителя метиленового голубого (тетраметилтионин) растворимый в дихлорэтанолю ионный ассоциат:



Этот метод нашел применение для определения бора в сталях [110, 111], почвах и породах [111а] и тетрафториде урана [112].

Пастор и Бодэ [113] предложили применять вместо метиленового голубого монометилтионин и другие производные тионина. Кроме того, для экстракции и фотометрического определения бора в виде ионной пары с  $\text{BF}_4^-$  используются следующие основные красители: бриллиантовый зеленый [114—116], метиловый фиолетовый [117], кристаллический фиолетовый [118], капри голубой, нильский голубой и креоловый синий [119].

Василевская и Ленская [120], а также другие авторы [21] определяют бор в виде ассоциата, образуемого анионным боросалициловым комплексом и катионом кристаллического фиолетового.

Многие азокрасители, используемые в качестве реагентов в фотометрическом анализе, нашли применение и для фотометрического определения бора; это стильбазо [121], бериллон II [121], хромотроп 2В [70], азометин Н [15,

122], Н-резорцин [123], виктория фиолетовый [124], торон [125], 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота [126], арсеназо I [127] и арсеназо II [60].

Предложен также ряд косвенных методов. Это, во-первых, определение бора с помощью хлоранилата бария [128, 129], а также методы, основанные на способности бора связывать ионы фтора, что делает возможным образование молибденовой слни при действии двухлористого олова [130].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Roth H., Beck W., Z. anal. Chem., 141, 404, 414, (1954).
2. Luke C. L., Anal. Chem., 27, 1150 (1955).
3. Spicer G. S., Strickland J. D., Anal. Chim. Acta, 18, 523 (1958).
4. Ehrlich P., Keil T., Z. anal. Chem., 165, 188 (1959).
5. Borrowdale J., Jenkins R. H., Shanahan C. E., Analyst, 84, 426 (1959).
6. Gaestel C., Huré J., Bull. Soc. Chim. France, 1949, 830.
7. Umland F., Janssen A., Z. anal. Chem., 219, 121 (1966).
8. Coursier J., Huré J., Platzer R., Anal. Chim. Acta, 13, 379 (1955).
9. Ducret L., Seguin P., Anal. Chim. Acta, 17, 207 (1957).
10. Haas C. S., Peillin R. A., Everingham M. R., Anal. Chem., 36, 245 (1964).
11. Haas C. S., Everingham M. R., Anal. Chim. Acta, 31, 1 (1964).
12. Ross W. J., Meyer A. S., White J. C., Anal. Chem., 29, 810 (1957).
13. Rynastiewicz J., Sleeper M. P., Ryan J. W., Anal. Chem., 26, 935 (1954).
14. Pohl F. A., Z. anal. Chem., 157, 6 (1957).
15. Capelle R., Anal. Chim. Acta, 25, 59 (1961).
16. Newstead E. G., Gulbierz J. E., Anal. Chem., 29, 1673 (1957).
17. Calkins R. C., Stenger V. A., Anal. Chem., 28, 399 (1956).
18. Рабчиков Д. Н., Курильчикова Г. Е., ЖАХ, 19, 1495 (1964).
19. Lang K., Z. anal. Chem., 163, 241 (1958).
20. Callicot D. L., Wolszon J. D., Hayes J. R., Anal. Chem., 31, 1437 (1959).
21. Виновоуцаа С. Я., Назаренко В. А., Зав. лаб., 32, 1202 (1966).
22. Feldman C., Anal. Chem., 33, 1916 (1961).
23. Пчелинцева А. Ф., Раков Н. А., Слюсарева Л. П., Зав. лаб., 28, 677 (1962).
24. Vecsernyes L., Hango I., Z. anal. Chem., 208, 407 (1965).
25. Kawasaki K., Higo M., Anal. Chim. Acta, 33, 497 (1965).
26. Miyamoto M., Japan Analyst, 12, 233 (1963).
27. Capelle R., Chim. analyt., 45, 303 (1963).
28. Goward G. W., Wiederkehr V. R., Anal. Chem., 35, 1542 (1963).
29. Spicer G. S., Strickland J. D., J. Chem. Soc., 1952, 4644 4650.
30. Bellamy L. J., Spicer G. S., Strickland J. D., J. Chem. Soc., 1952, 4653.
31. Spicer G. S., Strickland J. D., Anal. Chim. Acta, 18, 231 (1958).
32. Гольтман А. Д., Гуревич В. Г., Укр. хим. ж., 24, 244 (1958).
33. Lima F. W., Pagano C., Schneiderman B., Analyst, 85, 909 (1960).
34. Monnier D., Kapetanidis I., Wenger P. E., Helv. Chim. Acta, 44, 1856 (1961).
35. Hayes M. R., Metcalfe J., Analyst, 87, 956 (1962).
36. Silverman L., Trego K., Anal. Chem., 25, 1264 (1953).
37. Miyamoto M., Japan Analyst, 11, 635 (1962); 12, 115, 120, 1208 (1963).
38. Miyamoto M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1208 (1963).
39. Williams D. E., Vlams J., Anal. Chem., 33, 1098 (1961).
40. Thierig D., Umland F., Z. anal. Chem., 211, 161 (1965).
41. Marzenko Z., Kasiura K., Praca nie opublikowana.
42. Luke C. L., Flaschen S. S., Anal. Chem., 30, 1406 (1958).
43. Pohl F. A., Kokes K., Bonsels W., Z. anal. Chem., 174, 6 (1960).
44. Berthel K. H., Döge H. G., Ehrlich G., Kothe A., Schmidt A., Mikrochim. Acta, 1963, 702.
45. Schneer A., Halmos T., Szekely T., Z. anal. Chem., 182, 178 (1961).
46. Silverman L., Trego K., Anal. Chim. Acta, 15, 439 (1956).
47. Onishi H., Ishiwatari N., Nagai H., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 831 (1960).
48. Freegarde M., Cartwright J., Analyst, 87, 214 (1962).
49. Hayes M. R., Metcalfe J., Analyst, 88, 471 (1963).
50. Elwell W. T., Wood D. F., Analyst, 88, 475 (1963).
51. Andrew T. R., Nichols P. N., Analyst, 91, 664 (1966).
52. Luke C. L., Anal. Chem., 30, 1405 (1958).
53. Harrison T. S., Cobb W. D., Analyst, 91, 576 (1966).
54. Lechner A., Ferenczy Z., Hung. Chim. Acta, 28, 225, 231 (1961).
55. Kocher J., Bull. Soc. chim. France, 1962, 1247.
56. Dible W. T., Truog E., Berger K. C., Anal. Chem., 26, 418 (1954).
57. Kemula W., Brzozowski St., Janowski A., Chem. anal., 3, 905 (1958).

58. *Gallus-Olender J.*, Chem. anal., **10**, 1039 (1965).
59. *Greenhalgh R., Riley J. P.*, Analyst, **87**, 970 (1962).
60. *Crawley R. H.*, Analyst., **89**, 749 (1964).
61. *Кузнецов В. И.*, Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, **11**, 35 (1960).
62. *Sommer L., Hnilickova M.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **22**, 1432 (1957).
63. *Rab F.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 3654 (1959).
64. *Назарчук Т. Н.*, Укр. хим. ж., **28**, 233 (1962).
65. *Hatcher J. T., Wilcox L. V.*, Anal. Chem., **22**, 567 (1950).
66. *Higgs D. G.*, Analyst, **85**, 897 (1960).
67. *Callicot D. L., Wolszon J. D.*, Anal. Chem., **31**, 1434 (1959).
68. *Pollock E. N., Zopatti L. P.*, Talanta, **10**, 118 (1963).
69. *Мартынченко Н. У., Бондаренко А. М.*, ЖАХ, **12**, 495 (1957).
70. *Голубцова Р. Б.*, ЖАХ, **15**, 481 (1960).
71. *Puphal K. W., Merrill J. A., Booman G. L., Rein J. E.*, Anal. Chem., **30**, 1612 (1958).
72. *Nowicka-Jankowska T., Szysko H.*, Chem. anal., **1**, 285 (1956).
73. *Ross W. J., White J. C.*, Talanta, **3**, 311 (1960).
74. *Marzenko Z., Kasiura K.*, Chem. anal., **8**, 165 (1963).
75. *Oblicka M.*, Szkio Ceramika, **10**, 253 (1959).
76. *Wiele H.*, Z. anal. Chem., **151**, 270 (1956).
77. *Nowicka-Jankowska T., Szysko H.*, Chem. anal., **3**, 969 (1958).
78. *Wękowska L.*, Chem. anal., **1**, 301 (1956).
79. *Smith W. C., Goudie A. J., Silvertson J. N.*, Anal. Chem., **27**, 295 (1955).
80. *Johnson E. A., Toogood M. J.*, Analyst, **79**, 493 (1954).
81. *Langmyhr F. J., Holme A.*, Anal. Chim. Acta, **35**, 220 (1966).
82. *Немодрук А. А., Палей П. Н., Хэ Хунь-и.*, Зав. лаб., **28**, 406 (1962).
83. *Večeřa Z., Bieber B.*, Hutn. Listy, **13**, 808 (1958).
84. *Kysil B., Vobora J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 3893 (1959).
85. *Jones A. H.*, Anal. Chem., **29**, 1101 (1957).
86. *Палей П. Н., Немодрук А. А., Пыжова З. И.*, Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, **11**, 223 (1960).
87. *Scharnbeck C.*, Chem. Techn., **9**, 416 (1957).
88. *Bardzicka B., Krauze A.*, Chem. anal., **5**, 791 (1960).
89. *Ellis G. H., Zook E. G., Baudisch O.*, Anal. Chem., **21**, 1345 (1949).
90. *Danielsson L.*, Talanta, **3**, 138, 203 (1959).
91. *Langmyhr F. J., Skaar O. B.*, Acta Chem. Scand., **13**, 2107 (1959); Anal. Chim. Acta, **25**, 262 (1961).
92. *Skaar O. B., Langmyhr F. J.*, Acta Chem. Scand., **14**, 550 (1960).
93. *Burke K. E., Albright C. H.*, Talanta, **13**, 49 (1966).
94. *Kerin D.*, Mikrochim. Acta, **1964**, 670.
95. *Codell M., Norwitz G.*, Anal. Chem., **25**, 1446 (1953).
96. *Werner H.*, Z. anal. Chem., **168**, 266 (1959).
97. *Tupalska M.*, Roczniki Państw. Zakt. Hig., **16**, 65 (1965).
98. *Ruggieri R.*, Anal. Chim. Acta, **25**, 145 (1961).
99. *Cogbill E. C., Yoe J. H.*, Anal. Chim. Acta, **12**, 455 (1955); Anal. Chem., **29**, 1251 (1957).
100. *Eberle A. R., Lerner M. W.*, Anal. Chem., **32**, 146 (1960).
101. *Karpen W. L.*, Anal. Chem., **33**, 738 (1961).
102. *Murata A., Yamauchi F.*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **79**, 1454 (1954).
103. *Hiito K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1748 (1961).
104. *Hiito K.*, Japan Analyst, **10**, 1276 (1961).
105. *Monnier D., Marcantonatos M., Feraud R., Haerdi W.*, Helv. Chim. Acta, **46**, 1047 (1963).
106. *Hiito K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1743 (1961).
107. *Patrovsky V.*, Talanta, **10**, 175 (1963).
108. *Ducet L.*, Anal. Chim. Acta, **17**, 213 (1957).
109. *Skaar O. B.*, Anal. Chim. Acta, **28**, 200 (1963).
110. *Pasztor L., Bode J. D., Fernando Q.*, Anal. Chem., **32**, 277, 1530 (1960).
- 110a. *Mrozinski J.*, Chem. anal., **12**, 93 (1967).
111. *Rosotte R.*, Chim. analyt., **44**, 208 (1962).
- 111a. *Stanton R. E., McDonald A. J.*, Analyst, **91**, 775 (1966).
112. *Каралова З. К., Немодрук А. А.*, ЖАХ, **18**, 615 (1963).
113. *Pasztor L., Bode J. D.*, Anal. Chim. Acta, **24**, 467 (1961).
114. *Бабко А. К., Марченко П. В.*, Зав. лаб., **26**, 1202 (1960).
115. *Марченко П. В.*, Зав. лаб., **27**, 801 (1961).
116. *Каралова З. К., Немодрук А. А.*, ЖАХ, **17**, 985 (1962).
117. *Полужтов Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С.*, ЖАХ, **13**, 396 (1958).
118. *Блюм И. А., Душина Т. К., Семенова Т. В., Щерба И. Я.*, Зав. лаб., **27**, 644 (1961).

119. Skaar O. B., Anal. Chim. Acta, 32, 508 (1965).
120. Василевская А. Е., Ленская Л. К., ЖАХ, 20, 747 (1965).
121. Hiira K., Japan Analyst, 10, 1281 (1961); 11, 337 (1962).
122. Capelle R., Anal. Chim. Acta, 24, 555 (1961).
123. Гриво В. А., Полуэктова Е. Н., ЖАХ, 13, 434 (1958).
124. Reynolds C. A., Anal. Chem., 31, 1102 (1959).
125. Marcantonatos M., Monnier D., Marcantonatos A., Helv. Chim. Acta, 47, 705 (1964).
126. Truhaut R., Boudene C., Nguyen Phu Lich, Bull. Chem. Soc. France, 1966, 2551.
127. Hiira K., Japan Analyst, 11, 223 (1962).
128. Srivastava R. D., Van Buren P. R., Gesser H., Anal. Chem., 34, 209 (1962).
129. Peterson D. R., Hayes J. R., Anal. Chem., 37, 305 (1965).
130. Campbell R. H., Mellon M. G., Anal. Chem., 32, 50 (1960).

## БРОМ

Бром (Br, ат. вес 79,91) — красно-бурая жидкость. Насыщенная бромом вода при 20° содержит 3,2% брома. При подщелачивании бром переходит в бромид  $\text{Br}^-$  и гипобромит  $\text{BrO}^-$ . Наиболее устойчивы бромиды и броматы  $\text{BrO}_3^-$ . Бромиды обладают восстановительными свойствами, а бром ( $\text{Br}_2$ ), гипобромиты и броматы действуют как окислители. Бромиды образуют труднорастворимые соединения и растворимые комплексы с теми же металлами, что и хлориды.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ БРОМА И БРОМИДОВ

Бром — летучее вещество, и его можно отделить перегонкой из подкисленного раствора.

Бромиды чаще всего отделяют в виде брома после соответствующего окисления. Перегонку проводят в струе газа — воздуха, азота или углекислого газа. Используя селективное окисление иодидов, бромидов и хлоридов, можно разделить эти три элемента [1, 2]. Первым после окисления иодидов перекисью водорода в среде фосфорной кислоты (рН1) перегоняется иод. Затем разбавленной азотной кислотой (в соотношении кислота : вода от 1 : 3 до 1 : 6) окисляют бромиды до брома; хлориды при этом не затрагиваются. Иодиды в присутствии бромидов можно окислять нитритами в уксуснокислой среде. Выделяющийся в результате окисления иод, а затем и бром можно также отделить экстракцией хлороформом, четыреххлористым углеродом или другими растворителями [3].

В среде разбавленной серной кислоты в присутствии цианидов и хромовой кислоты бромиды превращаются в летучий бромциан  $\text{CNBr}$ , который также используется для отделения бромидов [4, 5].

Риман и Линденбаум [6] разделяют хлориды, бромиды и иодиды на сильно основном анионите. Для вымывания остающихся на колонке галогенидов они используют раствор нитрата натрия различной концентрации.

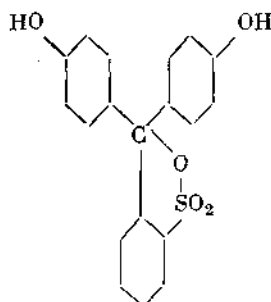
Бромиды можно отделить осаждением в виде труднорастворимого бромид серебра [7, 8]. При отделении следов бромидов в качестве носителя служат ионы хлора.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БРОМА И БРОМИДОВ

Методы определения бромидов подразделяются на две группы. В методах первой группы проводится предварительное окисление бромидов до брома, который дает соответствующую цветную реакцию в результате бромирования или окисления. Методы второй группы преимущественно косвенные, они основываются на реакциях с участием броматных ионов. Ниже дано подробное описание метода, в основу которого положена реакция бромирования алкаиметрического фталепинового индикатора — фенолового красного.

## Метод с применением фенолового красного

Феноловый красный, или фенолсульфоталенин,



взаимодействуя с бромом, дает тетрабромсульфоталенин. При pH 5,5 наблюдается очень резкий переход желтой окраски в фиолетовую. На реакции бромирования фенолового красного основывается фотоколориметрический метод определения брома [9, 10].

Молярный коэффициент погашения продукта бромирования фенолового красного при  $\lambda_{\text{макс}} = 580 \text{ нм}$  равен  $1,14 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,14).

В методе Ларсена и Ингбера [9] окисление бромидов до брома и бромирование фенолового красного проводят в слабо щелочной среде. Окислителем служит гипохлорит кальция. Необходимо точно регулировать продолжительность окисления (2 мин) и затем бромирования (4 мин) (см. ниже описание методики). Если продолжительность реакций меньше, то окисление и бромирование не протекают количественно. Увеличение длительности окисления приводит к окислению брома в броматы. Избыток гипохлорита восстанавливают добавлением арсенитов.

Этим методом определяют следы бромидов в фторидах и оксидах урана [9], а также в винах [10].

По методу Ларсена и Ингбера [9] перед перегонкой бромиды окисляют до брома смесью хромовой (0,8 M) и серной (7 M) кислот. Эта смесь не окисляет хлориды. В процессе перегонки через раствор пропускают азот. Бром поглощается 0,15 н. раствором сульфита натрия; это более эффективный поглотитель, чем раствор едкого натра. Так как при перегонке в приемник попадают следы хрома(VI), бром дополнительно отделяют посредством экстракции. Бромиды в приемнике окисляют на холоду смесью  $\text{CrO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и выделившийся бром экстрагируют четыреххлористым углеродом. Затем бром извлекают из органического слоя 2 н. аммиаком и после испарения аммиака определяют, как описано ниже.

### Реагенты и растворы

1. Феноловый красный, 0,01 %-ный раствор. 10,0 мг реагента растворяют в 1 мл 0,1 н. раствора едкого натра и доливают раствор водой до объема 100 мл.
2. Стандартный раствор бромиды, 1 мг/мл  $\text{Br}^-$ . Растворяют в воде 1,4900 г  $\text{KBr}$ , высушенного при  $110^\circ$ , и доливают раствор водой до метки в мерной колбе емкостью 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.
3. Боратный буферный раствор, pH 8,7—8,8, насыщенный раствор буры  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в воде.
4. Гипохлорит кальция, 0,4 %-ный раствор, профильтрованный.

5. Арсенит натрия, 0,1 н. раствор (13 г соли в 1 л раствора).

6. Ацетатный буфер, рН 4,6—4,7. Растворяют в воде 68 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и 30 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до объема 1 л.

### Методика определения

В мерную колбочку емкостью 50 мл вносят 25 мл анализируемого раствора; раствор должен быть почти нейтральным и содержать не более 150 мкг  $\text{Br}^-$ . Добавляют 10 мл боратного буферного раствора, 1 мл раствора гипохлорита, перемешивают в течение 2 мин, добавляют 2,0 мл раствора фенолового красного, перемешивают и оставляют на 4 мин. Затем приливают 2,5 мл раствора арсенита, 7,5 мл ацетатного буферного раствора и доливают раствор водой до метки. Поглощение окрашенного раствора измеряют при 580 нм (оранжевый фильтр), используя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

### Другие методы определения брома и его соединений

В основу ряда методов определения бромидов положены реакции бромирования некоторых органических соединений бромом, выделяющимся при окислении бромидов; продукты таких реакций окрашены. При реакции с розанилином образуется тетрабромрозанилин [11, 12]. Бромирование флуоресцеина приводит к образованию тетрабромфлуоресцеина или эозина [7, 13]. Продукты реакции брома и фуксина можно экстрагировать хлороформом [14]. Этими методами определяют бром в селене [7, 14] и биологических жидкостях [12].

Как и хлор, бром можно определить по его окислительному действию на *o*-толидин [15]. В других методах бром, выделяющийся при окислении бромидов перекисью водорода в уксуснокислом растворе, обесцвечивает азокраситель хромотроп 2В [16].

Менее чувствителен метод, по которому после окисления бромидов гипохлоритом кальция при 417 нм фотометрируют желтый раствор брома в четыреххлористом углеороде [3].

Бензидиново-пиридиновый метод, чаще применяемый для определения хлоридов, используется также и при фотометрическом определении бромидов [4].

Желтый раствор дитизоната серебра в хлороформе при перемешивании с анализируемым раствором, содержащим бромиды, дает осадок. В хлороформном слое освобождается часть дитизона, эквивалентная содержанию бромидов; поглощение свободного дитизона измеряют при 598 нм [17]. В другом методе с применением дитизона отделяют осадок  $\text{AgBr}$ , промывают его и восстанавливают гидразином. Серебро растворяют в азотной кислоте и определяют с помощью дитизона [8].

В косвенных методах бромиды определяют на основе цветной реакции ртути(II) с дифенилкарбазоном [18], а также используя окрашенный роданидный комплекс железа(III) (ионы  $\text{Br}^-$  замещают в  $\text{AgCN}$  роданидные ионы, которые реагируют с находящимися в растворе ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ) [19].

Суспензия бромида серебра используется для турбидиметрического определения бромидов [1, 15].

За последние годы появилось много фотометрических методов определения броматов. В этих методах используют цветные реакции ионов  $\text{BrO}_3^-$  с *o*-арсановой кислотой [20], гидразидом изоникотиновой кислоты, *o*-аминобензойной кислотой [21] и хлоридом 2,3,5-трифенилтетразолия [22]. В другом методе [23] восстанавливают броматы до брома, проводят реакцию с фуксином и экстрагируют окрашенные продукты реакции хлороформом.



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Murphy T. J., Clabaugh W. S., Gilchrist R., J. Res. Nat. Bur. Stand., 53, 13 (1954).
2. Kahane E., Kahane M., Bull. Soc. Chim. France, 1954, 396.
3. Collins A. G., Watkins J. W., Anal. Chem., 31, 1182 (1959).
4. Van Pinxteren J. A., Analyst, 77, 367 (1952).
5. Winefordner J. D., Tin Maung, Anal. Chem., 35, 382 (1963).
6. Rieman W., Lindenbaum S., Anal. Chem., 24, 1199 (1952); 26, 1840 (1954).
7. Pohl F. A., Mikrochim. Acta, 1956, 414.
8. Koch H., Schulze K., Z. anal. Chem., 210, 90 (1965).
9. Larsen R. P., Ingberg N. M., Anal. Chem., 31, 1084 (1959).
10. Jaulmes P., Brun S., Cabanis J. C., Chim. analyt., 44, 327 (1962).
11. Hunter G., Goldspink A. A., Analyst, 79, 467 (1954).
12. Hunter G., Biochem. J., 60, 261 (1955).
13. Pohl F. A., Z. anal. Chem., 149, 68 (1956).
14. Siwecka J., Chem. anal., 3, 1001 (1958).
15. Creitz E. C., Anal. Chem., 37, 1690 (1965).
16. Elbeih I. I., El-Sirafy A. A., Chemist-Analyst, 54, 8 (1965).
17. Kirsten W. J., Mikrochim. Acta, 1955, 1086.
18. Tomonari A., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 83, 459 (1962).
19. Utsumi S., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 35 (1953).
20. MacDonald J. C., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 28, 383 (1963).
21. Hashmi M. H., Ahmad H., Rashid A., Ayaz A. A., Anal. Chem., 36, 2028 (1964).
22. Hashmi M. H., Ahmad H., Rashid A., Azam F., Anal. Chem., 36, 2471 (1964).
23. Dangoumau A., Ducos R., Chim. analyt., 44, 292 (1962).

## ВАНАДИЙ

Ванадий (V, ат. вес 50,94) в соединениях может быть пяти-, четырех-, трех- и двухвалентным. Наиболее устойчивы соединения пентавалентного ванадия. В щелочных растворах присутствуют бесцветные ионы ванадата  $\text{VO}_3^-$ , в сильно кислой среде — светло-желтые катионы  $\text{VO}_2^+$ . В области промежуточных значений pH существуют полимерные анионные формы, окрашенные в оранжевый цвет. Ванадий(V) образует комплексные гетерополиокислоты с P(V), Mo(VI) и W(VI), а также пероксидные комплексы. Ванадий(IV) находится в голубых солях ванадила  $\text{VO}^{2+}$ , устойчивых в кислых растворах; в щелочных растворах он легко переходит в ванадий(V). Катион  $\text{VO}^{2+}$  обладает амфотерными свойствами. При  $\text{pH} \sim 4$  осаждается  $\text{VO}(\text{OH})_2$ , растворяющаяся уже при  $\text{pH} \sim 9$ . Ванадий(IV) образует фторидные, оксалатные и этилендиаминтетраацетатные комплексы. Обладающие большой восстановительной способностью ионы  $\text{V}^{3+}$  (зеленые) и  $\text{V}^{2+}$  (фиолетовые) не имеют практического значения для фотометрического определения ванадия.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

## Экстракция

8-Оксихинолинат ванадия(V) экстрагируют хлороформом из слабо кислой среды ( $\text{pH}$  2,5—4,5) [1]. Окрашенный экстракт можно использовать для фотометрического определения ванадия. Далее более подробно говорится об отделении и определении ванадия 8-оксихинолином.

Экстракцию хлороформом диэтилдитиокарбамата ванадия ( $\text{pH}$  2—3) [1—3] или пирролидиндитиокарбамата ванадия ( $\text{pH}$  0—1) [1, 4] используют для отделения ванадия от алюминия и титана. Ванадий извлекают азотной кислотой (1 : 1) с добавлением перекиси водорода.

Экстракция хлороформом  $\alpha$ -бензоиноксимата ванадия(V) [5] из раствора с  $\text{pH}$  2,2 позволяет отделять его от железа и многих других металлов.

Для экстракционного отделения ванадия используют также купферон [1,6], ацетилацетон [7] и теноилтрифторацетон [8]. Ацетилацетон лучше

экстрагирует V(III), чем V(IV) или V(V). При выделении ванадия из стали его восстанавливают до V(III) металлическим цинком и экстрагируют при pH 2 смесью ацетилаcetона с хлороформом (1 : 1).

Ванадий(V) можно экстрагировать трибутилфосфатом [9] из 5—6 н. HCl. В органическую фазу он переходит при этом в виде  $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{ТБФ}$ .

### Осаждение

Следы ванадия(V) количественно захватываются  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  при осаждении Fe(III) (2—5 мг) аммиаком. Конечное значение pH раствора должно лежать в пределах 6—7 [1].

Часто применяемый способ отделения ванадия от многих элементов состоит в сплавлении пробы в платиновом тигле с содой при добавлении небольшого количества  $\text{KNO}_3$  или в сплавлении пробы в никелевом тигле с перекисью натрия и выщелачивании остывшего плава холодной водой (методику см. ниже). В отфильтрованном осадке содержатся Fe, Cu, Ti, Ni, Co, Mn и частично Al. Фильтрат наряду с ванадием содержит As, Cr, P, Mo, W и частично Al, а также Mn. Добавление небольшого количества этанола или  $\text{H}_2\text{O}_2$  к воде при выщелачивании плава обеспечивает восстановление Mn(VI) и Mn(VII), и он количественно переходит в осадок [10—13].

Хороший способ отделения ванадия от хрома и меди состоит в осаждении ванадия(V) купфером (с железом(III) в качестве носителя) из кислого раствора (pH < 1) [13, 14]. Вместе с ванадием, кроме железа, осаждаются титан и цирконий.

От металлов, осаждаемых аммиаком в виде гидроксидов, ванадий можно отделить, переведя его в пероксидный комплекс, устойчивый в щелочной среде. Если осаждение и отделение (лучше центрифугированием) макроколичеств гидроксидов (например, Fe, Al, Mn) проводить дважды, то потери ванадия, захватываемого осадком, не превышают 10%.

### Ионный обмен

Циглер и Ритнер [15] отделяют ванадий от молибдена с помощью сильно основного анионита. При пропускании через колонку кислого раствора (pH 1—1,5), содержащего тиогликолевую кислоту, молибден задерживается на колонке, а ванадий переходит в элюат.

Холл и Брайсон [16] для определения ванадия в стали через сильно основной анионит пропускают ацетатный раствор с pH 2,5—3. Задержавшиеся на колонке ванадий(V), хром(VI) и молибден(VI) последовательно вымывают 0,6 н. раствором NaOH, 8 н. соляной кислотой и 1 н. соляной кислотой.

Используя различную прочность комплексов ванадия, вольфрама и молибдена с аскорбиновой кислотой, их разделяют на колонке с анионитом амберлит IRA-400 [17].

Из спиртовых растворов соляной кислоты анионит дауэкс-1 извлекает медь и железо(III), а ванадий(IV) и никель остаются в фильтрате [18, 19].

Из колонки с катионитом, где вместе со многими другими металлами находится и ванадий(IV), его избирательно вымывают 1%-ным раствором перекиси водорода [20, 21]. Из колонки с катионитом дауэкс-50 ванадий(V) вымывают 0,5 н. соляной кислотой, при этом большое число металлов, например Fe, Ni, Zn, Mn, Th, U(VI), Al, остается на колонке [22].

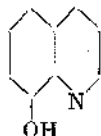
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Известно большое число фотометрических методов определения ванадия, основанных на реакциях образования комплексов с органическими реагентами, а также на окислительно-восстановительных реакциях. Большинство применяемых методов не отличается высокой чувствительностью.

Из числа тех методов, которые подробно описаны ниже, сравнительно чувствительным, но мало избирательным является формальдоксимный метод. Хорошо известный в аналитических лабораториях фосфорновольфрамовый метод обладает малой чувствительностью. В отношении избирательности заслуживает внимания экстракционно-фотометрический метод с применением бензоилфенилгидроксиламина.

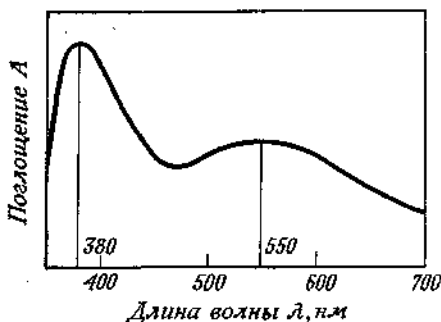
### 8-Оксихинолиновый метод

8-Оксихинолин (см. стр. 54) образует с ванадием(V) в слабокислых



8-Оксихинолин

растворах (рН 2,0—5,5) окрашенное внутрикомплексное соединение, растворимое в хлороформе и изоамиловом спирте. Для экстракционно-фотометрического определения ванадия используют окрашенный экстракт, содержащий комплекс  $VO(OH)$  (оксин)<sub>2</sub> [1, 23—26].



Р и с. 29. Кривая поглощения хлороформного раствора 8-оксихинолината ванадия.

На рис. 29 представлена кривая светопоглощения оксихинолината ванадия(V). Она показывает, что комплекс поглощает во всей видимой части спектра, поэтому окраска раствора является довольно неопределенной (практически серой). При фотометрических измерениях пользуются в основном максимумом поглощения при 550 нм. Измерения поглощения при более высоком максимуме ( $\lambda = 380$  нм) отличаются большей чувствительностью, но менее точны. Молярный коэффициент погашения хлороформного раствора оксихинолината ванадия при 550 нм составляет  $3,0 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,06). При длине волны 380 нм  $\epsilon = 5,4 \cdot 10^3$  и  $a = 0,11$ . Хлороформные растворы комплекса ванадия обладают устойчивой окраской, если хлороформ не содержит примесей этанола.

Согласно Тейлвитаю [23], для устранения влияния других металлов, образующих оксихинолинаты в слабо кислых растворах, поступают следующим образом. Хлороформный экстракт, полученный при рН 4, содержащий оксихинолинаты ванадия и железа, а также частично Al, Co, Zn, Ni, Mo, W, U, Cu, Ti и Bi, встряхивают со щелочным водным раствором (рН 9,4); при этом ванадий переходит в водную фазу, а железо и другие металлы остаются в хлороформном растворе. Из подкисленного водного раствора снова экстрагируют ванадий хлороформным раствором 8-оксихинолина (несколько меньшей концентрации, чем при первой экстракции) и окрашенный экстракт фотометрируют. Таким образом, оксихинолиновый метод становится избирательным для ванадия.

После экстракционного отделения ванадия в виде оксихинолината и рекстракции его водным раствором (с рН 9,4) ванадий можно определять также и другими методами, описанными ниже.

Эффективным является повышение кислотности раствора перед экстракцией оксихинолината с рН 4,0 до рН 2,6—3,0. Скорость экстракции и коэффициент распределения ванадия при этом остаются почти такими же, как

и при pH 4, железо также полностью экстрагируется, но экстракция алюминия и других металлов, экстрагирующихся частично, уменьшается в 3—4 раза [27].

Надалин и Брозда [28] экстрагируют ванадий(V) хлороформным раствором 8-оксихинолина при pH 5,5 в присутствии комплексоната кальция. В этих условиях экстракции мешают только олово, титан и вольфрам, которые не маскируются комплексом III.

Ашбрук и Кони [29] маскируют железо комплексом III при pH 4,0, а избыток комплексона III связывают, добавляя нитрат тория.

Оксихинолиновый метод применяют для определения ванадия в природных водах [10, 12], биологических материалах, продуктах переработки нефти [29], уране [26, 29] и урановых рудах [29].

### Реагенты и растворы

1. 8-Оксихинолин, 0,5%- и 0,1%-ный раствор в хлороформе.

2. Стандартный раствор ванадия, 1 мг/мл V.

а. В разбавленном растворе NaOH растворяют 1,7850 г  $V_2O_5$ , предварительно прокаленной при  $\sim 500^\circ$ , раствор подкисляют серной кислотой и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л.

б. В воде, добавив 5 мл концентрированного раствора аммиака, растворяют 2,2950 г метаванадата аммония  $NH_4VO_3$ . Полученный раствор подкисляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л.

Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением водой основных растворов.

3. Буферный раствор с pH 9,4. К 800 мл воды прибавляют 40 мл концентрированного раствора аммиака и 20 мл концентрированной азотной кислоты. Приливая раствор аммиака или кислоты, доводят pH раствора до 9,4 (по потенциометру) и разбавляют водой до объема 1 л.

4. Хлороформ, не содержащий этанола. Торговый препарат промывают 5—6 раз водой, высушивают безводным  $CaCl_2$  и перегоняют.

### Методика определения

**Экстракционное отделение.** Устанавливают pH анализируемого раствора, содержащего до 250 мкг ванадия(V), равным  $2,8 \pm 0,2$ , переносят раствор в делительную воронку и экстрагируют двумя порциями 0,5%-ного раствора 8-оксихинолина. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 2 мин. Экстракт промывают водой, подкисленной соляной кислотой до pH  $\sim 3$ , и реэкстрагируют ванадий двумя порциями буферного раствора с pH 9,4. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 5 мин (рекомендуется пользоваться механической трясучкой).

**Определение.** Прибавляя 4 н. соляную кислоту и разбавленный раствор аммиака, доводят pH полученного указанным выше способом щелочного раствора, содержащего ванадий, до  $2,8 \pm 0,2$  и экстрагируют ванадий двумя порциями 0,1%-ного раствора 8-оксихинолина (продолжительность встряхивания 2 мин). Экстракты разбавляют хлороформом в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньшей емкости в соответствии с количеством ванадия) и фотометрируют при 380 нм (фиолетовый фильтр) относительно раствора холостого опыта.

### Формальдоксимовый метод

При взаимодействии ванадия с формальдоксимом (см. стр. 57) в щелочной среде в присутствии большого избытка реагента образуется оранжево-коричневый комплекс  $[V(CH_2NO)_6]^-$  [30]. Если в растворе нет избытка

формальдоксима, образуется подобный же комплекс, но менее интенсивно окрашенный, в котором соотношение V и  $\text{CH}_2\text{NO}^-$  равно 1 : 3. Предполагается, что в этом случае образуется гидроксокомплекс  $[\text{V}(\text{OH})_3(\text{CH}_2\text{NO})_3]^-$ , в котором группы  $\text{OH}^-$  замещаются группами  $\text{CH}_2\text{NO}^-$  при увеличении концентрации формальдоксима в растворе. При соотношении V и  $\text{CH}_2\text{NO}^-$  от 1 : 200 до 1 : 600 интенсивность окраски достигает максимума.

Кривая 3 на рис. 20 показывает зависимость оптической плотности комплекса от длины волны. Молярный коэффициент погашения комплекса при  $\lambda_{\text{макс}} = 403 \text{ мкм}$  составляет  $6,6 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,13). В реакцию с формальдоксимом вступает ванадий(IV). В комплексе с формальдоксимом ванадий(IV) довольно медленно под влиянием кислорода переходит в ванадий(V).

Наиболее подходящей для реакции ванадия с формальдоксимом является аммиачно-щелочная среда ( $> 1 \text{ н. NH}_3$ ). В растворах, подщелоченных едким натром, окраска развивается медленнее, что объясняется большей устойчивостью гидроксокомплексов в этой среде. Присутствие гидросиламина (в небольших количествах) ускоряет образование комплекса, облегчая первоначальный переход ванадия(V) в ванадий(IV). Интенсивность окраски достигает максимума по истечении 40–60 мин и не изменяется в течение по крайней мере 2 дней.

Определению ванадия [31–33] мешают главным образом ионы Mn, Fe, Ni, Co, Cu и Se; они дают цветные реакции с формальдоксимом. От этих металлов ванадий необходимо отделять. Малые количества Ni, Co, Cu и Fe можно маскировать цианидом калия. Легко гидролизующиеся металлы (Al, Ti) удерживают в щелочном растворе в виде тартратных комплексов.

Присутствие тартратов, цитратов, оксалатов, фторидов, цианидов и фосфатов не влияет на реакцию формальдоксима с ванадием. В присутствии перекиси водорода и комплексона III окраска развивается медленнее.

Формальдоксимовым методом ванадий определяют в природных водах [33], минералах [31, 33] и биологических материалах [34].

#### *Реагенты и растворы*

1. Формальдоксим, 1 М раствор. О приготовлении см. стр. 235.
2. Стандартный раствор ванадия, 1 мг/мл V. О приготовлении см. стр. 131.
3. Тартрат натрия-калия, 20%-ный раствор.

#### *Методика определения*

Выделение ванадия осаждением. Кислый анализируемый раствор нагревают до  $\sim 70^\circ$  и по каплям прибавляют раствор аммиака до pH 6–7. Если анализируемый раствор не содержит Fe, Al или Ti, то предварительно добавляют  $\sim 2 \text{ мг Fe(III)}$  в качестве носителя. Раствор нагревают до коагуляции осадка, после чего осадок отфильтровывают и промывают горячим разбавленным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Фильтр с осадком высушивают и озоляют в платиновом тигле.

Полученный остаток или в ряде случаев непосредственно твердую исходную пробу сплавляют в никелевом тигле с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и выдерживают несколько минут при температуре темно-красного каления. Охлажденный плав выщелачивают холодной водой и отфильтровывают от раствора (содержащего ванадий) нерастворившийся остаток с помощью бумажного фильтра. Первую порцию фильтрата снова возвращают на фильтр. Осадок на фильтре промывают 1%-ным раствором соды. Щелочной фильтрат подкисляют серной или соляной кислотой (до концентрации кислоты 0,5–1,0 г-экв/л), нагревают до кипения и охлаждают. Для проведения цветной реакции с формальдокси-

мом используют весь полученный раствор или часть его после разбавления в мерной колбе до определенного объема.

**О п р е д е л е н и е в а н а д и я.** К анализируемому раствору, содержащему до 200 мг V, прибавляют 2,5 мл раствора тартрата (маскирование Al), 0,1 г  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , ~ 10 мг KCN (маскирование следов Ni, Co, Cu, Fe) и 3 мл раствора формальдоксима. Раствор быстро подщелачивают, добавляя 10 мл концентрированного аммиака, разбавляют водой в мерной колбе емкостью 50 мл до метки и оставляют в открытой колбе (чтобы был возможен доступ воздуха) на 1 час, после чего измеряют поглощение окрашенного раствора при  $\lambda = 403$  нм (фиолетовый фильтр), применяя в качестве раствора сравнения воду или раствор холостого опыта.

### Фосфорновольфрамовый метод

Избирательный, но относительно малочувствительный метод определения ванадия основан на фотометрировании окрашенной в зеленовато-желтый цвет тройной ванадиевофосфорновольфрамовой гетерополиокислоты, образующейся при добавлении к кислому анализируемому раствору, содержащему ванадий(V), фосфорной кислоты и вольфрамата натрия [1—3, 35—38]. Согласно Тихоновой [39], при осуществлении цветной реакции часть групп  $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$  в фосфорновольфрамовой кислоте  $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  замещают группы  $\text{V}_2\text{O}_8^{3-}$ .

Нагревание раствора до кипения ускоряет развитие окраски, интенсивность и оттенок которой не изменяются по крайней мере в течение суток. Концентрация кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) в растворе не оказывает влияния на окраску. Концентрация фосфорной и вольфрамовой кислот также может изменяться в довольно широких пределах.

Максимум поглощения ванадиевофосфорновольфрамовой гетерополиокислоты находится в ультрафиолетовой части спектра. Поглощение обычно измеряют при 400 нм. При этой длине волны величина поглощения раствора холостого опыта (окраска фосфорновольфрамовой кислоты) незначительна. Она быстро возрастает при переходе в коротковолновую часть спектра.

Молярный коэффициент погашения ванадиевофосфорновольфрамовой гетерополиокислоты при 400 нм составляет  $1,4 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,03).

Окрашенное соединение, образуемое ванадием, экстрагируется *n*-бутиловым [37] и *n*-гексилловым спиртами [40]. Однако использовать это на практике не представляется возможным в связи с малыми коэффициентами распределения.

Определению ванадия рассматриваемым методом мешают ионы аммония и калия, образующие труднорастворимые соединения с гетерополиокислотами. Большие количества Ti, Zr, Bi, Sb и Sn выделяют в виде труднорастворимых фосфатов. Присутствующий в больших количествах молибден(VI) также мешает определению: образует с реагентами окрашенное соединение. Мешают также вещества, восстанавливающие фосфорномолибденовую кислоту. Железо(III) в количестве до 20 мг в 50 мл раствора не влияет на результаты определения ванадия. Не мешают также цитраты, тартраты и оксалаты.

Фосфорновольфрамовым методом ванадий определяют в продуктах переработки нефти [36, 37, 42], алюминии [3, 40], сталях [35, 41], хrome [6], жаропрочных сплавах [39], угольных электродах [43].

Воллас и Меллон определяют ванадий в виде ванадиевовольфрамовой [44] или ванадиевомолибденовой [45] кислоты. Эрдеи и сотр. [3] используют для определения ванадия ванадиевофосфорномолибденовую кислоту.

### Реагенты и растворы

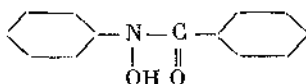
1. Вольфрамат натрия, 10%-ный раствор.
2. Фосфорная кислота (1:2).
3. Стандартный раствор ванадия, 1 мг/мл V. О приготовлении см. стр. 131.

### Методика определения

К анализируемому раствору, содержащему не менее 1,0 мг ванадия(V), прибавляют серную кислоту в таком количестве, чтобы ее концентрация в конечном растворе была равна 0,5 г-экв/л. Добавляют 5 мл фосфорной кислоты, 5 мл раствора вольфрамата натрия, воду до объема ~ 45 мл и нагревают до кипения. Охлажденный раствор разбавляют в мерной колбе до 50 мл и измеряют поглощение при 400 нм (фиолетовый фильтр), применяя в качестве раствора сравнения раствор холостого опыта.

### Бензоилфенилгидроксиламиновый метод

N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин (БФГА), аналог купферона,



N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин

образует с ванадием(V) в сильно кислой среде (2—10 н. HCl) труднорастворимый фиолетовый комплекс. Экстракция этого комплекса хлороформом лежит в основе избирательного метода определения ванадия [46—48]. Согласно Жаровскому и Пилипенко [48], комплекс имеет такой состав:  $V_2O_5(C_{13}H_{10}O_2N)_4$ .

Оптимальная концентрация HCl в водном растворе равна 3—5 г-экв/л. Максимальное и устойчивое окрашивание достигается в присутствии не менее



Рис. 30. Кривая поглощения комплекса ванадия с бензоилфенилгидроксиламином (БФГА) в хлороформном растворе.

чем 10-кратного избытка БФГА [47]. Наилучшим экстрагентом является хлороформ, но комплекс растворяется также в четыреххлористом углероде, бензоле, этилацетате и эфире. Комплекс образуется быстро и устойчив при хранении. Порядок прибавления реагентов не оказывает влияния на конечный результат реакции.

Молярный коэффициент погашения хлороформного раствора комплекса при  $\lambda_{\text{макс}} = 525 \text{ нм}$  составляет  $5,1 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,10). Хлороформный раствор БФГА не поглощает при 525 нм, и поэтому при измерениях поглощения

комплекса в качестве раствора сравнения может применяться хлороформ. На рис. 30 представлена кривая поглощения комплекса ванадия с БФГА.

В сильно кислых растворах БФГА не образует комплексов со многими металлами. Определению ванадия не мешают значительные количества (20—40 мг) Al, Co, Cr, Cu, Fe(III), Mn, Ni, Th, U, Zn. Мешают Mo(VI), Ti, Zr, образующие с БФГА в сильно кислых растворах растворимые в хлороформе окрашенные (желтые, красные) комплексы. Концентрация азотной кислоты в анализируемом растворе не должна быть выше 1 н. Определению мешают окислители, которые взаимодействуют с БФГА, а также восстановители, способные восстанавливать ванадий(V).

Экстракционно-фотометрический метод с применением БФГА используют для определения ванадия в сталях [46], хромовых рудах [46], продуктах переработки нефти [49], в тетрахлориде титана (титан маскируют фторидами) [48] и минералах [49].

В слабо кислых (рН 1,9—2,8) водно-спиртовых растворах БФГА образует с ванадием(V) красный комплекс, который также используется для фотометрического определения ванадия [50, 51]. Этот метод менее избирателен и менее чувствителен, но также требует точного соблюдения условий реакции.

БФГА является реагентом, родственным бензогидроксамовой кислоте, часто применяемой для определения ванадия. Поэтому БФГА иногда называют также N-фенилбензогидроксамовой кислотой. По избирательности определения ванадия БФГА значительно превосходит бензогидроксамовую кислоту. Как БФГА, так и его комплекс с ванадием отличаются высокой устойчивостью. Комплекс ванадия с бензогидроксамовой кислотой не экстрагируется хлороформом.

Из других аналогов купферона для экстракционно-фотометрического определения ванадия применяют: бензоил-*o*-толилгидроксиламин [52], N-циннамоил-N-фенилгидроксиламин [53, 54], N-2-тиофенкарбонил-N-*n*-толилгидроксиламин [55] и N-фурилфенилгидроксиламин [56]. Чувствительность методов определения ванадия с применением этих реагентов несколько выше, чем при применении БФГА.

#### Реагенты и растворы

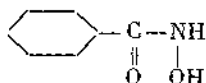
1. Бензоилфенилгидроксиламин (БФГА), 0,1%-ный раствор в хлороформе, не содержащем этанола. При хранении в темной склянке раствор устойчив несколько дней.
2. Стандартный раствор ванадия, 1 мг/мл V. О приготовлении см. стр. 131.
3. Хлороформ, не содержащий этанола.

#### Методика определения

Анализируемый раствор, содержащий не более 300 мкг ванадия(V), подкисляют соляной кислотой так, чтобы ее концентрация составляла 4 г-экв/л. Раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют двумя порциями хлороформного раствора БФГА. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 1 мин. Экстракты в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньше, в зависимости от количества ванадия) дополняют до метки хлороформом, перемешивают и измеряют поглощение окрашенного раствора при 525 нм (желто-зеленый фильтр), применяя в качестве раствора сравнения хлороформ или раствор холостого опыта.

#### Другие методы определения ванадия

Бензогидроксамовая кислота реагирует с ванадием(V) с образованием



Бензогидроксамовая кислота

в слабо кислой среде комплекса ( $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ нм}$ ,  $\epsilon \sim 4 \cdot 10^3$ ), экстрагируемого гексанолам или более редко применяемыми растворителями: гептанолом, октанолом, смесью октанола с четыреххлористым углеродом или бензолом [57—61]. Определению ванадия бензогидроксамовой кислотой мешает в основном железо(III), которое необходимо отделять (электролизом с ртут-



ным катодом, экстракцией). Кроме того, определению ванадия мешают Bi, Sb, Sn, Al, Ti, W, Mo, Zr, сильные окислители и восстановители. Рассматриваемым методом определяют ванадий в сталях [57], растительных [4] и биологических материалах [60], уране [64].

Из других гидроксамовых кислот для фотометрического определения ванадия применяют: салицилгидроксамовую [62, 63], никотингидроксамовую [64, 65], изоникотингидроксамовую [65], хинальдингидроксамовую [66], нафтилгидроксамовую [67] и тиофен-2-гидроксамовую [68] кислоты. Предложенная Скорко-Трибулой [69, 70] *n*-метоксibenзотиогидроксамовая кислота образует с ванадием(V) зеленый комплекс ( $\epsilon = 2,0 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 372$  нм и  $\epsilon = 1,06 \cdot 10^4$  при  $\lambda = 400$  нм), экстрагирующийся хлороформом из 6 н. HCl.

Высокой чувствительностью определения ванадия отличаются методы с применением трифенилметановых красителей: ксиленолового оранжевого ( $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$ ,  $\lambda = 530$  нм) [21, 74, 72], пирокатехинового фиолетового [73], альберона (хромазуrola S) [74], алюминона [75], а также азокрасителей: 4-(2-пиридилазо)резорцина ( $\epsilon = 3,6 \cdot 10^4$ ,  $\lambda = 550$  нм) [75], 1-(2-пиридилазо)-нафтола-2 ( $\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$ ,  $\lambda = 615$  нм [77],  $\lambda = 615$  нм [77]), солохром черного RN [78], хром синего K [79], серого прочного RA [80] и солохром серого прочного [18].

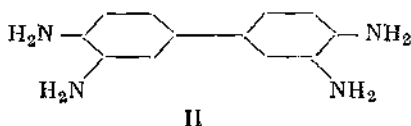
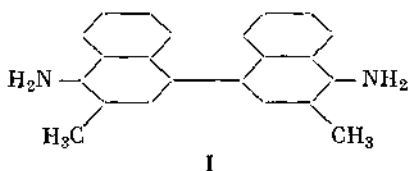
В других фотометрических методах используют окрашенные комплексы ванадия с различными органическими реагентами: пирокатехином [11, 81], мальтолом (2-метил-3-оксипираном) [82], ализарином S [83], койевой кислотой [84], гематоксилином [85], купфером [14], пиридин-2,6-дикарбоновой [86] и пиридин-2,4,6-трикарбоновой [87] кислотами, триэтаноламином [88], 6-окси-1,7-фенантролином [89], теноилтрифторацетоном [90], тиогликолевой кислотой [15], ферроном [91] и трибромпирогаллолом [91a].

Многие фотометрические методы определения ванадия основаны на окислительно-восстановительных реакциях. В косвенном методе с применением 1,10-фенантролина [13, 92] ванадий(V) восстанавливают до ванадия(IV), после чего проводят реакцию с железом(III)



(в нейтральной или щелочной среде равновесие сдвигается вправо). Железо(II), образующееся в количестве, эквивалентном содержанию ванадия, образует окрашенный комплекс с 1,10-фенантролином, который фотометрируют.

Ряд методов основан на цветных реакциях, которые дают различные органические соединения (окислительно-восстановительные индикаторы) при окислении их ванадием(V) в кислой среде. Наиболее часто применяют 3,3'-диметилнафтидин (I) [44, 93, 95] и 3,3'-диаминобензидин (II) [96—98]



В других методах в качестве реагентов используют: дифенилбензидин [99, 100],  $\alpha$ -нафтиламин [101, 102], *o*-дианизидин [95, 103], *n*-амино-N, N-диметиланилин [95], вариаминовый синий [104, 105], дифениламинсульфонат натрия [106]. Подчайнова и сотр. [107, 108] достигают особенно высокой чувствительности в методах, основанных на реакциях ванадия(V) с производными антипирида (диантипирилвинилфенилметаном и диантипирил-3,4-диметоксифенилметаном).

Перекись водорода образует в кислой среде (1—6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) оранжевый пероксидный комплекс ванадия; эта реакция положена в основу малочувствительного метода определения ванадия [7, 109—112]. Молярный коэф-

коэффициент погашения составляет  $\sim 0,20 \cdot 10^3$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 460$  нм. Кривая светопоглощения комплекса представлена на рис. 65. Титан, мешающий определению ванадия, маскируют фторидами.

Трех- и четырехвалентный ванадий образует желтые роданидные комплексы. При фотометрическом определении ванадия реакцию проводят в водно-ацетоновой среде [113, 114] или экстрагируют хлороформом ионную пару, которую образует роданидный комплекс ванадия с пиридином [115].

В малочувствительных фотометрических методах, применяемых для определения больших количеств ванадия, используют голубую окраску ионов ванадила  $\text{VO}^{2+}$  (после восстановления ванадия(V) сульфитом в среде разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [116, 117] или оранжево-желтое окрашивание поливанадиевых кислот в среде конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [118].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bock R., Gorbach S., *Mikrochim. Acta*, 1958, 593.
2. Чернухов Ю. А., Добкина Б. М., *Зав. лаб.*, 16, 402 (1960).
3. Erdey L., Vigh K. M., Mazor L., *Hung. Chim. Acta*, 4, 259 (1954).
4. Jones G. B., Watkinson J. H., *Anal. Chem.*, 31, 1344 (1959).
5. Hoenes H. J., Stone K. G., *Talanta*, 4, 250 (1960).
6. McAloren J. A., Reynolds G. F., *Metallurgia*, 57, 52 (1958).
7. McKaveney J. P., Freiser H., *Anal. Chem.*, 30, 526 (1958).
8. Ikehata A., Shimizu T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1385 (1965).
9. Majumdar S. K., De A. K., *Anal. Chem.*, 33, 297 (1961).
10. Sugawara K., Tanaka M., Naito H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 417 (1953).
11. Pairovsky V., *Z. anal. Chem.*, 144, 140 (1955).
12. Naito H., Sugawara K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 799 (1957).
13. Яковлев П. Я., Рааумова Г. П., *Зав. лаб.*, 24, 1430 (1958).
14. Willard H. H., Martin E. L., Feltham R., *Anal. Chem.*, 25, 1863 (1953).
15. Ziegler M., Rittner W., *Z. anal. Chem.*, 164, 310 (1958).
16. Hall F. M., Bryson A., *Anal. Chim. Acta*, 24, 138 (1961).
17. Korkisch J., Farag A., *Mikrochim. Acta*, 1958, 646.
18. Janauer G. E., Korkisch J., *Z. anal. Chem.*, 179, 241 (1961).
19. Janauer G. E., Korkisch J., *Talanta*, 8, 569 (1961).
20. Fritz J. S., Abbink J. E., *Anal. Chem.*, 34, 1080 (1962).
21. Janoušek I., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 27, 2972 (1962).
22. De A. K., Majumdar S. K., *Z. anal. Chem.*, 191, 40 (1962).
23. Talvitie N. A., *Anal. Chem.*, 25, 604 (1953).
24. Motojima K., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 78, 533 (1957).
25. Nakamura H., Shimura Y., Tsuchida R., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1143 (1961).
- 25a. Tanaka M., Kojima I., *Anal. Chim. Acta*, 36, 522 (1966).
26. Awasthi S. P., Khasgiwale K. A., *Indian J. Chem.*, 2, 102 (1964).
27. Marczenko Z., Mojski M., *Praca nie ogloszona*.
28. Nadalin R. J., Brozda W. B., *Anal. Chem.*, 32, 1141 (1960).
29. Ashbrook A. W., Conn K., *Chemist-Analyst*, 50, 47 (1961).
30. Marczenko Z., *Roczniki Chem.*, 38, 187 (1964).
31. Marczenko Z., Stępień A., *Chem. anal.*, 8, 705 (1963).
32. Marczenko Z., *Anal. Chim. Acta*, 31, 224 (1964).
33. Tanaka M., *Mikrochim. Acta*, 1954, 701.
34. Jaraczewska W., Jakubowski M., *Chem. anal.*, 9, 964 (1964).
35. Cooper M. D., Winter P. K., *Anal. Chem.*, 21, 605 (1949).
36. Milner O. I., Glass J. R., Kirchner J. P., Yurick A. N., *Anal. Chem.*, 24, 1728 (1952).
37. Sherwood R. M., Chapman E. W., *Anal. Chem.*, 27, 88 (1955).
38. Gregorowicz Z., *Z. anal. Chem.*, 175, 161 (1960).
39. Тулонова А. А., *Зав. лаб.*, 16, 1168 (1950).
40. Biechler D. G., Jordan D. E., Leslie W. D., *Anal. Chem.*, 35, 1685 (1963).
41. Scholes P. H., *Analyst*, 82, 525 (1957).
42. Hopps G. L., Berk A. A., *Anal. Chem.*, 24, 1050 (1952).
43. Sugawara K., Tanaka M., Kozawa A., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 492 (1955).
44. Wallace G. W., Mellon M. G., *Anal. Chem.*, 32, 204 (1960).
45. Wallace G. W., Mellon M. G., *Anal. Chim. Acta*, 23, 355 (1960).
46. Ryan D. E., *Analyst*, 85, 569 (1960).
47. Priyadarshini U., Tandon S. G., *Anal. Chem.*, 33, 435 (1961).
48. Жаровский Ф. Г., Пилипенко А. Т., *Укр. хим. ж.*, 25, 230 (1959).
49. Patrovsky V., *Chem. Listy*, 60, 1545 (1966).
50. Shome S. C., *Anal. Chem.*, 23, 1186 (1951).
51. Musil A., Haas W., *Mikrochim. Acta*, 1957, 803.

2. Majumdar A. K., Das G., Anal. Chim. Acta, 31, 147 (1964).
3. Priyadarshini U., Tandon S. G., Analyst, 86, 544 (1961).
4. Жапоевский Ф. Г., Сызонакин П. Н., ЖАХ, 21, 59 (1966).
5. Tandon S. G., Bhattacharyya S. C., Anal. Chem., 33, 1267 (1961).
6. Пуданенко А. Т., Себеда Н. П., Шнак Э. А., Зав. лаб., 32, 660 (1966).
7. Wise W. M., Brandt W. W., Anal. Chem., 27, 1392 (1955).
8. Gorczyńska K., Wałędział H., Ciecierska-Stokłosa D., Chem. anal., 4, 809 (1959).
9. Wałędział H., Gorczyńska K., Ciecierska-Stokłosa D., Chem. Anal., 4, 883 (1959).
10. Hulcher F. H., Anal. Chem., 32, 1183 (1960).
1. Kuehn P. R., Howard O. H., Weber C. W., Anal. Chem., 33, 740 (1961).
2. Bhaḍuri A. S., Ray P., Z. anal. Chem., 154, 103 (1957).
3. Pilz W., Mikrochim. Acta, 1958, 789.
4. Dutta R. L., J. Indian Chem. Soc., 35, 243 (1958).
5. Minczewski J., Skorko-Trybula Z., Chem. anal., 6, 377 (1961).
6. Dutta R. L., J. Indian Chem. Soc., 36, 285, 339 (1959).
7. Bass V. C., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 35, 337 (1966).
8. Minczewski J., Skorko-Trybula Z., Talanta, 10, 1063 (1963).
9. Skorko-Trybula Z., Chem. anal., 10, 831, (1965); 12, 814 (1967).
10. Skorko-Trybula Z., Nukleonika, 10, 559 (1965).
1. Otomo M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 137 (1963).
2. Budevsky O., Příbil R., Talanta, 11, 1313 (1964).
3. Majumdar A. K., Savariar C. P., Naturwissen, 45, 84 (1958).
4. Sanyal P., Mushran S. P., Mikrochim. Acta, 1965, 959; Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 217 (1967).
15. Мысмагин Н. С., Кашкоская Е. А., ЖАХ, 13, 245 (1958).
16. Budevsky O., Johnova I., Talanta, 12, 291 (1965).
17. Staten F. W., Huffman E. W., Anal. Chem., 31, 2003 (1959).
18. Janauer G. E., Tera F., Korkisch J., Mikrochim. Acta, 1961, 599.
19. Морачевский Ю. В., Черношуйская Н. А., ЖАХ, 16, 106 (1961).
20. Khalifa H., Farag A., Z. anal. Chem., 158, 109 (1958).
21. Nestler C. G., Nobis M., Z. anal. Chem., 167, 81 (1959).
22. Jungnickel H. E., Klinger W., Z. anal. Chem., 203, 257; 206, 275 (1964).
23. Sanyal P., Mushran S. P., Anal. Chim. Acta, 35, 400 (1966).
24. Satyanarayana D., Kurmaiah N., Rao P. R., Chemist-Analyst, 54, 4 (1965).
25. MacMillan E., Samuel B. W., Anal. Chem., 38, 250 (1966).
26. Pearce G. A., Anal. Chem., 34, 536 (1962).
27. Morimoto I., Sato T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 84, 681 (1963).
28. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 202, 13 (1964).
29. Dougherty J. A., Mellon M. G., Anal. Chem., 37, 1096 (1965).
30. De A. K., Rahaman M. S., Anal. Chem., 35, 1095 (1963).
31. Kurmatah N., Satyanarayana D., Rao V. P., Anal. Chim. Acta, 35, 484 (1966).
- 31a. Бyce A. H., Каракина З. П., ЖАХ, 22, 1350 (1967).
32. Rosotte R., Jaudon E., Chim. analyt., 36, 160 (1954).
33. Milner G. W., Nall W. R., Anal. Chim. Acta, 6, 420 (1952).
34. Forrester J. S., Jones J. L., Anal. Chem., 32, 1443 (1960).
35. Klug O. N., Metlenko A., Chem. anal., 10, 819 (1965).
36. Cheng K. L., Talanta, 8, 658 (1961).
37. Smith A. J., Anal. Chem., 36, 944 (1964).
38. Chan K. M., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 34, 337 (1966).
39. Eeckhout J., Weynants A., Anal. Chim. Acta, 15, 145 (1956).
40. Agazzi E. J., Burtner D. C., Crittenden D. J., Patterson D. R., Anal. Chem., 35, 332 (1963).
41. Сеуеукая Л. П., Теняков М. М., ЖАХ, 16, 731 (1961).
42. Albert F. M., Stola M., Z. anal. Chem., 202, 420 (1964).
43. Ariel M., Manka J., Anal. Chim. Acta, 25, 248 (1961).
44. Erdey L., Szabadvary F., Hung. Chim. Acta, 13, 335 (1957).
45. Erdey L., Szabadvary F., Z. anal. Chem., 155, 90; 159, 429 (1957).
46. Fukasawa T., Takabayashi Y., Hirano S., Japan Analyst, 8, 292 (1959).
47. Подчайнова В. Н., Долгоров А. В., Дергачев В. Я., Зав. лаб., 31, 790 (1965).
48. Подчайнова В. Н., Долгоров А. В., Дергачев В. Я., ЖАХ, 21, 53 (1966).
49. Telep G., Boltz D. F., Anal. Chem., 23, 901 (1951).
50. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 169, 339 (1959).
51. Schwarz H., Z. anal. Chem., 176, 241 (1960).
52. Туховов В. Н., Подчайнова В. Н., Изв. высш. учебн. завед., химия и хим. технол., 8, 724 (1965).
53. Crouthamel C. E., Hjelle B. E., Johnson C. E., Anal. Chem., 27, 507 (1955).
54. Feinstein H. I., Anal. Chim. Acta, 15, 141 (1956).
55. Ayres G. H., Scroggie L. E., Anal. Chim. Acta, 26, 470 (1962).
56. Santini R., Hazel J. F., McNabb W. M., Anal. Chim. Acta, 6, 368 (1952).
57. Kranz M., Krzyżaniak J., Chem. anal., 5, 243 (1960).
58. Sarma P. L., Anal. Chem., 36, 1076 (1964).

## ВИСМУТ

Висмут (Bi, ат. вес 208,98) существует в соединениях в трех- и пяти-валентном состоянии. Висмут(V) в висмутатах известен только в твердом состоянии (например,  $\text{NaBiO}_3$ , сильный окислитель). В растворах находятся только соединения висмута(III). Ионы  $\text{Bi}^{3+}$  гидролизуются и выпадают в осадок при pH 1—2. Висмут не проявляет амфотерных свойств,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  не растворяется в 2 н. едком натре, черный  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  не растворяется в растворе сульфида натрия. Висмут(III) образует цитратные, оксалатные, иодидные, титросульфитные комплексы, а также дает комплексы с комплексонам III.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

#### Экстракция

Экстракция висмута растворами дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде является довольно селективным методом (при использовании маскирующих веществ) выделения следов висмута и часто сочетается с непосредственным определением висмута в виде дитизоната (см. ниже). Экстракцию дитизоном применяют также при определении висмута с помощью других методов [1, 2]. В отсутствие маскирующих веществ экстракцию дитизоном используют для группового выделения тяжелых металлов [3].

Экстракция диэтилдитиокарбамата висмута  $\text{Bi}(\text{ДДТК})_3$  четыреххлористым углеродом или хлороформом из щелочных растворов в присутствии тартратов, цианидов или комплексона III является специфическим методом отделения висмута. В этих условиях в экстракт не переходит ни один из других металлов. В полученном экстракте можно определять висмут прямо по окраске раствора диэтилдитиокарбамата висмута (см. ниже) или любым другим методом [4—6].

Купферонат висмута [7, 8] экстрагируется хлороформом из раствора при pH 1, что позволяет отделять висмут от больших количеств свинца, а также от Fe(III), Sn(IV), Hg, Mo, Co и др. Для экстракции висмута из раствора при pH 2 можно применять N-бензоил-N-фенилгидроксиламин — родственный купферону реагент [9].

Висмут можно выделять из сильно кислой среды (1—5 н. серная кислота, 2 н. хлорная кислота) в виде иодидного комплекса, при этом в качестве экстрагента применяют изоамилацетат или смесь его с изоамиловым спиртом [10]. Висмут также пытались выделять экстракцией в виде роданидных [11], бромидных и хлоридных [12, 13] комплексов.

Висмут можно экстрагировать также раствором 2-этилгексилпирирофосфорной кислоты в гептане [13а].

#### Осаждение

При выделении висмута в виде сульфида из довольно сильно кислой среды (2 н. HCl) с использованием меди в качестве носителя [14] его отделяют от свинца, олова и кадмия. Из раствора в 0,2—0,3 н. соляной кислоте вместе с висмутом выделяются и другие металлы I и II аналитических групп [15]. В виде  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  можно осадить висмут из среды, содержащей тартраты щелочных металлов [16].

При осаждении следов висмута аммиаком в виде гидроокиси в качестве носителя применяют железо [5, 15], алюминий [16, 52] и лантан [17]. Из азотнокислого раствора при pH 2—2,5 (т. е. из менее кислого, чем при осаждении сурьмы) можно выделить следы висмута, используя  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  в качестве носителя, который осаждается в результате реакции ионов  $\text{Mn}^{2+}$

с ионами  $\text{MnO}_4^-$  [18, 53]. Вместе с висмутом количественно осаждаются сурьма и олово.

Следы висмута можно выделить, осаждая соединение ионов  $[\text{BiI}_4]^-$  с основным красителем — метиловым фиолетовым. При этом осаждается и труднорастворимое соединение, образуемое красителем с ионами иода [19]. Осадок соединения, образуемого ионами  $[\text{Bi}(\text{SCN})_4]^-$  с метиловым фиолетовым, отделяют посредством флотации толуолом [20].

Небольшие количества висмута отделяют на платиновой сеточке методом внутреннего электролиза при использовании свинцового анода [21].

### Ионный обмен

Сильно основные аниониты сорбируют висмут из довольно разбавленных (0,1—1 н.) растворов соляной кислоты, поэтому висмут можно отделить от железа и большинства других металлов [22, 23]. Вымывают висмут из колонки разбавленной азотной или серной кислотой.

Из азотнокислого раствора в *n*-пропиловом спирте [24] или пропиленгликоле [25] анионит дауэкс-1 адсорбирует только висмут, уран, торий и лантан. Применяя соответствующие элюенты, можно отделить висмут от этих металлов.

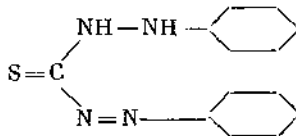
Висмут отделяют от других металлов, адсорбированных вместе с ним на катионите, вымывая его бромистоводородной кислотой различной концентрации [26].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

Довольно часто используемые иодидный и тиомочевинный методы определения висмута просты по методике проведения, но сравнительно малочувствительны. Экстракционно-фотометрический карбаматный метод также малочувствителен, но отличается специфичностью. Более высокой чувствительностью обладает ставший недавно известным двуцветный метод (растворенный в воде окрашенный реагент и его комплекс с висмутом) с применением ксиленолового оранжевого. Следы висмута определяются высокочувствительным, но довольно сложным дитизоновым методом.

### Дитизоновый метод

Ионы висмута(III) образуют с дитизоном (см. стр. 37) растворимый



в четыреххлористом углероде и в хлороформе оранжевый дитизонат  $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ , устойчивый в области pH 3—10.

При  $\lambda_{\text{макс}} = 490$  мкм молярный коэффициент поглощения составляет  $8,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,38). Кривая поглощения дитизоната висмута представлена на рис. 17.

Для фотометрического определения висмута дитизоном применяют одноцветный метод [27—30].

В присутствии цианидов и тартратов или цитратов, используемых в качестве маскирующих веществ, в слабо щелочной среде (pH 8—10) вместе с висмутом экстрагируются также дитизонаты свинца, таллия(I) и олова(II). Четырехвалентное олово не реагирует с дитизоном. Свинец и таллий можно

легко отделить от висмута, используя неустойчивость дитизонатов этих металлов в слабо кислой среде (рН 3,0—3,5). После совместного извлечения висмута со свинцом и таллием экстракт в четыреххлористом углероде встряхивают с водным раствором при рН 3,3. Свинец и таллий при этом переходят в водный слой, а в четыреххлористом углероде остается только дитизонат висмута.

Если содержание свинца в исследуемом растворе значительно превышает содержание висмута, лучше экстрагировать висмут отдельно от свинца. В таком случае содержащиеся в образце благородные металлы (Pt, Pd, Au, Ag, Hg) и медь отделяют количественно посредством экстракции дитизоном при рН 0,5—1,0, а затем повышают рН водного раствора до 3,1 и экстрагируют висмут. Если количество цинка, кадмия и свинца в водном растворе значительно превышает количество висмута (например, в сто раз), то в фазе четыреххлористого углерода наряду с дитизонатом висмута содержатся следы дитизонатов цинка, кадмия и свинца [29]. Чтобы их удалить, экстракт встряхивают сначала со слабо кислым раствором при рН 3,3, который количественно вымывает следы кадмия и свинца. Раствор с рН 3,3 не разлагает дитизонат цинка, а раствор с рН немного ниже 3 уже частично разлагает дитизонат висмута. Для удаления следов цинка экстракт промывают разбавленным 0,05%-ным раствором KCN в буферной среде при рН 9,5. Раствор цианида, не содержащий буферной смеси, имеет рН 10, а такой щелочной раствор уже частично разлагает дитизонат висмута.

Ионы галогенов в сравнительно высокой концентрации мешают экстракции висмута из кислой среды. Наибольшее влияние оказывают иодиды. Подобным же образом влияют на экстракцию висмута тартраты и ацетаты.

Бусев и Бажанова [31] определяют висмут при помощи дитизона в присутствии ртути, серебра и меди реверсионным способом (см. стр. 41), используя в качестве реверсионного реагента 0,01 M раствор комплексона III при рН 2 и 10%-ный раствор KCl с рН 2.

С помощью дитизионового метода определяют висмут в серебре [17], сплавах серебра [32], свинце [8], олове [33], бронзе [29], силикатах и фосфатах [11], щелочах [3], природных водах [23], биологических материалах [27, 78].

Аналог дитизона — ди-2-нафтилтиокарбазон образует с ионами висмута комплекс, молярный коэффициент погашения которого равен  $17,0 \cdot 10^4$  [34].

#### Реагенты и растворы

1. Дитизон ( $H_2Dz$ ), 0,001%-ный раствор в четыреххлористом углероде. О способе приготовления см. стр. 37.

2. Стандартный раствор висмута, 1 мг/мл Bi. Растворяют 2,3210 г нитрата висмута  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  в 100 мл азотной кислоты (1 : 3) и доливают водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления основного раствора примерно 0,01 н. раствором азотной кислоты.

3. Тартрат калия-натрия, 20%-ный раствор. Очистка раствора: прибавляют аммиак до рН 8,5 и встряхивают раствор в делительной воронке с небольшими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока окраска слоя четыреххлористого углерода не перестанет изменяться на розовую. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

4. Цианид калия, 10%-ный раствор. Готовят приблизительно 50%-ный раствор цианида калия и встряхивают его с небольшими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Когда слой четыреххлористого углерода перестанет окрашиваться в розовый цвет, промывают водный раствор двумя-тремя порциями четыреххлористого углерода, чтобы удалить частично

разложившийся в щелочной среде свободный дитизон. Прозрачный, очищенный раствор цианида калия разбавляют водой (1 : 5) и хранят в полиэтиленовом сосуде.

5. Раствор для промывания,  $\text{pH } 3,3 \pm 0,1$ . К  $\sim 0,1\%$ -ному раствору хлорида аммония прибавляют разбавленную соляную кислоту до  $\text{pH } 3,3 \pm 0,1$  (по  $\text{pH}$ -метру).

6. Буферный раствор,  $\text{pH } 9,5$ . Растворяют 60 г хлорида аммония в воде, добавляют 120 мл концентрированного аммиака (25%-ного) и приливают воду до объема 1 л.

7. Четыреххлористый углерод.

### Методика определения

В исследуемый раствор, из которого удалены  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  и  $\text{Hg}$  (например, экстракцией дитизоном при  $\text{pH } 0,5\text{--}1,0$ ) и который содержит не более 50 мкг висмута, добавляют несколько капель раствора тартрата и, прибавляя аммиак, доводят  $\text{pH}$  раствора до  $3,1 \pm 0,1$ . Затем экстрагируют висмут небольшими порциями раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$  (1 мл раствора дитизона соответствует 2,7 мкг висмута). Объединенные экстракты встряхивают с раствором для промывания, у которого  $\text{pH } 3,3$ , потом с водой и, наконец, с раствором, содержащим в 10 мл воды 3 капли буферного раствора с  $\text{pH } 9,5$  и 3 капли 10%-ного раствора цианида калия. Оранжевый экстракт висмута промывают водой и доливают в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньше, в зависимости от интенсивности окраски) до метки четыреххлористым углеродом. Прозрачный окрашенный раствор переливают в кювету и фотометрируют при 490 нм (сине-зеленый фильтр), используя в качестве раствора сравнения растворитель или холостую пробу.

Примечания: 1. Если в растворе после экстракции висмута определяют еще и другие металлы, например цинк, свинец, кадмий, то к кислому и щелочному растворам, получаемым после промывания экстракта, добавляют несколько капель конц. соляной кислоты и перекиси водорода и упаривают раствор до объема 3—4 мл. Этот раствор присоединяют к водному раствору, из которого экстрагировали висмут.

2. Из раствора, содержащего цианиды, получают экстракт, содержащий дитизонаты висмута и свинца. Чтобы отделить свинец, экстракт дважды встряхивают с раствором,  $\text{pH}$  которого 3,3, а затем с буферным раствором ( $\text{pH } 9,5$ ), таким путем удастся отделить свободный дитизон, образовавшийся при разложении свинца.

### Метод с применением иодида

В среде 0,4—4 н. серной кислоты висмут образует с ионами иода (при их избытке) оранжево-желтый комплекс  $[\text{BiI}_4]^-$ , который и используют для фотометрического определения висмута [35—38]. При концентрации иодида калия ниже 3% окраска изменяется; при увеличении концентрации иодида окрашивание становится постоянным. Под действием окислителя, который может находиться в анализируемом растворе, или кислорода воздуха комплекс разрушается и из раствора выделяется свободный иод; этого можно избежать, если добавить в раствор восстановитель: аскорбиновую кислоту, сульфит, либо гипосульфит, либо смесь обоих реагентов. В качестве восстановителя можно использовать также тиомочевину [16, 21].

Иодидный комплекс висмута имеет интенсивный максимум поглощения при 337 нм и более слабый максимум в видимой части спектра при 465 нм [37]. Молярный коэффициент погашения при длине волны 465 нм равен  $9,1 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,044). На рис. 63 представлена кривая поглощения иодидного комплекса висмута.

Определению висмута с применением иодида мешает присутствие сурьмы, однако влияние сурьмы можно устранить. Так, при концентрации  $KI$  1,5% сурьма уже не дает окраски, но окрашивание, обусловленное висмутом, становится примерно на 10% слабее вследствие того, что концентрация иодида ниже оптимальной.

Из раствора 10 н. по серной кислоте и 0,001 н. по  $KI$  иодидный комплекс висмута, как и комплекс сурьмы, хорошо экстрагируется бензолом. При повышении концентрации  $KI$  до 0,05 н. висмут уже не извлекается, в то время как сурьма экстрагируется полностью. Бензольные экстракты  $BiI_3$ , как и экстракты  $SbI_3$ , окрашены сравнительно слабо. В растворе 10 н. серной кислоты, наиболее подходящем для экстракции висмута, выделяется свободный иод, переходящий затем в бензольный слой. При реэкстракции висмута разбавленной (например, 1 н.) серной кислотой иод остается в бензольном слое.

Кроме сурьмы, окрашенные комплексы образуют также платина(IV), палладий(II) и олово(IV). Серебро, таллий, медь и свинец выделяют в виде труднорастворимых иодидов. Хлориды и фториды ослабляют интенсивность окраски иодидного комплекса висмута.

Чувствительность иодидного метода определения висмута можно повысить путем образования комплекса  $[BiI_4]^-$  с брудином [39] или капролактамом [49] и экстракции образовавшейся ионной пары хлороформом.

Методом с применением иодида определяют висмут в свинце [7, 18, 38], сплавах свинца с сурьмой [21], цветных металлах [5], меди [30], хrome и его сплавах [16], хромоникелевой стали [49], чугуна [22, 41, 42], ниобии и его сплавах [15, 43], ванадии [43].

Экстракция  $BiI_3$  бензолом из сернокислого раствора, содержащего небольшое количество иодида калия, лежит в основе высокочувствительного метода определения висмута [35]. Из бензольного экстракта, промытого серной кислотой,  $BiI_3$  извлекают водой. Ионы  $I^-$  в водном растворе окисляют до  $IO_3^-$ , а те образуют с добавленным иодидом калия соответствующее количество иода, который определяют иодокрахмальным методом (см. определение иодидов, стр. 187, и определение палладия, стр. 300). При определении  $Bi$  по описанному методу одному атому висмута в  $BiI_3$  соответствует 18 атомов иода. Молярный коэффициент погашения в расчете на висмут составляет  $\sim 32 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 1,5).

#### Реагенты и растворы

1. Иодид калия, 20%-ный раствор.
2. Стандартный раствор висмута, 1 мг/мл  $Bi$ . О приготовлении см. стр. 141.
3. Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор, свежеприготовленный.

#### Методика определения

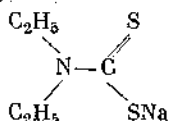
Анализируемый раствор, содержащий не более 0,7 мг висмута, помещают в мерную колбу и к нему добавляют 5 мл серной кислоты (1 : 1), 2 мл раствора аскорбиновой кислоты и 10 мл раствора иодида калия. Доливают раствор до метки и перемешивают. Через 5 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при длине волны 465 нм (синий фильтр), используя воду в качестве раствора сравнения.

#### Метод с применением дитиокарбамата

Висмут принадлежит к числу тех металлов, которые образуют с дитиокарбаматами (см. стр. 52), в частности диэтилдитиокарбаматом натрия, внутри



комплексные соединения, растворимые в органических растворителях



(четыреххлористом углероде и изоамиловом спирте), и поглощают в видимой области [4].

Максимум поглощения диэтилдитиокарбамата висмута в четыреххлористом углероде находится при 370 нм (молярный коэффициент погашения  $8,6 \cdot 10^3$ ). При 400 нм молярный коэффициент погашения равен  $6,7 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,033). Фотометрический метод определения висмута в виде комплекса  $\text{Bi}(\text{ДДТК})_3$  [44—46] обладает низкой чувствительностью, но специфичен, что очень важно.

В аммиачном растворе при pH 9—11 в присутствии комплексона III и цианида калия как маскирующих агентов висмут является единственным металлом, который образует с ДДТК окрашенный комплекс. Экстрагируемый в этих условиях карбамат ртути(II) не поглощает света при 400 нм, но показывает явное поглощение при 370 нм, где находится и максимум поглощения  $\text{Bi}(\text{ДДТК})_3$ .

Присутствие тартратов и цитратов не мешает экстракции карбамата висмута, поэтому их добавляют к анализируемому раствору при наличии примеси Al, Ti или других элементов этого типа.

Ковач и Гюйер [47, 48] используют для экстракционно-фотометрического определения висмута пирролидиндитиокарбамат натрия. При этом pH водного раствора снижают до 7—7,5, а экстракцию проводят четыреххлористым углеродом или хлороформом.

Бусев и сотр. [49] определяют висмут при помощи пиразолиндитиокарбамата.

С помощью дитиокарбаматов определяют висмут в сталях [46, 48], цветных металлах и их сплавах [47, 48], соединениях ниобия [49].

### Реагенты и растворы

1. Диэтилдитиокарбамат натрия  $\text{NaДДТК}$ , 0,2%-ный водный раствор; используя аммиак, доводят pH раствора до 8—9.
2. Стандартный раствор висмута, 1 мг/мл Bi. О способе приготовления см. стр. 141.
3. Комплексон III, 10%-ный раствор.
4. Цианид калия, 10%-ный раствор.
5. Четыреххлористый углерод.

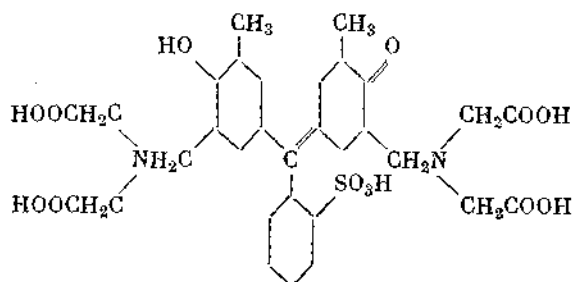
### Методика определения

К анализируемому раствору, содержащему не более 1,0 мг висмута, добавляют 5 мл раствора комплексона III, нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком и приливают еще 5 мл аммиака. После этого добавляют 5 мл раствора цианида и 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата. Переносят раствор в делительную воронку и встряхивают с двумя порциями четыреххлористого углерода. Экстракты доливают растворителем до метки в мерной колбе емкостью, соответствующей содержанию висмута. Раствор перемешивают и измеряют его поглощение при 400 нм (фиолетовый фильтр) при использовании растворителя в качестве раствора сравнения.

**П р и м е ч а н и е.** Количество добавляемых растворов комплексона III и цианида зависит от количества тех металлов, которые следует маскировать перед проведением экстракции карбамата висмута.

## Метод с применением ксиленового оранжевого

Ксиленоловый оранжевый (см. стр. 50) образует с ионами висмута



в кислой среде розовый комплекс, растворимый в воде. Эта реакция и лежит в основе фотометрического метода определения висмута [1, 50—53].

Соотношение реагентов в комплексе равно 1 : 1; наиболее интенсивная окраска наблюдается в 0,08—0,15 н. растворе серной кислоты или 0,08—0,12 н. растворе азотной кислоты.

Максимум поглощения раствора комплекса висмута находится при 540 нм, а сам реагент имеет максимум поглощения при 440 нм (рис. 31).

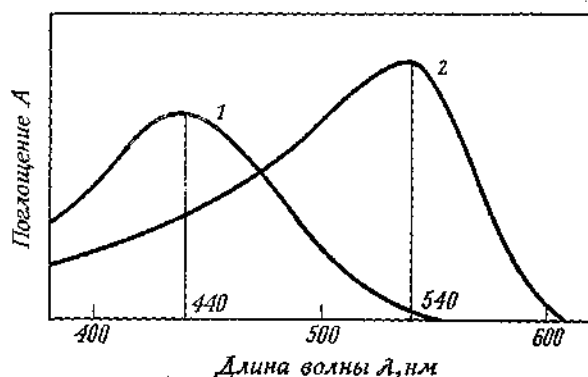


Рис. 31. Кривые поглощения водных растворов (рН ~ 1).  
1 — ксиленоловый оранжевый; 2 — комплекс с висмутом.

По данным Ченга [50], молярный коэффициент поглощения комплекса в 0,1 н. серной кислоте равен  $2,4 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,11). Окраска комплекса устойчива во времени.

Определению висмута мешает железо(III), его восстанавливают аскорбиновой кислотой до Fe(II). Лимонной или винной кислотой можно маскировать Zr, Hf, Sn и Sb, которые дают цветную реакцию с ксиленоловым оранжевым. Реакция реагента с сурьмой сравнительно мало чувствительна. Олово удобно маскировать фторидами, которые в небольшой концентрации не оказывают влияния на реакцию ксиленолового оранжевого с висмутом.

Хлориды, а также бромиды и иодиды разлагают комплекс висмута с ксиленоловым оранжевым. Так как хлориды не оказывают влияния на окрашенные комплексы ксиленолового оранжевого с Zr, Hf, Fe и Sn, то можно использовать специфическое действие хлоридов на комплекс висмута для определения висмута в присутствии этих металлов [50].

Применяя ксиленоловый оранжевый, определяют висмут в тонких слоях висмута с марганцем [50], свинце [52], сплавах меди [52], чугуна [53].

### Реагенты и растворы

1. Ксиленоловый оранжевый, 0,04%-ный раствор в 0,1 н. серной кислоте. 50 мг красителя растворяют в 100 мл кислоты.
2. Стандартный раствор висмута, 1 мг/мл Bi. О способе приготовления см. стр. 141.
3. Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор, свежеприготовленный.
4. Лимонная кислота, 10%-ный раствор.

### Методика определения

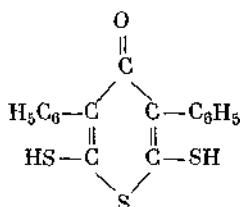
Исследуемый раствор, содержащий не более 300 мкг висмута и имеющий кислую реакцию ( $\text{pH} \sim 1$ ), помещают в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл раствора лимонной кислоты, а через 2—3 мин 5 мл раствора ксиленолового оранжевого, доливают 0,1 н. раствором серной кислоты до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют светопоглощение окрашенного раствора при 545 нм (желтый фильтр), используя раствор холостого опыта в качестве раствора сравнения.

### Другие методы определения висмута

Катионный комплекс висмута с тиомочевинной  $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ , устойчивый в кислой среде, окрашен в желтый цвет, что часто используется при определении висмута [54—56]. Однако этот метод не отличается чувствительностью. При 470 нм молярный коэффициент погашения равен  $9,0 \cdot 10^3$ . В четыре раза более интенсивный максимум наблюдается в ультрафиолетовой области при 322 нм [37]. Окраска комплекса несколько изменяется в зависимости от находящейся в растворе кислоты. Чаще всего работают с растворами в 1 н. азотной кислоте. Концентрация тиомочевины в окрашенном растворе может быть высокой (около 6%). Тиомочевина образует окрашенные комплексы также с Sb, Te, Pd, Fe(III), Os, Ru. При относительно высоких концентрациях ионов некоторых металлов (Ag, Hg, Cu, Pb, Cd, Sn, Ti) тиомочевина дает осадки. С помощью тиомочевины определяют висмут, например, в свинце [57—59], сплавах олова со свинцом [60], алюминиевых сплавах [54].

Высокой чувствительностью отличаются методы определения висмута с применением пирокатехинового фиолетового [61], бромпирогаллолового красного [62] и торона [2, 63].

Усатенко и сотр. [6, 64] исследовали 14 производных димеркаптопиона в качестве реагентов для фотометрического определения висмута. Цветную реакцию проводили в кислой среде при  $\text{pH}$  0,5—3,3. Полученные молярные коэффициенты погашения комплексов лежат в пределах  $2,1 \cdot 10^4$ — $3,9 \cdot 10^4$ . Лучшим реагентом авторы считают 3,5-дифенил-1,4-тиопирон-2,6-дитиол. Молярный коэффициент погашения его комплекса с висмутом равен  $3,2 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 410$  нм.



К серусодержащим реагентам, используемым для определения висмута, принадлежит также глицинодитиокарбаминная кислота [65].

Можно определять висмут, измеряя светопоглощение в близкой УФ-области растворенного в воде бромидного комплекса висмута [66] или растворенного в дихлорметане ассоциата  $[\text{BiCl}_4]^-$  с три-*n*-бутиламинном [67].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Onishi H., Ishiwatari N., *Talanta*, 8, 753 (1961).
2. Mottola H. A., *Anal. Chim. Acta*, 29, 261 (1963).
3. Marczenko Z., *Mikrochim. Acta*, 1965, 281.
4. Bode H., *Z. anal. Chem.*, 144, 165 (1955).
5. Стрельникова Н. П., Лыцова Г. Г., *Зав. лаб.*, 28, 659 (1962).
6. Усатенко Ю. И., Аришкевич А. М., Ахметшин А. Г., *Зав. лаб.*, 31, 788 (1965).
7. Bode H., Henrich G., *Z. anal. Chem.*, 135, 98 (1952).
8. Ishihara Y., Shibata K., Kishi H., Hori T., *Japan Analyst*, 11, 91 (1962).
9. Chwastowska J., Bragińska J., *Chem. anal.*, 11, 169 (1966).
10. Mottola H. A., Sandell E. B., *Anal. Chim. Acta*, 24, 301; 25, 520 (1961).
11. Aoki F., Tomiocka H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1557 (1965).
12. Бабко А. К., Шевчук Н. А., Дегтяренко Л. И., *Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР*, 14, 148 (1963).
13. Шевчук Н. А., Дегтяренко Л. И., *Укр. хим. ж.*, 28, 1112 (1962).
- 13а. Шамалова А. А., Левин П. С., Шмарголина И. И., Кожашко З. С., Соловьева М. В., *Зав. лаб.*, 32, 3120 (1966).
14. Moore V. J., *Analyst*, 81, 553 (1956).
15. Мухина З. С., Тихонова А. А., Жемчужная И. А., *Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР*, 12, 71 (1960).
16. Мухина З. С., Тихонова А. А., Жемчужная И. А., *Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР*, 12, 298 (1960).
17. Marczenko Z., Kasiura K., *Chem. anal.*, 9, 87 (1964).
18. Hall C. J., *Analyst*, 77, 318 (1952).
19. Кузнецов В. И., Папушина Л. И., *ЖАХ*, 11, 686 (1956).
20. Бабко А. К., Марченко П. В., *Зав. лаб.*, 25, 1047 (1959).
21. Андреев А. С., Корей Н. П., *Зав. лаб.*, 22, 538 (1956).
22. Leontovitch N., *Chim. analyt.*, 47, 458 (1965).
23. Portmann J. E., Riley J. P., *Anal. Chim. Acta*, 34, 201 (1966).
24. Korkisch J., Tera F., *Z. anal. Chem.*, 186, 290 (1962).
25. Feik F., Korkisch J., *Talanta*, 11, 1585 (1964).
26. Fritz J. S., Carralida B. B., *Anal. Chem.*, 34, 102 (1962).
27. Hubbard D. M., *Anal. Chem.*, 20, 363 (1948).
28. Laug E. P., *Anal. Chem.*, 21, 188 (1949).
29. Marczenko Z., *Chem. anal.*, 9, 1093 (1964).
30. Barcza L., *Hung. Chim. Acta*, 28, 143 (1961).
31. Бусев А. И., Бажанова Л. А., *Вестн. МГУ*, 1961, № 6, 47.
32. Skorko-Trybulowa Z., Chwastowska J., *Chem. anal.*, 8, 859 (1963).
33. Marczenko Z., Kasiura K., *Chem. anal.*, 10, 449 (1965).
34. Гржегоржевский А. С., *ЖАХ*, 11, 688 (1956).
35. Marczenko Z., Zoladek I., Limbach A., *Chem. anal.*, в печати.
36. Лурье Ю. Ю., Гинзбург Л. В., *Зав. лаб.*, 15, 21 (1949).
37. Lisicki N. M., Boltz D. F., *Anal. Chem.*, 27, 1722 (1955).
38. Englis D. T., Burnett B. B., *Anal. Chim. Acta*, 13, 574 (1955).
39. Oosting M., *Mikrochim. Acta*, 1956, 528.
40. Sikorska-Tomicka H., *Z. anal. Chem.*, 187, 258 (1962).
41. Stekterska J., Piotrowski A., *Chem. anal.*, 11, 845 (1966).
42. Лазарева В. И., Лазарев А. И., *Зав. лаб.*, 31, 1437 (1965).
43. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., *Зав. лаб.*, 25, 28 (1959).
44. Lacoste R. J., Earing M. H., Wiberley S. E., *Anal. Chem.*, 23, 871 (1951).
45. Cheng K. L., Bray R. H., Melsted S. W., *Anal. Chem.*, 27, 24 (1955).
46. Večera Z., Bieber B., *Hutn. Listy*, 15, 667 (1961).
47. Kovacs E., Guyer H., *Chimta*, 13, 164 (1959).
48. Kovacs E., Guyer H., *Z. anal. Chem.*, 186, 267; 187, 188 (1962).
49. Бусев А. И., Бурько В. М., Жукова Р. Г., *Вестн. МГУ*, 1966, № 6, 72.
50. Cheng K. L., *Talanta*, 5, 254 (1960).
51. Onishi H., Ishiwatari N., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1581 (1960).
52. Дамилова В. Н., Марченко П. В., *Зав. лаб.*, 28, 654 (1962).
53. Амиева А. А., Безуглый Д. В., *ЖАХ*, 19, 97 (1964).
54. Бусев А. И., Корей Н. П., *Зав. лаб.*, 15, 30 (1949); 16, 103 (1950).
55. Пилипенко А. Т., Лисецкая Г. С., *Укр. хим. ж.*, 17, 76 (1951).
56. Nielsh W., Boltz G., *Z. anal. Chem.*, 142, 321 (1954); 143, 13, 168 (1954).
57. Pohl H., *Angew. Chem.*, 64, 608 (1952).
58. Швайгер М. И., Пакина В. П., Медведева А. С., *Зав. лаб.*, 24, 16 (1958).
59. Каранов Р. А., Каролов А. Н., *Зав. лаб.*, 26, 48 (1960).
60. Asmus E., *Z. anal. Chem.*, 142, 255 (1954).
61. Malat M., *Z. anal. Chem.*, 186, 418 (1962).
62. Suk V., Smetanova M., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30, 2532 (1965).

63. Mottola H. A., Anal. Chem. Acta, 27, 136 (1962).  
64. Усатенко Ю. И., Аришкевич А. М., Ахметшин А. Г., ЖАХ, 20, 462 (1965).  
65. Haas W., Winterstein P., Mikrochim. Acta, 1961, 787.  
66. Nielsch W., Boltz G., Anal. Chim. Acta, 11, 438 (1954).  
67. Ziegler M., Schroeder H., Z. anal. Chem., 211, 339 (1965).

## ВОЛЬФРАМ

Вольфрам (W, ат. вес 183, 85) — элемент, близкий по своим свойствам молибдену и хрому. Основные свойства вольфрама(VI) выражены слабее, чем у молибдена(VI). Вольфрамовая кислота слабее растворяется в минеральных кислотах, чем молибденовая. Вольфрам образует цитратные, тартратные, оксалатные, фторидные, хлоридные комплексы, а также гетерополикислоты с P(V), Si, V и другими элементами. Кроме устойчивого шестивалентного состояния в вольфраматах, вольфрам может быть еще пяти-, четырех- и трехвалентным.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

### Осаждение

Для отделения вольфрама от металлов, гидроокиси которых не растворяются в сильно щелочной среде (например, Fe, Ti, Mn, Mg), образец сплавляют с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и плав выщелачивают водой. Вместе с вольфрамом в раствор переходят Mo, Cr, V, As. Чтобы отделить вольфрам от катионов, не растворяющихся в избытке едкого натра, можно также применять повторное осаждение гидроокисей раствором едкого натра [1].

Микроколичества вольфрама можно выделить из раствора при осаждении аммиаком (избегая его избытка) вместе с 2—5 мг железа(III) или алюминия в качестве носителя. Осаждая вольфрам аммиаком вместе с носителем  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , его отделяют количественно от рения [2].

Вольфрам соосаждают также вместе с носителем  $\text{MnO}_2 \cdot aq$  [2a]. При осаждении вольфрама 8-оксихинолином в присутствии комплексона III его отделяют от Pb, Bi, Hg, Cd, Cu, Fe, Al, Cr, U, Co, Mn, Ni, Zn и V [3, 4].

Кузнецов и сотр. [5] соосаждают следы вольфрама вместе с таннином и метиловым фиолетовым.

### Экстракция

Экстракция вольфрама в виде  $\alpha$ -бензоиноксимата хлороформом позволяет отделять его от хрома и ванадия. Молибден при этом экстрагируется вместе с вольфрамом [1, 6—8].

В среде 8—10 н. HCl можно экстрагировать вольфрам трибутилфосфатом [9, 10].

Для экстракционного отделения вольфрама из кислой среды применяют купферон и изоамиловый спирт [11], а также 8-оксихинолин и хлороформ [12].

### Ионный обмен

Хидридж и Диксон [13, 14] осаждают вольфрам, а также Mo, Ti, Zr, Nb и Ta на сильно основном анионите из раствора HF—HCl, отделяя их, таким образом от Al, V(IV), Cr(III), Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Сорбированные на анионите металлы последовательно вымывают соответствующим образом подобранными элюентами, содержащими HF, HCl,  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

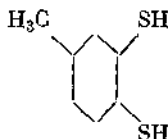
Кавабуши [15] адсорбирует W, Mo, Sn, Cu и Fe(III) на анионите дауэкс-1 из растворов в разбавленной серной и фосфорной кислотах. Вольфрам вместе с молибденом и оловом вымываются из колонки раствором 0,5 н. по отношению к NaCl и NaOH.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

Вольфрам определяют фотометрически главным образом двумя методами: с применением дитиола и с применением роданида. Эти реагенты используют также в известных фотометрических методах определения молибдена. Соблюдение соответствующих условий позволяет определять вольфрам в присутствии молибдена и, наоборот, молибден в присутствии вольфрама.

## Дитиоловый метод

В кислой среде и в присутствии олова(II) дитиол образует с вольфрамом (вероятнее всего, пентавалентным)



сине-зеленый комплекс, трудно растворимый в воде, который, однако, можно экстрагировать сложными эфирами (изоамил-, амил- и бутилацетатами) и углеводородами (петролейным эфиром, хлороформом). На использовании окрашенных комплексов в органических растворителях и основывается метод фотометрического определения вольфрама [11, 16, 17].

Дитиол применяют в виде раствора в едком натре или амилацетате, который встряхивают с водным анализируемым раствором.

Максимум поглощения дитиолата вольфрама в амилацетате находится при 640 нм (см. рис. 47). Молярный коэффициент поглощения при этой длине волны равен  $1,92 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,10).

Молибден реагирует с дитиолом подобно вольфраму, поэтому перед определением вольфрама его следует отделить. Отделяют молибден в виде сульфида [18], однако чаще его экстрагируют в виде дитиолата, подбирая такие условия (кислотность, температура, присутствие восстановителя), при которых вольфрам еще не вступает в реакцию с дитиолом [2a].

Дитиоловый метод используют для определения вольфрама в стали [17], ниобии [19], тантале [16], цирконии и титане [16, 18], титансодержащих пигментах [20], меди [21], минералах [22], почвах [23, 24], силикатах и природных водах [2a].

## Реагенты и растворы

1. Дитиол, 0,5%-ный раствор в амилацетате.
2. Стандартный раствор вольфрама, 1 мг/мл W. Растворяют в воде 1,7900 г  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и доливают раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы с концентрацией ванадия 01 и 0,01 мг/мл получают, соответственно разбавляя основной раствор водой.
3. Хлорид олова, 10%-ный раствор в соляной кислоте (1 : 1).
4. Амилацетат.

## Методика определения

Отделение молибдена. Раствор, содержащий не более 50 мкг вольфрама (и, возможно, также молибден), выпаривают досуха. Остаток растворяют в 1,9 н. соляной кислоте. Полученный раствор тщательно перемешивают 30 сек с раствором дитиола в амилацетате. Объем раствора дитиола должен быть равен объему водной фазы. Экстракт промывают, быстро встряхивают его с 1,9 н. раствором HCl. Промывной раствор следует присоединить к исходному водному раствору. Окрашенный экстракт, содержащий дитиолат молибдена, можно использовать для определения молибдена.

**Экстракция и определение вольфрама.** К водному раствору после отделения молибдена (объемом около 15 мл) добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл раствора хлорида олова и 20 мл раствора дитиола в амилацетате. Делительную воронку погружают в водяную баню, нагревают до  $80^{\circ}$  и в течение некоторого времени встряхивают.

Окрашенный экстракт после охлаждения промывают концентрированной соляной кислотой, доливают амилацетатом в мерной колбе до объема 50 мл и фотометрируют при 640 нм (сине-зеленый фильтр) при использовании растворителя в качестве раствора сравнения.

**Примечание.** Для полного разделения молибдена и вольфрама необходимо точно соблюдать условия методики и экстрагировать дитиолат молибдена точно из 1,9 н. раствора в соляной кислоте.

### Роданидный метод

В среде соляной или серной кислоты и в присутствии восстановителя вольфрам образует с роданидными ионами желтый комплекс, в котором вольфрам находится в пятивалентном состоянии. Так же как и в других системах металл — роданид, в этом случае наблюдается ступенчатое образование комплексов. Исследованию механизма реакции  $W - SCN -$  восстановитель посвящен ряд работ [25—29]. Цветная реакция протекает с большой скоростью; результаты определения воспроизводимы, если роданид добавляют в нейтральный или слабо щелочной раствор вольфрама, а затем вносят восстановитель и подкисляют раствор. Если исходный раствор имеет кислую реакцию, то вольфрам находится в нем в виде агрегированных молекул вольфрамовой кислоты, которые менее реакционноспособны, медленнее восстанавливаются и соединяются с ионами  $SCN^-$ , чем неагрегированные молекулы, которые находятся в растворе в первый момент после подкисления вольфрамата. В слабо кислой среде в присутствии тартратов вольфрам находится в виде комплекса, легко вступающего в реакцию с роданидом.

В качестве восстановителей используют хлорид олова [26], хлорид титана [27], амальгаму олова [30].

Фотометрируют окрашенный экстракт, полученный при использовании органических хлорородсодержащих растворителей. Применяют главным образом изоамиловый спирт, изопропиловый эфир и гексон. При применении этилового эфира и амилацетата окраска комплекса менее интенсивна. Проведены также опыты по экстракции роданидного комплекса вольфрама смесью изоамилового спирта с хлороформом [30].

Молярный коэффициент погашения комплекса в изоамиловом спирте при  $\lambda_{\text{макс}} = 403$  нм равен  $1,56 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,09). Кривая поглощения комплекса представлена на рис. 32.

Крутхэмл и Джонсон [26] определяют вольфрам посредством роданида в водно-ацетоновом растворе.

В сильно кислой (8—9 н. HCl) среде и в присутствии хлорида олова цветная реакция роданида с молибденом практически не начинается [27], особенно если измерение поглощения проводят через известный промежуток времени (например, 20 мин). Окраска комплекса устойчива в течение 1—2 час. Молибден можно также отделять в виде сульфида [31].

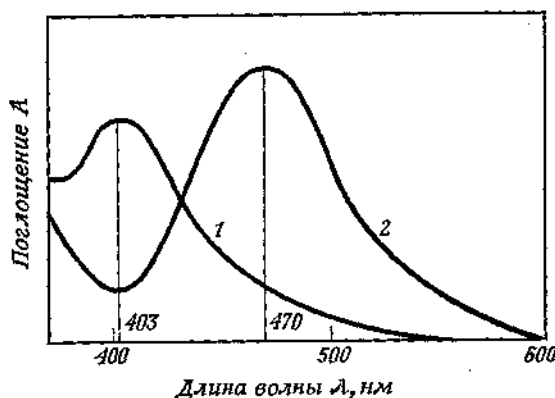
Нийф и Дёге [31а] определяют примесь вольфрама в молибдене путем экстракции роданидного комплекса молибдена в присутствии тиогликолевой кислоты, а затем экстрагируют роданидный комплекс вольфрама после добавления  $TiCl_3$  в качестве восстановителя.

Железо(III) не мешает определению вольфрама, так как в присутствии восстановителя переходит в Fe(II). Находящийся в анализируемом растворе

ниобий хорошо маскирует оксалаты [32]. Ниобий также отделяют от вольфрама, адсорбируя его на колонке с оксидом алюминия [33].

Чаще всего перед определением вольфрама роданидным методом его отделяют от большинства металлов путем осаждения или экстракции, что особенно необходимо при использовании  $\alpha$ -бензоиноксимата.

Реакции вольфрама с роданидами мешают присутствие в растворе фторидов и нитратов.



Р и с. 32. Кривые поглощения роданидных комплексов в растворах изоамилового спирта.  
1 — вольфрам; 2 — молибден.

Роданидный комплекс вольфрама образует ионные пары с катионом тетрафениларсония, которые можно экстрагировать хлороформом [34].

Роданидный метод определения вольфрама находит применение при анализе чугуна и стали [10, 32, 34–36], сплавов никеля [30, 37], жаропрочных сплавов [34, 38], молибдена и его соединений [12, 31], титана [39], сплавов титана и циркония [40], сплавов, содержащих ниобий [33], тантала [41] и силикатных минералов [42].

#### Реагенты и растворы

1. Роданид калия, 20%-ный раствор.
2. Стандартный раствор вольфрама, 1 мг/мл W. О способе приготовления см. стр. 149.
3. Хлорид олова, 40%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в концентрированной соляной кислоте.
4. Изоамиловый спирт.

#### Методика определения

Исследуемый раствор, содержащий не более 300 мкг вольфрама, должен быть слабо щелочным или нейтральным. Раствор может быть кислым, если содержит тартраты. К исследуемому раствору добавляют 5 мл раствора роданида, 10 мл раствора хлорида олова, после чего приливают концентрированную соляную кислоту в таком количестве, чтобы концентрация ее в растворе стала 8–9 г-экв/л. Объем полученного раствора должен быть примерно равен 50 мл. По истечении 15 мин экстрагируют комплекс вольфрама двумя порциями изоамилового спирта. Желтый экстракт разбавляют растворителем в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньше) и фотометрируют при 403 нм (фиолетовый фильтр), используя растворитель в качестве раствора сравнения.



### Другие методы определения вольфрама

В растворе концентрированной серной кислоты вольфрам(VI) реагирует с гидрохиноном с образованием красного комплекса, который используют для фотометрического определения вольфрама [9, 43—45].

Полуэктова [46] предлагает в качестве чувствительного реагента на вольфрам 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранол (из группы диоксихроменолов). Молярный коэффициент погашения хлороформного экстракта комплекса вольфрама составляет  $9,3 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 535$  нм. Определению вольфрама не мешает молибден, если его восстановить тиогликолевой кислотой. Железо маскируют комплексом III.

Из девятнадцати производных флуорона, реакции которых с вольфрамом исследовали Полуэктова и Назаренко [47], лучшими реагентами для фотометрического определения вольфрама оказались салицилфлуорон и антрафлуорон.

Из других органических реагентов для фотометрического определения вольфрама применяют: 8-оксихинолин [48], ализарин S [49, 50], галловую кислоту (пирогаллолсульфокислоту) [51], стильбазо [52], стильбазогал I [53], пирокатехиновый фиолетовый [54, 55], родамин B [56].

Желтую фосфорновольфрамованадиевую гетерополиокислоту используют в менее чувствительном методе определения вольфрама [57, 58].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Jeffery P. G., Analyst, 81, 104 (1956).
2. Плотников В. И., Кочетков В. Л., ЖАХ, 21, 1260 (1966).
- 2a. Chan K. M., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 39, 103 (1967).
3. Přibil R., Sedlar V., Coll. Czech. Chem. Comm., 16, 69 (1951).
4. Řehák B., Malinek M., Z. anal. Chem., 153, 166 (1956).
5. Кузнецов В. И., Обожен В. Н., Пальшин Е. С., ЖАХ, 10, 32 (1955).
6. Pfeifer V., Hecht F., Z. anal. Chem., 177, 175 (1960).
7. Sverak J., Z. anal. Chem., 201, 12, (1964).
8. Peng P. Y., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 29, 325 (1963).
9. Pfeifer V., Mikrochim. Acta, 1960, 518.
10. De A. K., Rahaman M. S., Talanta, 11, 601 (1964).
11. Allen S. H., Hamilton M. B., Anal. Chim. Acta, 7, 483 (1952).
12. Виноградов А. В., Дронова М. И., ЖАХ, 20, 343 (1965).
13. Headridge J. B., Dixon E. J., Analyst, 87, 32 (1962).
14. Dixon E. J., Headridge J. B., Analyst, 89, 185 (1964).
15. Kawabuchi K., Japan Analyst, 14, 52 (1965).
16. Greenberg P., Anal. Chem., 29, 896 (1957).
17. Machlan L. A., Hague J. L., J. Res. Nat. Bur. Stand., 59, 415 (1957).
18. Wood D. F., Clark R. T., Analyst, 83, 326 (1958).
19. Hobart E. W., Hurley E. P., Anal. Chim. Acta, 27, 144 (1962).
20. Stonhill L. G., Chemist-Analyst, 47, 68 (1958).
21. Zepatti L. P., Pollock E. N., Anal. Chim. Acta, 32, 178 (1965).
22. Стенакова Н. А., Якунина Г. А., ЖАХ, 17, 858 (1962).
23. North A. A., Analyst, 81, 660 (1956).
24. Bowden P., Analyst, 89, 771 (1964).
25. Freund H., Wright M. L., Brookshier R. K., Anal. Chem., 23, 781 (1951).
26. Crouthamel C. E., Johnson C. A., Anal. Chem., 26, 1284 (1954).
27. Финкельштейн Д. Н., Зав. лаб., 22, 911 (1956).
28. Бабко А. К., Драко О. Ф., ЖАХ, 12, 342 (1957).
29. Gottschalk G., Z. anal. Chem., 187, 164 (1962).
30. Gentry C. H., Sherrington L. G., Analyst, 73, 57 (1948).
31. Bush G. H., Higgs D. G., Analyst, 80, 536 (1955).
- 31a. Neef B., Döge H. G., Talanta, 14, 967 (1967).
32. McDuffie B., Bandi W. R., Melnick L. M., Anal. Chem., 31, 1311 (1959).
33. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Лыкова М. И., Зав. лаб., 25, 786 (1960).
34. Aiffrung H. E., Murphy J. W., Anal. Chim. Acta, 30, 501 (1964); 32, 381 (1965).
35. Piper E., Hagedorn H., Eisenhüttenw., 28, 373 (1957).
36. Luke C. L., Anal. Chem., 36, 1327 (1964).
37. Eckert G., Bauersachs E., Z. anal. Chem., 163, 161 (1958).
38. Geld I., Carroll J., Anal. Chem., 21, 1093 (1949).

39. Norwitz G., Codell M., Anal. Chim. Acta, 11, 359 (1954).
40. Wood D. F., Clark R. T., Analyst, 83, 326 (1958).
41. Akiyama K., Kobayashi Y., Japan Analyst, 14, 292 (1965).
42. Sandell E. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 163 (1946).
43. Bricker C. E., Waterbury G. R., Anal. Chem., 29, 1093 (1957).
44. Pfeijer V., Hecht F., Z. anal. Chem., 177, 175 (1960).
45. McKaveney J. P., Anal. Chem., 33, 744 (1961).
46. Полуэктова Е. Н., ЖАХ, 21, 187 (1966).
47. Полуэктова Е. Н., Назаренко В. А., ЖАХ, 19, 856 (1964).
48. Eberle A. R., Anal. Chem., 35, 669 (1963).
49. Banerji S. K., Dey A. K., Z. anal. Chem., 179, 30 (1961).
50. Sinha S. N., Dey A. K., Z. anal. Chem., 183, 182 (1961).
51. Horak J., Okac A., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 188 (1964).
52. Клейнер К. Е., Клабус А. К., ЖОХ, 28, 2013 (1958).
53. Ishii H., Einaga H., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 193 (1966).
54. Macek K., Moravek L., Nature, 178, 102 (1956).
55. Majumdar A. K., Savariar C. P., Naturwiss., 45, 84 (1958).
56. Pollock J. B., Analyst, 83, 516 (1958).
57. Lennard G. J., Analyst, 74, 253 (1949).
58. Gullstrom D. K., Mellon M. G., Anal. Chem., 25, 1809 (1953).

## ГАЛЛИЙ

Галлий (Ga, ат. вес 69,72) образует бесцветные ионы, в растворах находится исключительно в трехвалентном состоянии. По своим свойствам галлий близок к алюминию и цинку. Гидроокись галлия  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  осаждается при  $\text{pH} \sim 3$  и растворяется в сравнительно слабо щелочной среде ( $\text{pH} 8-9$ ). Галлий образует комплексы с хлоридами, оксалатами, тартратами и комплексом III.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ

#### Экстракция

Хлоридный комплекс галлия экстрагируют диэтиловым эфиром из 5,5—6,5 н. раствора соляной кислоты [1, 2]. При однократной экстракции в органическую фазу переходит до 95% галлия. Объединенные экстракты (экстракция 2—3 порциями диэтилового эфира) промывают 6 н. соляной кислотой. При использовании в качестве экстрагента изопропилового эфира [3] в органическую фазу переходит более 99% галлия (при оптимальной концентрации  $\text{HCl}$  7—8 н.). Вместе с Ga экстрагируются количественно или частично  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Au}(\text{III})$ ,  $\text{Ti}(\text{III})$ , Ge, In, Mo, Re, As, Sb, Sn, Te. Полностью остаются в водном растворе Al, Ti,  $\text{Fe}(\text{II})$ , Zn и много других металлов. Железо(III) восстанавливают перед экстракцией галлия при помощи  $\text{TiCl}_3$  или аскорбиновой кислоты. Хлоридный комплекс галлия можно экстрагировать хлороформом из водно-ацетоновой среды [4].

Анионные хлоридные комплексы галлия связываются с органическими основаниями — диантипирилметаном или диантипирилфенилметаном — и в таком виде экстрагируются хлороформом. Бусев и Скребкова [5] отделили таким способом галлий от Al, Zn, Pb, Cd, Bi, As, Fe, Cu, In и Ge.

Галлий отделяют от алюминия экстракцией в виде роданидного комплекса [6] или 8-оксихинолината [7]; в первом случае экстракцию проводят смесью эфира с тетрагидрофураном, во втором — с хлороформом. Используя купферон [8], можно отделить галлий от индия, а с помощью ацетил-ацетона [9] его можно отделить от индия и алюминия.

#### Ионный обмен

Алимарин и сотр. [10—12] отделяют галлий от алюминия и цинка на анионитах или катионитах, используя оксалатные, тартратные, карбонатные комплексы, а также соединения с комплексом III. В растворе, содержа-

щем карбонат аммония, галлий существует в виде анионного комплекса с карбонатом, а цинк — в виде катионного аммиачного комплекса [11].

Для отделения галлия от свинца и кадмия на катионитах используют сульфосалицилатные, тартратные и оксалатные комплексы [13]. При отделении галлия от индия с помощью анионита применяют солянокислую среду [13а].

Адсорбирующиеся на катионите дауэкс-50 индий, сурьму, свинец, медь, цинк и железо(III) вымывают соляной кислотой концентрации ниже 1,3 г-экв/л. Затем вымывают галлий 1,3 н. соляной кислотой [14].

Различия в прочности роданидных [15] и хлоридных [16, 17] комплексов используют для отделения галлия от железа, индия и алюминия на анионитах.

### Осаждение и другие методы

Галлий можно выделить осаждением в виде гидроокиси, используя алюминий в качестве носителя и избегая избытка аммиака, которым проводят осаждение. При растворении щелочного плава (с содой или едким натром) железо и индий остаются в осадке, а галлий почти количественно переходит в раствор в виде галлата. Подобным образом ведет себя галлий и при осаждении индия и железа раствором едкого натра. Небольшая часть индия остается с галлием в растворе.

При смешивании щелочного раствора галлия с 0,5%-ной амальгамой натрия (при температуре 55° в течение 60 мин) галлий восстанавливается и переходит в амальгаму. Действуя на амальгаму 2 н. раствором серной кислоты, галлий переводят в водную фазу. Этот способ применяют для отделения следов галлия от алюминия [18].

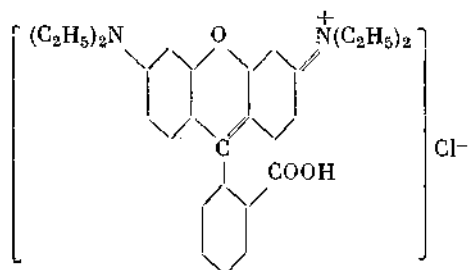
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛЛИЯ

Галлий, как элемент, не обладающий хромоформными свойствами, дает цветные реакции только с окрашенными реагентами или поглощающими в близкой ультрафиолетовой области спектра. Из многочисленной группы методов определения галлия большое распространение получил экстракционный метод с использованием родамина В. Это чувствительный и очень селективный метод. Недостатком его является сравнительно низкий коэффициент распределения, что заставляет точно соблюдать установленные объемы фаз.

Ахмедли и Глущенко [19] провели сравнительное исследование 16 применяемых в фотометрии реагентов на галлий. Лучшими оказались дифенилкарбазон, ксиленоловый оранжевый и пирокатехиновый фиолетовый.

### Метод с применением родамина В

Хлоридные комплексы галлия  $[GaCl_4]^-$  образуют с родамином В (см. стр. 54), основным ксантоновым красителем, ассоциат (ионную пару)



[родамин В][GaCl<sub>4</sub>], который экстрагируют бензолом из раствора в соляной кислоте. Родамин В, не связанный с галлием, почти полностью остается в водной фазе. Бензольный экстракт этого ассоциата окрашен в розовый цвет, что позволяет провести чувствительное и высокоселективное фотометрическое определение галлия [3, 20—24]. Бензольный раствор соединения сильно флуоресцирует, и это используется для флуориметрического определения галлия.

Коэффициент распределения галлия между бензолом и водным раствором имеет наибольшее значение, когда концентрация соляной кислоты в водной фазе соответствует 6 г-эка/л, но и тогда этот коэффициент относительно низок. Если объем бензола равен 10 мл, а объем водной фазы 5,5 мл (как в приведенной ниже методике определения), то после установления в результате встряхивания равновесного состояния в бензольном слое находится только около 55% галлия. Несмотря на такой недостаток, этот метод дает точные результаты, если строго соблюдать указанные рабочие объемы. Процент галлия, переходящего в органическую фазу, всегда один и тот же независимо от абсолютного количества галлия в водном растворе.

Молярный коэффициент погашения хлоргаллата родамида В в бензольном растворе равен  $2,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,28) при  $\lambda_{\text{макс}} = 560 \text{ нм}$  (при соотношении объемов фаз 5,5 : 10 и других условиях, приведенных ниже в методике определения).

Рутковски и Базиньска [24а] при экстракционно-фотометрическом определении галлия с родамином В применяли *о*-дихлорбензол. При соотношении объемов фаз 1 : 1 в органическую фазу переходит примерно 70% галлия. Молярный коэффициент погашения при  $\lambda_{\text{макс}} = 560 \text{ нм}$  равен  $12,0 \cdot 10^4$ . Такое большое повышение чувствительности не может быть результатом только увеличения процента экстракции. Можно допустить, что в этом случае образуется другой ассоциат с соотношением родамин В : галлий более высоким, чем 1 : 1. *о*-Дихлорбензол растворяет незначительное количество родамина В. *м*-Дихлорбензол хорошо растворяет родамин В, и поэтому *о*-дихлорбензол можно применять для экстракции, только тщательно отделив от него *м*-изомер.

Высокие значения коэффициента распределения комплекса галлия с родамином В достигаются и при использовании смеси хлорбензола с четыреххлористым углеродом [20] или бензола с эфиром [21].

Из 6 н. раствора соляной кислоты, кроме галлия, бензолом экстрагируют соответствующие соединения родамина В с железом(III), золотом(III), сурьмой(V) и таллием(III). В присутствии восстановителей (TiCl<sub>3</sub>, аскорбиновая кислота, SnCl<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>OH·HCl) перечисленные металлы восстанавливаются и не вступают в реакцию с родамином В. При больших количествах этих металлов рекомендуется сначала отделить галлий экстракцией из солянокислой среды изопропиловым или диэтиловым эфиром в присутствии восстановителя.

Применяя родамин В, галлий определяют в горных породах и минералах [20, 21], бокситах [21], свинце и цинке [23], алюминии [17, 25, 26], металлическом вольфраме и вольфраматах [27].

#### Реагенты и растворы

1. Родамин В, 0,5%-ный раствор в соляной кислоте (1 : 1).
2. Стандартный раствор галлия, 1 мг/мл Ga. Растворяют 0,1000 г металлического галлия в 5 мл соляной кислоты (1 : 1) и доливают раствор этой же кислотой в мерной колбе до объема 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора соляной кислотой (1 : 1).
3. Аскорбиновая кислота.
4. Бензол.

### Методика определения

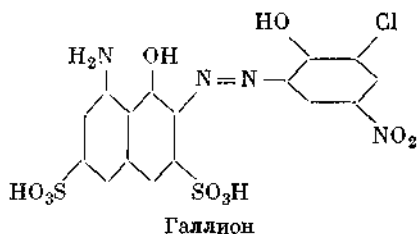
Анализируемый раствор, содержащий не более 15 мкг Ga, выпаривают досуха. Остаток растворяют в точно 5 мл соляной кислоты (1 : 1). При обычной температуре переносят раствор в делительную воронку, добавляют 20 мг аскорбиновой кислоты и 0,5 мл раствора роданина В. Встряхивают раствор в течение 2 мин с точно отмеренными 10 мл бензола. Розовый флуоресцирующий экстракт фильтруют через сухой фильтр в кювету и измеряют поглощение при 560 нм (желтый фильтр), используя в качестве раствора сравнения бензолный раствор холостого опыта.

**Примечание.** При построении калибровочной кривой стандартный раствор галлия готовят так, как описано в методике. Если стандартный раствор галлия, приготовлен на соляной кислоте (1 : 1), то его доливают соляной кислотой (1 : 1) точно до объема 5 мл и уже не выпаривают досуха.

### Другие методы определения галлия

Кроме роданина В, для фотометрического определения галлия применяют ряд других основных красителей. Все они образуют с ионом  $[GaCl_4]^-$  ассоциаты, экстрагируемые неполярными органическими растворителями. Из ксантеновых красителей можно указать на роданин 6Ж [22] и бутилроданин В [28], из трифенилметановых красителей — на малахитовый зеленый [29, 30], кристаллический фиолетовый [4, 31]. Кроме того, нашел применение синий капри [32], бис-(*n*-метилбензоиламинофенил)антипирилкарбинол [33].

Лукин и Заварихина [34] предложили для определения галлия реагент галлион — азосоединение, которое дает с галлием чувствительную и селективную реакцию [22, 35, 51a]



Для фотометрического определения галлия применяют и многие другие азосоединения. Это 4-(2-пиридилазо)резорцин [36, 37] и 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [38—40], комплексы которых с галлием можно экстрагировать, а также магнезон [19], стильбазо [41], арсеназо I [42], люмогаллион [43], сульфоназо и его производные [44], 1-(2,4-диоксифенилазо)нафтол-2-4-сульфокислоту [45].

Известны экстракционно-фотометрические методы определения галлия посредством реакции с 8-оксихинолином и его производными (бром-, иод- и нитропроизводными, а также 8-оксихинальдином) [1, 46—49].

Из группы трифенилметановых красителей, образующих с галлием окрашенные комплексы, применяют ксиленоловый оранжевый [50—52], пирокатехиновый фиолетовый [19, 53] и алюминон [19, 54].

Для определения галлия применяют и такие органические реагенты, как, например, дифенилкарбазон [19], морин [55], кверцетин [56], дианформазан [57, 58], глицинкрезоловый красный [59], 1,2-диокси-3-антрахинонсульфокислота [60].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., 28, 1340 (1956).
2. Geilmann W., Bode H., Kunkel E., Z. anal. Chem., 148, 161 (1955).
3. Onishi H., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 13, 159 (1955).
4. Кузнецова В. К., ЖАХ, 18, 1326 (1963).
5. Бусев А. И., Скребкова Л. М., ЖАХ, 17, 56 (1962).
6. Specker H., Bankmann E., Z. anal. Chem., 149, 97 (1956).
7. Lacroix S., Anal. Chim. Acta, 1, 160 (1947).
8. Шериф Абдель Хамид, Алимарин И. П., Пуздренкова И. В., ЖАХ, 19, 195 (1964); 20, 894 (1965).
9. Steinbach J. F., Freiser H., Anal. Chem., 26, 375 (1954).
10. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П., Зав. лаб., 22, 1276 (1956).
11. Алимарин И. П., Цинцевич Е. П., Горохова А. Н., Зав. лаб., 26, 144 (1960).
12. Цинцевич Е. П., Алимарин И. П., Марченко Л. Ф., Вестн. МГУ, 1958, № 3, 221.
13. Цинцевич Е. П., Назарова Г. Е., Зав. лаб., 23, 1068 (1957).
- 13a. Горохова А. Н., Цинцевич Е. К., Алимарин И. П., Вестн. МГУ, 1966, № 6, 68.
14. Rlement R., Sandmann H., K. anal. Chem., 145, 325 (1955).
15. Korkisch J., Hecht F., Mikrochim. Acta, 1956, 1230.
16. Kraus K. A., Nelson F., Smith G. W., J. phys. Chem., 58, 11 (1954).
17. Korkisch J., Hazan I., Anal. Chem., 36, 2309 (1964).
18. Лисенко В. И., Лисицкая Е. В., Зав. лаб., 26, 145 (1960).
19. Ахмедли М. К., Глуценко Э. Л., ЖАХ, 19, 556 (1964).
20. Culkin F., Riley J. P., Analyst, 83, 208 (1958).
21. Салтыкова В. С., Фабрикова Е. А., 13, 63 (1958).
22. Шербова Д. П., Иванкова А. И., Зав. лаб., 24, 667 (1958).
23. Мутюреев Т. Т., Нижник А. Т., Укр. хим. ж., 24, 650 (1958).
24. Culkin F., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 24, 413 (1961).
- 24a. Rutkowski W., Basinska M., Praca nie opublikowana.
25. Parissakis G., Issopoulos P. B., Mikrochim. Acta, 1965, 28.
26. Niklas J., Wyrrwa-Szota H., Rudy Metale, 10, 147 (1965).
27. Crücs A., Klug O. N., Chem. anal., 11, 665 (1956).
28. Скребкова Л. М., ЖАХ, 16, 422 (1961).
29. Jankovsky J., Talanta, 2, 29 (1959).
30. Klein P., Skrivaneck V., Chem. Prumysl., 13, 250 (1963).
31. Dragulescu C., Costinescu P., Rev. Roum. Chim., 10, 67, 1267 (1965).
32. Matsuo T., Funada S., Suzuki M., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 326 (1965).
33. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Живописцев В. П., ЖАХ, 17, 685 (1962).
34. Лукин А. М., Заварикина Г. Б., ЖАХ, 13, 66 (1958).
35. Каранович Г. Г., Иомова Л. А., Подольская Б. Л., ЖАХ, 13, 439 (1958).
36. Hnilickova M., Sommer L., Z. anal. Chem., 193, 171 (1963).
37. Цинцевич Е. П., Иванов В. М., Цабель В. А., Вестн. МГУ, 1963, № 5, 54.
38. Suzuki T., Japan Analyst, 12, 655 (1963).
39. Cheng K. L., Goydsh M. L., Anal. Chim. Acta, 34, 154 (1966).
40. Dobs I., Salamon M., Chem. Listy, 60, 68 (1966).
41. Ямпольский М. З., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 141 (1958).
42. Кутейников А. Ф., Зав. лаб., 24, 1050 (1958).
43. Салихов В. Д., Ямпольский М. З., ЖАХ, 20, 1299 (1965).
44. Шкробот Э. П., ЖАХ, 17, 311 (1962).
45. Teh-Liang-Chang, Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 29, 344 (1963).
46. Moeller T., Cohen A. J., Anal. Chem., 22, 686 (1960).
47. Moeller T., Cohen A. J., Anal. Chim. Acta, 4, 316 (1950).
48. Головина А. П., Алимарин И. П., Вестн. МГУ, 1957, № 3, 211.
49. Nishikawa Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 78, 1139, 1143 (1957); 79, 230 (1958).
50. Ootomo M., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 624 (1965).
51. Куш П., Головей М. И., ЖАХ, 20, 794 (1965).
- 51a. Сопников В. С., Кононова А. М., Кононова Л. И., Яскевич М. Е., Зав. лаб., 33, 10 (1967).
52. Doicheva R., Popova S., Mitropolitska E., Talanta, 13, 1345 (1966).
53. Ахмедли М. К., Баширов Э. А., Глуценко Э. Л., Зыкова Л. И., ЖАХ, 21, 1022 (1966).
54. Rinck E., Feschotte P., Bull. Soc. Chim. France, 1957, 230.
55. Бусев А. И., Шкробот Э. П., Вестн. МГУ, 1959, № 4, 199.
56. Алимарин И. П., Головина А. П., Торгов В. Г., Зав. лаб., 26, 709 (1960).
57. Ермакова М. Н., Васильева Н. Л., Постовский Н. Я., ЖАХ, 16, 8 (1961).
58. Васильева Н. Л., Ермакова М. Н., ЖАХ, 18, 43 (1963).
59. Куш П. П., Окищенко Ю. К., ЖАХ, 21, 944 (1966).
60. Dwivedi C. D., Munshi K. N., Dey A. K., Mikrochem. J., 9, 218 (1965).

## ГЕРМАНИЙ

Германий (Ge, ат. вес 72,59) по своим химическим свойствам близок к олову и мышьяку. В соединениях он встречается в виде четырех- и двухзарядных катионов и в виде четырехзарядного аниона (в газообразном  $\text{GeH}_4$ ). Соединения германия(II) неустойчивы. Соединения Ge(IV) амфотерны, с преобладанием кислотных свойств. Сульфид  $\text{GeS}_2$  окрашен в белый цвет, он растворим в щелочах, осаждается из сильно кислых растворов. Германий(IV) образует галогенидные и оксалатные комплексы, комплексы с многоатомными спиртами, а также гетерополикислоты [1].

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

#### Экстракция

Быстрый и высокоселективный метод отделения германия от других элементов основан на экстракции  $\text{GeCl}_4$  из среды 9 н. соляной кислоты четыреххлористым углеродом (или другими неполярными органическими растворителями, например  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) [2—7]. Коэффициент распределения  $\text{GeCl}_4$  при экстракции его из 9 н.  $\text{HCl}$  равен 500, а при экстракции из 8 н.  $\text{HCl}$  снижается до 50. Вместе с  $\text{GeCl}_4$  экстрагируется только  $\text{AsCl}_3$  и следы некоторых других металлов, например Ti и V. Для удержания мышьяка в водном растворе его окисляют до As(V), добавляя перед экстракцией небольшое количество кристаллического  $\text{KClO}_3$ . Из органической фазы  $\text{GeCl}_4$  реэкстрагируют водой или раствором серной кислоты. Экстракция  $\text{GeCl}_4$  метилэтилбутилкетонном менее селективна [8]. Германий экстрагируют также диэтиловым эфиром в виде  $\text{GeBr}_4$  [9].

От мышьяка(III) германий можно отделить экстракцией его лигроином в виде комплекса с диоктилметилден-бис-фосфоновой кислотой из сернокислого раствора [10].

#### Отгонка

Легучесть  $\text{GeCl}_4$  (т. кип.  $86^\circ$ ) используют для отделения германия отгонкой [11—13]. Отгонка из дистилляционной колбы около 40% раствора (6 н. по  $\text{HCl}$ ) оказывается достаточной для количественного отделения германия. Вместе с германием полностью или частично отгоняются As(III), Sn(IV) и Sb(III). После добавления  $\text{KMnO}_4$  мышьяк переходит в нелетучий As(V) и остается в дистилляционной колбе. Для отделения германия от мышьяка последний перед отгонкой восстанавливают также до элементного состояния порошком меди. Если анализируемый раствор содержит фториды, то их предварительно удаляют отгонкой в виде фтористого водорода из сернокислого раствора (не содержащего  $\text{HCl}$ ). После отделения фтора прибавляют  $\text{NaCl}$  и отгоняют  $\text{GeCl}_4$ . Сравнительным изучением методов отделения германия экстракцией и отгонкой в виде  $\text{GeCl}_4$  показано, что оба метода дают одинаково хорошие результаты. Однако экстракционное отделение проводится более быстро. В результате реэкстракции германий находится в водном растворе, а после отгонки — в растворе 6 н.  $\text{HCl}$ .

#### Другие методы отделения

Из слабо кислого раствора хлоридов катионит поглощает ионы металлов, а германий в виде электронейтрального  $\text{GeCl}_4$  переходит в элюат [14]. Кебелл и сотр. [15] отделяют  $\text{GeCl}_4$  от катионов и анионов, пропуская анализируемый раствор с pH 2 через смесь сильно кислотного катионита со слабо основным анионитом.

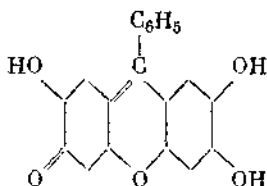
Малые количества германия можно выделять осаждением из нейтральных растворов в виде  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ , применяя в качестве носителя железо или алюминий [16]. Из 6 н. раствора соляной кислоты германий можно выделить в виде сульфида, если использовать ртуть или мышьяк в качестве носителя [17].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ

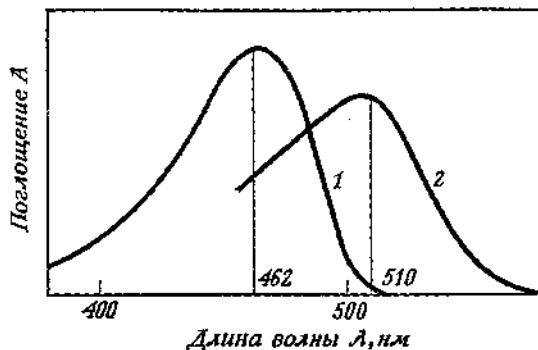
Для фотометрического определения германия наиболее часто применяется фенилфлуороновый метод. Заслуживают внимания также методы с использованием германиевых гетерополикислот.

#### Фенилфлуороновый метод

Германий(IV) реагирует с фенилфлуороном



с образованием трудно растворимого в воде окрашенного комплекса; эта реакция положена в основу высокочувствительного фотометрического метода определения германия [4, 6, 11, 18—23]. Реакция протекает медленно в кислой среде (рН 0—1) и значительно быстрее (1—2 мин) в ацетатном буферном растворе (рН 4—5). Увеличение избытка реагента также ускоряет реак-



Р и с. 33. Кривые поглощения (40%-ный метанол, рН 0,5).

1 — фенилфлуорон; 2 — комплекс с германием.

цию. Цветную реакцию удобнее проводить в растворе с рН 4—5 при небольшом избытке фенилфлуорона и лишь перед измерением оптической плотности подкислять раствор до рН  $\sim 1$ . Для стабилизации коллоидного раствора комплекса добавляют защитный коллоид, например гуммиарабик, желатину, поливиниловый спирт. Добавление метанола ( $\sim 40\%$ ) обеспечивает образование устойчивых прозрачных псевдоразтворов. Избыток фенилфлуорона растворяется в кислых водно-метанольных растворах.

На рис. 33 представлены кривые светопоглощения фенилфлуорона и его комплекса с германием. Приведенные кривые показывают, что при 500 нм влияние поглощения реагента на поглощение комплекса незначительно. Молярный коэффициент погашения комплекса германия с фенилфлуороном в условиях, указанных ниже в методике определения, при 510 нм составляет  $5,3 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,73).



Фенилфлуорон дает цветные реакции также с рядом других многовалентных металлов, например Sn, Sb, Ti, Fe(III), Nb, Ta. Мышьяк, кремний и фториды в небольших концентрациях не мешают цветной реакции германия с фенилфлуороном. Предварительное отделение германия в виде  $\text{GeCl}_4$  экстракцией или отгонкой делает фенилфлуороновый метод специфическим для германия.

При встряхивании коллоидного раствора фенилфлуороната германия с четыреххлористым углеродом осадок флотируется на поверхности раздела фаз. После почти полного отделения четыреххлористого углерода и водного раствора (содержащего избыток фенилфлуорона) осадок растворяют в ацетоне [24] или диметилформамиде [12]. Измерение оптической плотности этих растворов также можно использовать для определения германия. Трудно растворимый в воде комплекс германия с фенилфлуороном можно экстрагировать бензиловым спиртом [25].

Фенилфлуороновым методом определяют германий в угле, коксе и пыли, осаждающейся в дымоходах [11, 13, 25a], рудах и минералах [13, 21, 26], продуктах цинкового производства [27] и в воздухе [28].

Комплекс германия с диметиламинофенилфлуороном [29, 30] вследствие присутствия в его молекуле основной аминогруппы растворяется в кислых растворах, что позволяет определять германий без защитных коллоидов.

Назаренко и Лебедева [31] исследовали 10 производных фенилфлуорона в качестве реагентов для фотометрического определения германия и установили, что нитрофенилфлуорон и дисульфофенилфлуорон обладают рядом преимуществ по сравнению с фенилфлуороном.

#### Реагенты и растворы

1. Фенилфлуорон, 0,01%-ный раствор в метаноле. Растворяют 25 мг реагента в метаноле с добавлением 2,5 мл конц.  $\text{HCl}$  и разбавляют раствор метанолом в мерной колбе до объема 250 мл.

2. Стандартный раствор германия, 1 мг/мл  $\text{Ge}$ . 0,1000 г тонко растертого германия растворяют в 5 мл 1 н. раствора  $\text{NaOH}$ , раствор слабо подкисляют соляной кислотой и разбавляют водой в мерной колбе до объема 100 мл. Рабочие растворы получают разбавлением водой основного раствора.

3. Гуммиарабик, 1%-ный раствор.

4. Ацетатный буферный раствор с  $\text{pH} \sim 5$ . Растворяют в воде 450 г ацетата натрия и 240 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 1 л.

#### Методика определения

Отделение германия экстракцией. К анализируемому раствору добавляют столько соляной кислоты, чтобы ее концентрация в конечном растворе была 9 н. (в случае необходимости анализируемый раствор можно сконцентрировать упариванием после слабого подщелачивания едким натром). Раствор после добавления соляной кислоты встряхивают в делительной воронке с двумя порциями  $\text{CCl}_4$  (по 2 мин с каждой). Объединенный экстракт промывают, встряхивая с 9 н.  $\text{HCl}$ , и реэкстрагируют из него германий встряхиванием в течение 1 мин с 10 мл воды, а затем с 5 мл воды, подщелоченной 1 каплей 1 н. раствора  $\text{NaOH}$ .

Определение германия. Полученный водный раствор или часть его, содержащую не более 50 мкг  $\text{Ge}$ , разбавляют водой до 20 мл, вводят 2 мл раствора гуммиарабика, 10 мл раствора фенилфлуорона, 10 мл метанола и 2 мл ацетатного буферного раствора (после добавления каждого реагента раствор перемешивают). Через 5 мин раствор разбавляют  $\text{HCl}$  (1 : 4) до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 510 нм (желто-зеленый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

## Другие методы определения германия

Германий принадлежит к элементам, образующим желтые гетерополи-кислоты с молибдатом. Метод определения германия, основанный на образовании желтой германиевомолибденовой кислоты [32—34], обладает невысокой чувствительностью (молярный коэффициент погашения  $2,0 \cdot 10^3$  при  $\lambda = 440$  нм). После восстановления этой кислоты до германиевомолибденовой сини [35—37] чувствительность определения германия значительно возрастает (молярный коэффициент погашения составляет  $1,0 \cdot 10^4$  при  $\lambda = 800$  нм). Шахова и Моторкина [38] для определения германия используют германиевованадиевомолибденовую гетерополиокислоту.

Для фотометрического определения германия применяют также окисленный гематоксилин [2], хинализарин [5], кверцетин [39], пурпурогаллин [10], диантримид [41], о-диоксихроменол [42], резарсон (азокраситель) [43] и пирокатехиновый фиолетовый [44, 45]. В последнем методе германий определяют непосредственно в фазе четыреххлористого углерода, полученной после экстракционного отделения германия. К раствору  $\text{GeCl}_4$  в четыреххлористом углероде прибавляют раствор пирокатехинового фиолетового в пропиловом спирте.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Назаренко В. А., Андрианов А. М., Усп. хим., 24, 1313 (1965).
2. Newcombe H., McBryde W. A., Bartlett J., Beamish F. E., Anal. Chem., 23, 1023 (1951).
3. Fischer W., Harre W., Freese W., Hackstein K. G., Angew. Chem., 66, 165 (1954).
4. Schneider W. A., Sandell E. B., Mikrochim. Acta, 1954, 263.
5. Strickland E. H., Analyst, 80, 548 (1955).
6. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., 28, 1273 (1956).
7. Brink G. O., Kafalas P., Sharp R. A., Weiss E. L., Irvine J. W., J. Am. Chem. Soc., 79, 1303 (1957).
8. Senise P., Sant'Agostino L., Mikrochim. Acta, 1956, 1445; 1959, 572.
9. Ladenbauer I., Slama O., Hecht F., Mikrochim. Acta, 1955, 118.
10. Grdenić D., Jagodić V., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 167 (1964).
11. Cluley H. J., Analyst, 76, 523, 530 (1951).
12. Suzuki T., Sotobayashi T., Japan Analyst, 12, 376 (1963).
13. Basinska M., Rutkowski W., Chem. anal., 8, 353 (1963).
14. Klement R., Sandmann H., Z. anal. Chem., 145, 325 (1955).
15. Cabbell T. R., Orr A. A., Hayes J. R., Anal. Chem., 32, 1602 (1960).
16. Купс Х. Я., ЖАХ, 16, 166 (1961).
17. Bartelmus G., Hecht F., Mikrochim. Acta, 1954, 148.
18. Gillis J., Hoste J., Claves A., Anal. Chim. Acta, 1, 302 (1947).
19. Stipanits P., Hecht F., Z. anal. Chem., 152, 185 (1956).
20. Жаровский Ф. Г., Пулипенко А. Т., Зав. лаб., 24, 1192 (1958).
21. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Ровицкая Р. В., Зав. лаб., 24, 9 (1958).
22. Burton J. D., Riley J. P., Mikrochim. Acta, 1959, 586.
23. Ошман В. А., Волков В. М., Зав. лаб., 27, 1341 (1961).
24. Luke C. L., Chemist-Analyst, 54, 109 (1965).
25. Hillebrandt A., Hoste J., Anal. Chim. Acta, 18, 569 (1958).
- 25а. Сандульская Т. И., Шприт М. Я., Юровский А. З., ЖАХ, 22, 445 (1967).
26. Менковский М. А., Александрова А. Н., Зав. лаб., 29, 797 (1963).
27. Gregorowicz Z., Hutnik, 25, 477 (1958); Chem. anal., 4, 829 (1959).
28. Бабуна М. Д., ЖАХ, 17, 252 (1962).
29. Kimura K., Saito K., Asada M., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 635 (1956).
30. Campe A., Hoste J., Talanta, 8, 453 (1961).
31. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Зав. лаб., 25, 899 (1959).
32. Шахова З. Ф., Моторкина Р. К., Мальцева Н. Н., ЖАХ, 12, 95 (1957).
33. Шахова З. Ф., Моторкина Р. К., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 100 (1958).
34. Chalmers R. A., Sinclair A. G., Anal. Chim. Acta, 33, 384 (1965).
35. Shaw E. R., Corvin J. F., Anal. Chem., 30, 1314 (1958).
36. Жуковский Ю. Г., ЖАХ, 19, 1361 (1964).
37. Paul J., Anal. Chim. Acta, 35, 200 (1966).
38. Шахова З. Ф., Моторкина Р. К., ЖАХ, 11, 698 (1956).
39. Oka Y., Matsuo S., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 931 (1953); 76, 610 (1955).
40. Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н., ЖАХ, 19, 1459 (1964).

41. Skaar O. B., Langmyhr F. J., Anal. Chim. Acta, 21, 370 (1959).
42. Копоненко Л. И., Полудяков Н. С., ЖАХ, 15, 61 (1960).
43. Лукин А. М., Ефременко О. А., Подольская Б. Л., ЖАХ, 21, 970 (1966); 22, 1234 (1967).
44. Назаренко В. А., Винарова Л. И., ЖАХ, 18, 1217 (1963).
45. Сагинашвили Р. М., Петрашень В. И., Зав. лаб., 32, 661 (1966).

## ЖЕЛЕЗО

Железо (Fe, ат. вес 55,85) находится в растворах в виде двух- и трехзарядных ионов. Более устойчивы соединения Fe(III). Fe(OH)<sub>3</sub> осаждается при pH 7,5, а Fe(OH)<sub>2</sub> — при pH 2—3. Обе гидроксиды не проявляют кислотных свойств. Железо(II), близкое по свойствам к никелю(II) и цинку(II), образует прочные цианидные комплексы [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, ферроцианид-ион.

Железо(III) образует комплексы с фторидами, хлоридами, цианидами, комплексонам III, тартратами, оксалатами. В кислой среде железо(III) является окислителем. Двух- и трехзарядные ионы железа обладают хромоформными свойствами.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

### Экстракция

Для экстракции макроколичеств железа(III) из солянокислой среды применяют диэтиловый эфир; при экстракционном отделении малых количеств железа его заменяют изопропиловым эфиром и метилизобутилкетонам (гексон), так как при этом значительно повышается коэффициент распределения [1—3]. При экстракции гексоном оптимальная концентрация соляной кислоты соответствует 6—7 г-экс/л, а при экстракции изопропиловым эфиром 7—8 г-экс/л. В условиях экстракции хлоридного комплекса железа(III) в органическую фазу полностью или в значительной мере переходят следующие элементы: Ga, Tl(III), Au(III), Ge, As, Sb, Mo. Из солянокислой среды железо(III) можно также экстрагировать трибутилфосфатом [4] или три-*n*-октилфосфиноксидом в хлороформе [5].

Из сравнительно кислых растворов (pH 1,5—2,0) железо(III) экстрагируют в виде ацетилацетоната [6, 7], трифторацетилацетоната [8] (смесь ацетилацетона или трифторацетилацетона с хлороформом или четыреххлористым углеродом) и теноилтрифторацетоната (в ксилоле или бензоле) [9, 10]. Многие металлы остаются при этом в водной фазе.

К известным методам отделения железа(III) относится экстракция его хлороформным раствором купферона [11, 12] или 8-оксихинолина [13, 14]. Золотов и Кузьмин [14] тщательно изучили возможности и условия экстракции оксината железа хлороформом и другими растворителями.

Следы железа отделяют от макроколичеств галлия экстракцией раствором 1-(2-пиридилazo)нафтола-2 в изоамиловом спирте из хлорнокислой среды при pH 2 [14a].

Экстракционное отделение железа непосредственно связано с некоторыми экстракционно-фотометрическими методами определения железа, например роданидным и батофенантролиновым.

### Осаждение

Часто железо осаждают в виде гидроксиды Fe(OH)<sub>3</sub>. При осаждении аммиаком в качестве носителя можно применять Al(OH)<sub>3</sub> [15], а при осаждении гидроксидом щелочного металла носителем служит марганец, выпадающий из раствора в виде MnO<sub>2</sub>·aq [16, 17]. Применяя алюминий в качестве носителя, можно осажждать гидроксид железа аммиаком из слабо кис-

лого раствора с pH 4—5 или при избытке аммиака из раствора с pH 9—10. Во втором случае часть гидроокиси алюминия растворяется, и поэтому более подходящим носителем является иногда лантан. Железо с марганцевым носителем можно осажда́ть аммиаком, если к раствору еще до осаждения, кроме марганца(II), добавить немного марганца в виде  $MnO_4^-$ , а после выпадения осадка — несколько капель этилового спирта.

Следы железа осаждают также в виде сульфида [18]. В присутствии тартратов с помощью этого метода можно отделить железо от алюминия, титана, ванадия, урана, фосфатов и др. В качестве носителя можно применять кадмий, свинец или любой другой металл, сульфид которого трудно-растворим.

Кроме того, для осаждения железа с целью его отделения можно применять 8-оксихинолин [13] и куйферон.

### Ионный обмен

Для отделения небольших количеств железа от других металлов ионообменники применяются сравнительно редко. В отличие от двухвалентных металлов (медь, никель, марганец, магний и др.) железо(III) образует прочные анионные сульфосалицилатные, тартратные и хлоридные комплексы, что используют для отделения железа на колонках с катионитами [19, 20] и анионитами [21].

Образование анионного комплекса железа(III) с щавелевой кислотой используют для отделения  $Fe(III)$  от  $Fe(II)$  [22]. После нанесения обоих ионов железа на колонку с катионитом железо(III) вымывают 0,25 н. раствором щавелевой кислоты, а затем железо(II) — 2 н. соляной кислотой.

Кемуля и сотр. [23] отделяют небольшие количества железа(III) от солей меди, кобальта, кадмия и цинка следующим способом. Через анионит, насыщенный аммиаком, пропускают аммиачный раствор соли. Железо в виде гидроокиси задерживается на анионите, а аммиачные комплексы меди, кобальта, кадмия и цинка переходят в элюат. После промывания колонки аммиаком железо смывают 0,5 н. серной кислотой.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Известно много фотоколориметрических методов определения железа(II) и железа(III). Поскольку ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  обладают хромоформными свойствами, в большинстве методов используют реагенты, не содержащие хромоформных групп.

Ниже изложены довольно точные, селективные чувствительные методы: классический роданидный метод с несколькими вариантами экстракции; метод с применением 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила, которые обычно проводят в водной среде, а также экстракционный метод с батофенантролином, обладающий такой же чувствительностью, как и роданидный метод (с экстракцией гексоном), и в два раза более чувствительный, чем фенантролиновый метод. Кроме того, описан метод с применением сульфосалициловой кислоты, менее чувствительный, чем перечисленные выше, но очень простой и в некоторых случаях удобный для использования.

### Роданидный метод

Роданидные ионы взаимодействуют в не слишком кислой среде с ионами железа с образованием окрашенных в красный цвет комплексов. Эта реакция используется в давно известном методе определения содержания трехвалентного железа или общего содержания железа в исследуемом растворе после окисления  $Fe(II)$  в  $Fe(III)$  [24—27]. В результате реакции ступен-

чатого образования комплексов в растворе могут существовать комплексы  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$  и т. д., до  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ . Преобладание в растворе того или другого комплекса зависит от концентрации реагентов и pH среды. В растворах, содержащих микрограммовые количества железа(III), находятся преимущественно первые комплексы этого ряда. Более богатые роданидом комплексы окрашены более интенсивно в красный цвет, причем с увеличением концентрации роданида наблюдается усиление окраски.

Роданидным методом можно определять железо в водных [24] и водно-ацетоновых [25] растворах. Окрашенный комплекс можно также экстрагировать подходящим органическим растворителем [13, 26].

При определении железа в водной или водно-ацетоновой среде следует поддерживать постоянной концентрацию (роданида аммония, калия или натрия) в исследуемых растворах и растворах сравнения.

Кислотность водного раствора должна быть достаточной для того, чтобы не допустить гидролиза ионов железа(III), который начинается уже при pH 2—3. Однако раствор не должен быть слишком кислым, так как это приведет к снижению концентрации ионов  $\text{SCN}^-$ . Роданидные комплексы железа могут существовать только при сравнительно высоких концентрациях ионов  $\text{SCN}^-$ . Оптимальная кислотность раствора соответствует 0,05—0,2 н. соляной, серной, азотной или хлорной кислоте.

Окраска водных растворов роданидных комплексов железа неустойчива во времени. Уже через 30 мин интенсивность окраски снижается на несколько процентов, а через 6 час интенсивность окраски уменьшается наполовину. Это объясняется восстанавливающим действием роданидов на железо(III).

Интенсивность окраски увеличивается при понижении диэлектрической проницаемости водного раствора, например путем добавки ацетона или диоксана. Если ацетон составляет 50% объема раствора, интенсивность окраски усиливается вдвое. Молярный коэффициент погашения увеличивается с  $0,85 \cdot 10^4$  в водном растворе до  $1,8 \cdot 10^4$  в водно-ацетоновом растворе. При этом растворы не подчиняются закону Бера.

Роданидный комплекс железа(III) можно экстрагировать кислород-содержащими растворителями — простыми эфирами, высшими спиртами, сложными эфирами, кетонами. Применяют также смесь растворителей, например эфир и изоамиловый спирт (1 : 1), трибутилфосфат и четыреххлористый углерод.

В зависимости от типа растворителя экстрагируются комплексы различного вида [28]. Эфир экстрагирует комплекс, в котором соотношение  $\text{Fe} : \text{SCN}$  равно 1 : 4, а трибутилфосфат — комплекс с соотношением компонентов 1 : 3. В обоих случаях экстрагируемые молекулы сольватированы молекулами растворителя, так как экстракция протекает по оксониевому механизму.

В результате экстракции чувствительность роданидного метода увеличивается в 2—3 раза по сравнению с чувствительностью, наблюдаемой при проведении реакции в водном растворе. Молярный коэффициент погашения раствора железороданидного комплекса в гексоне (см. ниже методику определения) равен  $2,4 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,43) при  $\lambda_{\text{макс}} = 495 \text{ нм}$ .

Вместе с величиной молярного коэффициента поглощения изменяется также и положение максимума поглощения комплекса: в зависимости от среды и используемого экстрагента он может лежать в пределах длин волн 470—530 нм.

Такую же высокую чувствительность, как и при применении гексона, получают также при использовании трибутилфосфата в смеси с четыреххлористым углеродом (1 : 1), однако экстракция гексоном более селективна.

В присутствии органических соединений основного характера железо экстрагируют из роданидного раствора хлороформом в виде соответствующих ионных пар. Известны методы с применением хлорида трифенилметиларсония

[29], трибутиламина [30], диантипирилметилметана (ДАМ) [31, 32], пиридина [33]. При использовании диантипирилметана из раствора роданидов в 1 н. соляной кислоте хлороформом экстрагируют соединение  $[(\text{ДАМ})_3][\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ . Молярный коэффициент поглощения экстракта при 475 нм равен  $3,5 \cdot 10^4$ . В остальных случаях  $\epsilon$  не превышает  $2,0 \cdot 10^4$ .

Определению железа роданидным методом мешают анионы, образующие устойчивые комплексы с железом(III), а также фториды, фосфаты, пираты, оксалаты. Небольшое влияние оказывают также значительные количества хлоридов, сульфатов и ацетатов. Определению железа мешают ионы металлов, образующих в условиях реакции окрашенные комплексы с роданидом (кобальт, молибден, висмут, титан), ионы металлов, образующих трудно-растворимые соединения, и окрашенные ионы. От влияния окрашенных ионов можно освободиться путем экстракции.

Люк [34], определяя железо в различных материалах, сначала выделял его гексоном в виде хлоридного комплекса из 7 н. HCl или 7 н. LiCl. Полученный экстракт он встряхивал с твердым роданидом аммония, при этом экстракт окрашивался соответственно количеству содержащегося в нем железа.

Мак-Каун и Кадера [35] смешивали экстракт хлоридного комплекса в бутилацетате с 20%-ным водным раствором роданида аммония. Черрай и Герсони [35а] экстрагировали железо раствором ди-(2-этилгексил)орто-фосфорной кислоты в циклогексане и, добавляя к экстракту спиртовой раствор роданида калия, получали окрашенное соединение.

Джекуэрт и Шнейдер [36] определяли поглощение экстракта в трибутилфосфате при двух различных длинах волн.

Как пример применения роданидного метода (в его различных вариантах) можно указать на определение железа в галлии [2, 14а], олове [18], алюминии [25], никеле и его солях [36, 37], сплавах урана [35], солях меди, кобальта, кадмия и цинка [23], гидроокисях щелочных металлов [13].

### Реагенты и растворы

1. Роданид калия, 20%-ный раствор. Раствор подкисляют соляной кислотой до pH ~ 2. Если из-за наличия следов железа (примесь в роданиде) раствор заметно окрашивается, его промывают 2—3 раза небольшим количеством гексона.

2. Стандартный раствор железа(III), 1 мг/мл Fe. Навеску 8,6350 г железоаммониевых квасцов  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде с добавкой 5 мл концентрированной серной кислоты и при перемешивании разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления основного раствора серной кислотой (например, 0,01 н.).

3. Соляная кислота, 2 н. раствор.

4. Гексон (метилизобутилкетон).

### Методика определения

Отделение Fe(III) вместе с носителем лантаном. В исследуемый раствор добавляют 2 мг лантана (в виде раствора нитрата) при условии, что исследуемый раствор не содержит титана, висмута, свинца, алюминия и других металлов, осаждаемых аммиаком в виде гидроокисей. Нагревают раствор примерно до 60° и при перемешивании приливают избыток аммиака, чтобы растворить гидроокиси металлов, образующих аммиачные комплексы. Раствор вместе с выпавшим осадком выдерживают несколько минут при 60—70°, после чего отфильтровывают скоагулированный осадок на бумажном фильтре и промывают горячим разбавленным аммиа-

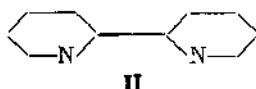
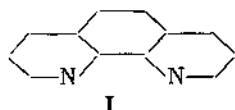
ком. Затем растворяют осадок в небольшом количестве горячего 2 н. раствора соляной кислоты.

**О п р е д е л е н и е Fe(III).** К полученному описанным выше способом раствору или исследуемому раствору, содержащему не более 70  $\mu\text{ж}$  Fe(III), добавляют соляную кислоту или аммиак до  $\text{pH} \sim 1$  (примерно 0,1 н. HCl, считая на конечный водный раствор). Переносят раствор в делительную воронку, добавляют 10 мл раствора роданида и экстрагируют железо два раза гексоном. Экстракты объединяют и добавляют растворитель до метки в мерной колбе на 50 мл или меньше (соответственно количеству железа), перемешивают и измеряют поглощение раствора при 495  $\text{нм}$  (зелено-синий фильтр), используя растворитель в качестве раствора сравнения.

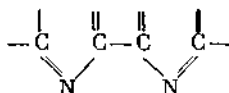
**П р и м е ч а н и е.** Если следует определить общее содержание железа, а в исследуемом растворе оно находится частично в виде Fe(II), то необходимо провести окисление, для чего нагревают раствор с небольшим количеством персульфата аммония или перекиси водорода. Перед добавлением роданида раствор надо охладить.

### Методы с применением 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила

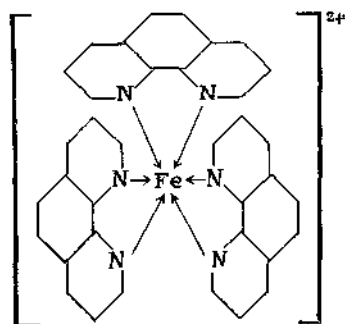
1,10-Фенантролин (*о*-фенантролин) (I) и 2,2'-дипиридил ( $\alpha, \alpha'$ -дипиридил) (II)



представляют собой органические основания с очень близкими химическими свойствами. Их хлоргидраты образуют бесцветные водные растворы. Фенантролин и дипиридил содержат специфические для железа(II) группировки атомов



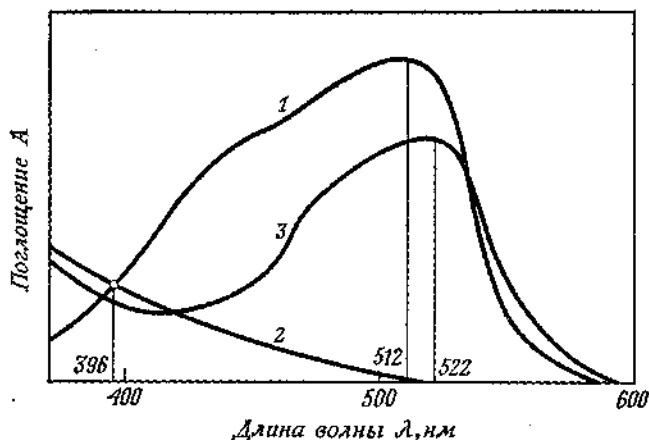
Оба реагента быстро образуют с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  в широкой области значений  $\text{pH}$  (2—9) оранжево-красный или розовый катионный комплекс, который используют для определения железа в водном растворе [38—42]. Кривые поглощения обоих комплексов показаны на рис. 34.



Приведенная формула характеризует строение комплекса железа(II) с 1,10-фенантролином. Три молекулы реагента связываются координационно атомами азота с одним атомом железа(II) в соответствии с его координационным числом 6. При этом замыкаются прочные пятичленные циклы. При недостатке реагента образуются комплексы с желтой окраской, в которых соотношение атомов железа и молекул 1,10-фенантролина или дипиридила равно 1 : 1 [43].

Чувствительность методов с применением 1,10-фенантролина и дипиридила одинакова. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса железа(II) с фенантролином равен  $1,11 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,20) при 512 нм, с дипиридилом  $\varepsilon = 8,7 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,16) при  $\lambda_{\text{макс}} = 522$  нм. Растворы комплексов не изменяются при хранении, а железо, связанное в комплекс с 1,10-фенантролином или дипиридилом, устойчиво к окислению.

При помощи 1,10-фенантролина или дипиридила можно определять содержание железа(II) или общее содержание железа после восстановления



Р и с. 34. Кривые поглощения водных растворов.

1 — оранжево-красный комплекс 1,10-фенантролина с железом(II); 2 — желтый комплекс 1,10-фенантролина с железом(III); 3 — розовый комплекс 2,2'-дипиридила с железом(II).

Fe(III) до Fe(II). Для восстановления железа(III) чаще всего используют гидроксилламин, который восстанавливает железо(III) в течение нескольких минут в слабо кислой среде (pH 3—4), или же аскорбиновую кислоту, которая лучше действует в более кислом растворе (pH 0—1). Из других восстановителей используют сульфит, гипосульфит [44], гипофосфит [45].

Цветную реакцию проводят обыкновенно в ацетатном или цитратном буферном растворе. Присутствие цитратов или тартратов желательно, так как они предупреждают выпадение катионов, гидролизующихся в слабо кислой среде (например, титана, алюминия, висмута).

С железом(III) 1,10-фенантролин образует слабо окрашенный зеленовато-синий комплекс ( $\lambda_{\text{макс}} = 585$  нм); Уоттс [46] использовал этот комплекс для фотоколориметрического определения сравнительно высоких концентраций железа.

Зелено-синий комплекс превращается со временем в прочный желтый комплекс с максимумом поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 360$  нм. При 396 нм наблюдается одинаковый максимум поглощения красного комплекса 1,10-фенантролина с железом(II) и желтого комплекса 1,10-фенантролина с железом(III) при одной и той же концентрации железа. Гарвей и сотр. [39], измеряя поглощение раствора при 512 нм, определяют содержание железа(II) и, одновременно измеряя поглощение того же раствора при 396 нм, находят суммарное содержание Fe(II) и Fe(III). Кривые поглощения обоих растворов показаны на рис. 34.

1,10-Фенантролин и дипиридил образуют не слишком интенсивно окрашенные комплексы не только с железом(II), но и с рутением, осмием и медью(I). Комплекс меди(I) в отличие от комплекса железа(II) можно экстрагировать *n*-октиловым спиртом [47]. Некоторые двухвалентные металлы образуют с 1,10-фенантролином и дипиридилом бесцветные комплексы, но иногда



более прочные (например, комплексы цинка и кадмия), чем комплексы железа(II). В присутствии цинка и кадмия некоторые авторы рекомендуют применять комплексон III в качестве маскирующего вещества для этих металлов [48, 49]. Медь можно маскировать тиогликолевой кислотой [50]. Определению железа(II) не мешает присутствие фосфатов, оксалатов и фторидов, если у анализируемого раствора pH не ниже 4.

В экстракционно-фотоколориметрической модификации метода фенантролинового комплекса железа(II), связанный в ионную пару с подидными [48, 50] или перхлоратными [2, 51] анионами, экстрагируют хлороформом или нитробензолом. Молярный коэффициент поглощения при экстракции комплекса  $\text{Fe}(\text{Phen})_3(\text{ClO}_4)_2$  нитробензолом равен  $1,2 \cdot 10^4$ .

Джексон и Филлипс [3] встряхивали гексоновый экстракт хлоридного комплекса железа(III) с водным раствором 1,10-фенантролина и гидроксил-амин. Железо(III) при этом восстанавливается и переходит в водный слой, окрашивая его.

Ганзбург и Мальцева [52] определяют железо(III) в растворе соли никеля, добавляя фенантролин и кобальт. В присутствии 1,10-фенантролина кобальт(II) восстанавливает железо(III), в результате образуется красный комплекс с 1,10-фенантролином. Красный комплекс фенантролина с железом(II), известный под названием ферроина, применяется в титриметрическом анализе в качестве окислительно-восстановительного индикатора.

При помощи 1,10-фенантролина или 2,2'-дипиридила определяют железо во многих материалах: в меди [50], различных металлах [51], никеле и его сплавах [52, 53], алюминии и его сплавах [3, 54], индии [2], цинке и кадмии [49], бериллии [5], висмуте [55], сплавах титана [56], уранил-нитрате [57], синтетических рубинах и сапфирах [58], фосфорной кислоте и фосфатах [44, 59], красном фосфоре [60], каменной соли [61], силиконовых полимерах [62], пищевых продуктах [16, 63, 64], природных водах [65].

### Реагенты и растворы

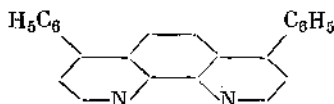
1. 1,10-Фенантролин, 0,25%-ный раствор хлоргидрата или гидрата 1,10-фенантролина в 0,1 н. растворе соляной кислоты.
2. Стандартный раствор железа, 1 мг/мл Fe. О приготовлении см. стр. 165.
3. Гидроксиламин хлоргидрат, 10%-ный раствор, свежеприготовленный.
4. Цитрат натрия, 10%-ный раствор.

### Методика определения

К слабо кислому исследуемому раствору, содержащему не более 150 мкг Fe (двух- или трехвалентного), добавляют 2 мл раствора гидроксил-амин и раствор цитрата до pH 3—4 (по индикаторной бумаге). Переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5 мл раствора 1,10-фенантролина, доливают водой до метки и перемешивают. Через 5 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при 512 нм (зеленый фильтр), используя воду в качестве раствора сравнения.

### Метод с применением батофенантролина

Батофенантролин (4,7-дифенил-1,10-фенантролин)



реагирует с ионами железа(II) так же, как и 1,10-фенантролин. Оба метода одинаково селективны. Метод с применением батофенантролина в два раза

чувствительнее и его комплекс с железом(II) экстрагируется многими органическими растворителями, что очень удобно. Батофенантролин растворяется в этиловом спирте. Широкому внедрению в лабораторную практику батофенантролинового метода определения железа [66—70] очень мешает сравнительно высокая стоимость батофенантролина.

Комплекс батофенантролина с железом(II) экстрагируется *n*-амиловым и изоамиловым спиртами [66, 68], хлороформом [67], *n*-гексильовым спиртом [72], нитробензолом [71] и амилацетатом [69]. Наиболее высокие значения коэффициента распределения получают при экстракции с *n*-гексильовым спиртом и хлороформом. Применение хлороформа выгоднее из-за его высокого удельного веса. Экстракт в хлороформе разбавляют в мерной колбе этиловым спиртом. В смеси хлороформ — этиловый спирт окрашивание комплекса устойчиво и не зависит от соотношения растворителей в смеси в пределах от 5 : 1 до 1 : 5. Окрашенные в красно-фиолетовый цвет экстракты устойчивы.

Молярный коэффициент погашения комплекса железа(II) с батофенантролином в изоамиловом спирте или в смеси хлороформа с этиловым спиртом равен  $2,24 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,40) при  $\lambda_{\text{макс}} = 533 \text{ нм}$ .

Для восстановления железа(III) применяют гидросиламин [66], гидразин, гипосульфит [67], хлорид олова [72], аскорбиновую кислоту [68].

Оптимальные значения pH для цветной реакции находятся в пределах 4—7; обычно реакцию проводят в среде уксусной кислоты. Для предупреждения гидролиза легко гидролизующихся металлов в раствор добавляют цитрат, тартрат или комплексоны III [68, 72].

Определение железа(II) при помощи батофенантролина мешает медь, которую следует отделить, например в виде роданида меди [75], или маскировать тиомочевинной [68].

Небольшое отрицательное влияние на определение железа оказывают высокие концентрации кобальта, никеля, цинка и кадмия. Определению железа(II) не мешают анионы, в том числе фосфаты и фториды.

Батофенантролин можно регенерировать из экстрактов после определения железа. Органический растворитель испаряют в вакууме досуха. Остаток нагревают с 10 н. раствором едкого натра, после чего экстрагируют батофенантролин бензолом и очищают перекристаллизацией из бензола [72].

Блар и Дил [83] предложили для определения железа(III) сульфопроизводное — батофенантролиндисульфокислоту (сульфогруппы находятся при фенильных группах). Этот реагент в отличие от батофенантролина растворим в воде. Чувствительность его реакции с железом(II) такая же, как и у батофенантролина.

При помощи батофенантролинового метода определяют железо в ниобии, тантале, молибдене [68, 73], вольфраме [67, 68, 73], ванадии, хrome, титане, уране [73], соединениях молибдена [74], меди и ее соединениях [75], бериллии [76], галлии и мышьяке [77], теллуриде кадмия [7], синтетических сапфирах и рубинах [78], нефти [79], жидком топливе [79а], биологических материалах [71—80], котельных водах [81, 82].

Авторы некоторых работ [69, 69а] используют батофенантролин для определения железа(II) при большом избытке железа(III).

#### Реагенты и растворы

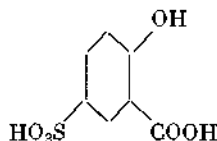
1. Батофенантролин, 0,02%-ный раствор в этиловом спирте. 20 мг реагента растворяют в 100 мл растворителя.
2. Стандартный раствор железа, 1 мг/мл Fe. О приготовлении см. стр. 165.
3. Гидросиламин хлоргидрат, кристаллический.
4. Ацетат натрия, 50%-ный раствор.
5. Хлороформ.
6. Этиловый спирт, безводный.

### Методика определения

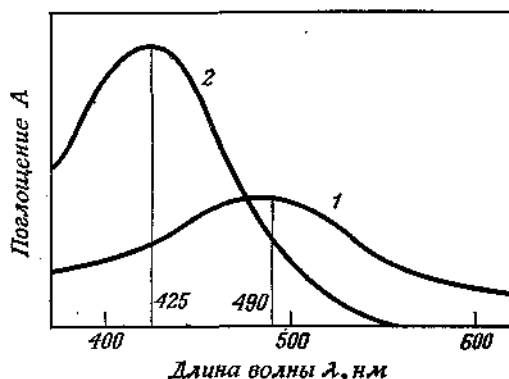
К исследуемому раствору объемом 20—25 мл с  $\text{pH} \sim 1$ , содержащему менее 70 мкг Fe, добавляют 0,1 г  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , 2 мл раствора ацетата натрия, нагревают до кипения и охлаждают. Переносят раствор в делительную воронку, добавляют 10 мл раствора батофенантролина и дважды экстрагируют хлороформом. Окрашенный экстракт помещают в мерную колбу объемом 50 мл (или меньше, в соответствии с количеством железа) и, доливая этиловый спирт, доводят объем экстракта до метки. Поглощение раствора измеряют при 533 нм (желто-зеленый фильтр), используя в качестве раствора сравнения этиловый спирт или воду.

### Сульфосалицилатный метод

Сульфосалициловая кислота (2-окси-5-сульфобензойная кислота)



дает с ионами железа три различно окрашенных комплекса, отличающихся друг от друга и по составу. При  $\text{pH} 2-3$  в растворе существует красно-фиолетовый комплекс с соотношением железо : реагент, равным 1 : 1, при



Р и с. 35. Кривые поглощения сульфосалицилатных комплексов железа(III) при  $\text{pH} 2$  (1) и  $\text{pH} 9$  (2).

$\text{pH} 4-7$  преобладает коричневато-оранжевый комплекс с соотношением компонентов 1 : 2; наконец, в аммиачном растворе при  $\text{pH} 8-10$  устойчив желтый комплекс с соотношением компонентов 1 : 3 [84, 86].

Фиолетовый комплекс, устойчивый в кислой среде, используют для фотоколориметрического определения железа(III) в присутствии железа(II), а также для косвенного определения фторидов (см. стр. 439). Этот метод мало чувствителен, молярный коэффициент поглощения равен  $2,6 \cdot 10^3$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 490 \text{ нм}$ .

С помощью сульфосалициловой кислоты чаще всего после окисления железа(II) определяют общее содержание железа, фотометрируя желтый комплекс, устойчивый в щелочной среде [87—89]. Максимум поглощения этого комплекса находится в области 420—430 нм, а молярный коэффициент поглощения равен  $5,8 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,14). Растворы сульфосалицилатного комплекса устойчивы.

На рис. 35 показаны кривые поглощения сульфосалицилатных комплексов железа(III) в растворах с pH 2 и 9.

Вместо сульфосалициловой кислоты можно использовать салициловую кислоту, которая реагирует так же [86], но менее растворима в водных растворах.

Сульфосалициловая кислота образует растворимые в воде комплексы с большинством ионов многовалентных металлов. С металлами, обладающими хромоформными свойствами, она дает окрашенные комплексы.

Определению железа сульфосалицилатным методом мешают окрашенные ионы. Ионы меди можно удалить, осаждая их роданидом [89]. В присутствии марганца рекомендуют добавлять небольшое количество гидроксиламина, который предотвращает выделение коричневых гидроокисей марганца после подщелачивания раствора.

Сульфосалицилатным методом определяют железо в цинке и алюминии [87], благородных металлах [88] и сплавах меди [89].

### Реагенты и растворы

1. Сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор. Раствор устойчив.
2. Стандартный раствор железа, 1 мг/мл Fe. О приготовлении см. стр. 165.

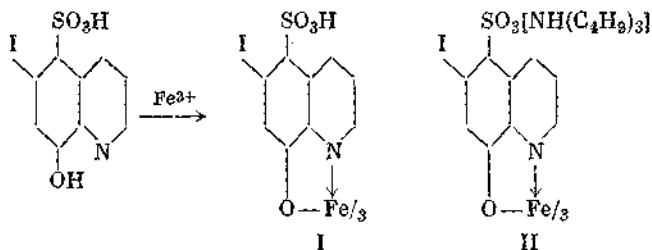
### Методика определения

Исследуемый кислый раствор, содержащий менее 300 мкг Fe(III), нейтрализуют аммиаком до pH 2—3 и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты и, добавляя при перемешивании разбавленный аммиак, доводят pH раствора до 9. Приливая воду, доводят объем полученного желтого раствора до метки, перемешивают и измеряют поглощение при 425 нм (синий фильтр), используя воду в качестве раствора сравнения.

### Другие методы определения железа

• Натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III) образует с ионами  $Fe^{3+}$  желто-коричневатый комплекс (молярный коэффициент погашения  $0,2 \cdot 10^3$ ), который в присутствии перекиси водорода переходит в фиолетовый тройной комплекс ( $\epsilon = 5,0 \cdot 10^3$ ). Этот метод применяют для фотометрического определения относительно больших количеств железа [70, 90—94].

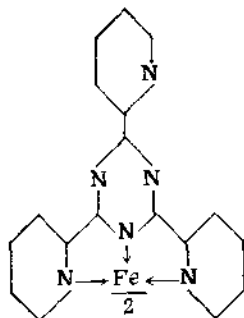
— Феррон (6-иод-8-оксихинолин-5-сульфокислота) образует с железом(III) зеленый, растворимый в воде комплекс (I), который используется для фотометрического определения железа [88а, 95] (молярный коэффициент погашения  $4,0 \cdot 10^3$  при 610 нм).



Циглер, Глемзер и Петри [96, 97] экстрагировали комплекс феррона эфирным спиртом в присутствии три-*n*-бутиламина из слабо кислой среды. Амин нейтрализует сульфогруппу (формула II) и делает возможной экст-

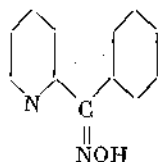
ракцию комплекса. Мидлтон [98] определяет железо в виде комплекса с 8-оксихинолином после экстракции хлороформом.

Коллинс и сотр. [99, 100], а также другие авторы [101] рекомендуют для фотометрического определения железа(II) 2,4,6-трипиридилтриазин



В водном растворе молярный коэффициент погашения равен  $2,26 \cdot 10^4$  при 593 нм, а в нитробензольном экстракте он равен  $2,41 \cdot 10^4$ . Из реагентов, родственных 1,10-фенантролину и 2,2'-дипиридилу, для определения железа(II) применяют также бис-3,3'-(5,6-диметил)-1,2,4-триазин [102], 2,2',2''-трипиридил ( $\epsilon = 1,15 \cdot 10^4$  при 522 нм) [103], 2,3,5,6-тетра-(2'-пиридил)пиразин [104], 2-(2'-пиридил)бензимидазол и 2-(2'-пиридил)имидазолин [105], 2,6-бис-(4'-этил-2'-пиридил)-4-фенилпиридин (этилтерозол,  $\epsilon = 2,7 \cdot 10^4$  при 570 нм) [106], 4,7-диокси-1,10-фенантролин [107], 6-окси-1,7-фенантролин [108].

В ряде методов определения железа в качестве реагента применяют оксимы, например фенил-2-пиридилкетоксим [70, 109, 110],



метил-2-пиридилкетоксим [111], пиридин-2-альдоксим [112], 2,6-пиридин-диамидоксим [112a], хинизатиноксим [113], диметилглиоксим [114] и формальдоксим [115]. С перечисленными реагентами железо образует окрашенные комплексы в щелочной среде. В 3 н. растворе едкого натра при применении фенил-2-пиридилкетоксима молярный коэффициент погашения равен  $1,52 \cdot 10^4$ .

Высокой чувствительностью отличаются двухцветные фотометрические методы с участием трифенилметановых красителей: ксиленолового оранжевого [116—117], пирокатехинового фиолетового [118], альберона (хромазуrola S) [119, 120], алюминона [121], эриохромцианина [122], метилтимолового синего [123], хромоксанового фиолетового R [124]. По данным Ченга [116], молярный коэффициент погашения комплекса железа(III) с ксиленоловым оранжевым в 0,04—0,06 н. растворе хлорной кислоты равен  $2,66 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм.

$\beta$ -Дикетоны — ацетилацетон [125, 126], теноилтрифторацетон [10, 127] и дибензоилметан [128] — используют в менее чувствительных экстракционно-фотометрических методах определения железа. Молярный коэффициент погашения ксиллольного раствора комплекса железа(III) с теноилтрифторацетоном равен  $4,9 \cdot 10^3$  при 510 нм.

К немногим серусодержащим органическим реагентам, используемым для фотометрического определения железа, принадлежат тиогликолевая кислота (молярный коэффициент погашения  $4,0 \cdot 10^3$  при 540 нм) [88a, 129], N-окись 2-меркаптопиридина [130] и унитиол [130a].

В указанных далее методах используют реагенты, содержащие азот в качестве атома-лиганда. Это пиридин-2,6-дикарбоновая [131] и 8-хинолин-карбоновая кислоты [132], диантипирилметан [133], 1-нитрозоафтол-2 [134], нитрозо-R-соль [88а, 135], динитрозорезорцин [136].

Для фотометрического определения железа применяют и другие органические реагенты: хромотроповую [137] и 2,7-дихлорхромотроповую кислоты [138], фенилфлуорон [139], какотелин [140], винную [141], меконовую [142] и 2-окси-3-нафтольную кислоты [143], бис-(2-оксиметил-5-окси-4-пирон-6)-кетон [144], бензоилфенилгидроксилламин [144а].

Из неорганических реагентов, кроме роданида, используют азиды (молярный коэффициент поглощения  $3,6 \cdot 10^3$  при 460 мμ) [145, 146], бромиды [147] и хлориды [148]. Окраска хлоридных и бромидных комплексов железа(III) сравнительно слаба.

Среди фотометрических методов, основанных на окислительно-восстановительном действии железа(III), следует упомянуть метод с применением диантизидина [149] и метод с использованием ванадия(IV) и 2,2'-дипиридила. Добавленный в исследуемый раствор ванадий(IV) восстанавливает в среде с pH ~ 5 железо(III) до железа(II), а восстановленное железо дает цветную реакцию с 2,2'-дипиридилом [150].

● Железо(II), внесенное в раствор фосфорномолибденовой кислоты, вызывает в результате восстановления образование фосфорномолибденовой сини, что также используют для определения железа [151].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Specker H., Doll W., Z. anal. Chem., 152, 178 (1956).
2. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Зав. лаб., 27, 1337 (1961).
3. Jackson H., Phillips D. S., Analyst, 87, 712, 718 (1962).
4. Majumdar S. K., De A. K., Talanta, 7, 1 (1960).
5. Hibbits J. O., Davis W. F., Menke M. R., Talanta, 4, 61 (1960).
6. McKaveney J. P., Freiser H., Anal. Chem., 29, 290 (1957).
7. Wilkins D. H., Smith G. E., Talanta, 13, 1049 (1966).
8. Scribner W. G., Treat W. J., Weis J. D., Moshier R. W., Anal. Chem., 37, 1136 (1965).
9. Moore F. L., Fairman W. D., Ganchoff J. G., Surak J. G., Anal. Chem., 31, 1148 (1959).
10. Testa C., Anal. Chim. Acta, 25, 525 (1961).
11. Peterson R. E., Anal. Chem., 24, 1850 (1952).
12. Wyatt P. F., Analyst, 78, 656 (1953).
13. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
14. Золотос Ю. А., Кузьмин Н. М., ЖАХ, 20, 476 (1965).
- 14а. Schwedow W. P., Klug O. N., Chem. anal., 11, 237 (1966).
15. Gottlieb A., Mikrochemie, 39, 176 (1952).
16. Otozai K., Mizumoto K., Mikrochim. Acta, 1961, 217.
17. Miyamoto M., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1435 (1961).
18. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
19. Marczenko Z., Chem. anal., 4, 437 (1959).
20. Mann C. K., Swanson C. L., Anal. Chem., 33, 459 (1961).
21. Morie G. P., Sweet T. R., Anal. Chem. 36, 140 (1964).
22. Sagortschev B., Hung. Chim. Acta, 26, 289 (1961).
23. Kemula W., Brajter K., Kostrowicka H., Chem. anal., 6, 463 (1961).
24. Owenston T. C., Parker C. A., Anal. Chim. Acta, 3, 277 (1949).
25. Parissakis G., Issopoulos P. B., Mikrochim. Acta, 1965, 28.
26. Melnick L., Freiser H., Beeghly H. F., Anal. Chem., 25, 856 (1953).
27. Baily P., Anal. Chem., 29, 1534 (1957).
28. Specker H., Jackwerth E., Höverman G., Z. anal. Chem., 177, 10 (1960).
29. Dwyer F. P., Gibson N. A., Analyst, 76, 548 (1951).
30. Ziegler M., Glemser O., Petri N., Z. anal. Chem., 154, 81; 157, 19 (1957).
31. Тананайко М. М., Укр. хим. ж., 28, 446 (1962).
32. Бабко А. Т., Тананайко М. М., ЖХХ, 11, 827 (1966).
33. Ayres G. H., Baird S. S., Talanta, 7, 237 (1961).
34. Luke C. L., Anal. Chim. Acta, 36, 122 (1966).
35. McCown J. J., Kudara D. E., Anal. Chem., 34, 870 (1962).
- 35а. Cerrai E., Gherini G., Analyst, 91, 662 (1966).
36. Jackwerth E., Schneider E. L., Z. anal. Chem., 207, 188 (1965).

37. Jackwerth E., Z. anal. Chem., 206, 335 (1964).
38. Vydra F., Kopanica M., Chemist-Analyst, 52, 88 (1963).
39. Harvey A. E., Smart J. A., Amis E. S., Anal. Chem., 27, 26 (1955).
40. Hibbits J. O., Davis W. F., Menke M. R., Talanta, 8, 162 (1961).
41. Yamamura S. S., Sikes J. H., Anal. Chem., 38, 793 (1966).
42. Strusszyński M., Marczenko Z., Nowicka T., Przem. Chem., 32, 293 (1953).
43. Kolthoff I. M., Leussing D. L., Lee T. S., J. Am. Chem. Soc., 72, 2173 (1950).
44. Grat-Cabanac M., Anal. Chim. Acta, 17, 488 (1957).
45. Somidevamma G., Rao G. G., Z. anal. Chem., 187, 183 (1962).
46. Watts H. L., Anal. Chem., 36, 364 (1964).
47. Wilkins D. H., Smith G. F., Anal. Chim. Acta, 9, 538 (1953).
48. Vydra F., Přibil R., Talanta, 3, 72 (1959).
49. Vydra F., Markova V., Z. anal. Chem., 192, 347 (1963).
50. Vydra F., Přibil R., Z. anal. Chem., 186, 295 (1962).
51. Margerum D. W., Banks C. V., Anal. Chem., 26, 200 (1954).
52. Гансбург Г. М., Малышева Г. Б., Зав. лаб., 31, 406 (1965).
53. Riedel K., Z. anal. Chem., 159, 110 (1958).
54. Jackson H., Bailey E. E., Williams L. H., Metallurgia, 51, 309 (1955).
55. Holmes D. G., Analyst, 82, 528 (1957).
56. Norwitz G., Codell M., Anal. Chim. Acta, 11, 350 (1954).
57. Nowicka-Jankowska T., Chem. anal., 3, 997 (1958).
58. Dodson E. M., Anal. Chem., 34, 966 (1962).
59. Масалоев В. М., Агахан П. К., Николаева Е. Р., Зав. лаб., 32, 914 (1966).
60. Norwitz G., Cohen J., Everett M. E., Anal. Chem., 36, 142 (1964).
61. Marczenko Z., Stępień A., Chem. anal., 5, 247 (1960).
62. Fujiwara S., Narasaki H., Anal. Chem., 36, 206 (1964).
63. Salomon R. E., Livingston E. M., Microchem. J., 2, 109 (1959).
64. Genevois L., Larrouquere J., Bull. Soc. chim. France, 1961, 1905.
65. Fresenius W., Schneider W., Z. anal. Chem., 209, 340 (1965).
66. Smith G. F., McCurdy W. H., Diehl H., Analyst, 77, 418 (1952).
67. Crawley R. H., Aspinall M. L., Anal. Chim. Acta, 13, 376 (1955).
68. Penner E. M., Inman W. R., Talanta, 9, 1027 (1962).
69. Clark L. J., Anal. Chem., 34, 348 (1962).
- 69a. Pollock E. N., Miguel A. N., Anal. Chem., 39, 272 (1967).
70. Cluley H. J., Newman E. J., Analyst, 88, 3 (1963).
71. Collins P., Diehl H., Anal. Chem., 31, 1692 (1959).
72. Booth E., Evett T. W., Analyst, 83, 80 (1958).
73. Gahler A. R., Hamner R. M., Shubert R. C., Anal. Chem., 33, 1937 (1961).
74. Galliford D. J., Newman E. J., Analyst, 87, 68 (1962).
75. Hair R. P., Newman E. J., Analyst, 89, 42 (1964).
76. Pollock E. N., Zopatti L. P., Anal. Chim. Acta, 28, 63 (1963).
77. Knižek M., Galik A., Z. anal. Chem., 213, 254 (1965).
78. Chirnside R. C., Cluley H. J., Powell R. J., Proffitt P. M., Analyst, 88, 851 (1963).
79. Forrester J. S., Jones J. L., Anal. Chem., 32, 1443 (1960).
- 79a. Short F. R., Eyster C., Scribner W. G., Anal. Chem., 39, 251 (1967).
80. Seven M. J., Peterson R. E., Anal. Chem., 30, 2016 (1958).
81. Wilson A. L., Analyst, 89, 389, 402 (1964).
82. Tetlow J. A., Wilson A. L., Analyst, 89, 442 (1964).
83. Blair D., Diehl H., Talanta, 7, 163 (1961).
84. Agren A., Acta Chem. Scand., 8, 266 (1954).
85. Ishibashi M., Tanaka T., Kawai T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 77, 1603 (1956).
86. Ogawa K., Tobe N., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 223, 227 (1966).
87. Eberius E., Angew. Chem., 63, 513 (1951).
88. Erdey L., Banyai E., Hung. Chim. Acta, 4, 315 (1954).
- 88a. Quast R., Acta Chem. Scand., 21, 373 (1967).
89. Hoffman M., Chem. anal., 9, 495 (1964).
90. Nietsch W., Böltz G., Mikrochim. Acta, 1954, 481.
91. Lott P. F., Cheng K. L., Anal. Chem., 29, 1777 (1957).
92. Ringbom A., Siitonen S., Sæven B., Anal. Chim. Acta, 16, 541 (1957).
93. Poeder B. C., Den Boef G., Franswa C. E., Anal. Chim. Acta, 27, 339 (1962).
94. Tuzonov B. H., Зав. лаб., 32, 1053 (1966).
95. Roubert J., Chim. analyt., 38, 134 (1956).
96. Ziegler M., Glemser O., Petri N., Z. anal. Chem., 154, 170 (1957); Mikrochim. Acta, 1957, 215.
97. Ziegler M., Glemser O., Petri N., Angew. Chem., 69, 174 (1957).
98. Middleton K. R., Analyst, 89, 421 (1964).
99. Collins P. F., Diehl H., Smith G. F., Anal. Chem., 31, 1862 (1959).
100. Collins P., Diehl H., Anal. Chim. Acta, 22, 125 (1960).
101. Buchanan E. B., Crichton D., Bacon J. R., Talanta, 13, 903 (1966).

102. Jensen R. E., Pflaum R. T., Anal. Chim. Acta, 32, 235 (1965).
103. Morris R. L., Anal. Chem., 24, 1376 (1952).
104. Pflaum R. T., Smith C. J., Buchanan E. B., Jensen R. E., Anal. Chim. Acta, 31, 341 (1964).
105. Walter J. L., Freiser H., Anal. Chem., 26, 217 (1954).
106. Smith S. F., Banick W. M., Anal. Chim. Acta, 18, 269 (1958).
107. Schilt A. A., Smith G. F., Heimbuch A., Anal. Chem., 28, 809 (1956).
108. Duswalt J. M., Mellon M. G., Anal. Chem., 33, 1782 (1961).
109. Trusell F., Diehl H., Anal. Chem., 31, 1978 (1959).
110. Chernin R., Simonsen E. R., Anal. Chem., 36, 1093 (1964).
111. Banerjee D. K., Tripathi K. K., Anal. Chem., 32, 1196 (1960).
112. Hartkamp H., Naturwissen., 45, 211 (1958); Z. anal. Chem., 170, 399 (1959).
- 112a. Wehking M. W., Pflaum R. T., Tucker E. S., Anal. Chem., 28, 1950 (1966).
113. Ayres G. H., Roach M. K., Anal. Chim. Acta, 26, 332 (1962).
114. Mehlig J. P., Robertson D. M., Chemist-Analyst, 43, 32 (1954).
115. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 6, 37 (1961).
116. Cheng K. L., Talanta, 3, 147 (1959).
117. Budešinsky B., Z. anal. Chem., 188, 266 (1962).
118. Бурмантас И. И., Ясинскене Э. Н., ЖАХ, 20, 811 (1965).
119. Katsube Y., Uesugi K., Yoe J. H., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 72 (1961).
120. Langmyhr F. J., Klausen K. S., Anal. Chim. Acta, 29, 149 (1963).
121. Sangal S. P., Chim. analyt., 47, 288 (1965).
122. Langmyhr E. J., Stumpe T., Anal. Chim. Acta, 32, 535 (1965).
123. Tonosaki K., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 425 (1966).
124. Мустафин Н. С., Лусенко Н. Ф., ЖАХ, 17, 1053 (1962).
125. Lieser K. H., Schroeder H., Z. anal. Chem., 174, 174 (1960).
126. Martinet B., Chim. analyt., 44, 64 (1962).
127. Khopkar S. M., De A. K., Anal. Chim. Acta, 22, 223 (1960).
128. Shigematsu T., Tabushi M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 81, 262 (1960).
129. Kemula W., Hulanicki A., Rubel S., Przem. Chem., 34, 99 (1955).
130. Dalziel J. A., Thompson M., Analyst, 91, 98 (1966).
- 130a. Оспанов Х. Р., Макалецца Н. Е., Тембер Н. И., ЖАХ, 22, 444 (1967).
131. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 190, 66 (1962).
132. Zehner J. M., Sweet T. R., Anal. Chim. Acta, 35, 135 (1966).
133. Поляк Л. Я., Зав. лаб., 27, 388 (1961).
134. Бланк А. Б., Булгакова А. М., ЖАХ, 15, 605 (1960).
135. Dean J. A., Lady J. H., Anal. Chem., 25, 947 (1953).
136. El Khadem H., Eldin Zayan S., Anal. Chem., 34, 1382 (1962).
137. Sommer L., Chem. Listy, 52, 1485 (1958); Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 1649 (1959).
138. Басаргин Н. Н., Немыева Ж. И., ЖАХ, 20, 966 (1965).
139. Minczewski J., Stolarczyk U., Chem. Anal., 11, 531 (1966).
140. Rao G. G., Rao V. N., Talanta, 1, 169 (1958).
141. Nielsch W., Boltz G., Z. anal. Chem., 141, 247 (1954).
142. Mannelli G., Biffoli R., Anal. Chim. Acta, 11, 168 (1954).
143. Majumdar A. K., Savariar C. P., Anal. Chim. Acta, 21, 47 (1959).
144. Wilson R. F., Daniels R. C., Z. anal. Chem., 194, 190 (1963).
- 144a. Перьков И. Г., Кожарь Н. П., Мельник В. В., ЖАХ, 22, 485, 653 (1967).
145. Kapitańczyk K., Kurzawa Z., Prymiski Z., Chem. anal., 5, 413 (1960).
146. Dukes E. K., Wallace R. M., Anal. Chem., 33, 242 (1961).
147. Nielsch W., Boltz G., Z. anal. Chem., 142, 102 (1954).
148. Wolf R. H., Orhanovic M., Z. anal. Chem., 216, 405 (1956).
149. Vassiliades C., Manoussakis G., Bull. Soc. chim. France, 1960, 390.
150. Wilson A. D., Analyst, 85, 823 (1960).
151. Zaki B. M., Khalil S. S., Microchem. J., 8, 6 (1964).

## ЗОЛОТО

Золото (Au, ат. вес 196,97) образует соединения, в которых оно является одно- и трехвалентным. Соединения золота(I) подобны соответствующим соединениям серебра, меди(I) и ртути(I). Золото(I) образует прочные цианидные и гипосульфитные комплексы. Наиболее устойчивы соединения золота(III). Гидроксид  $\text{Au}(\text{OH})_3$  обладает амфотерными свойствами. Черный сульфид  $\text{Au}_2\text{S}_3$  растворяется в полисульфидах. Золото(III) образует прочные комплексы с галогенидами. При растворении золота в царской водке получают ионы  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Соединения золота легко восстанавливаются до металла.



## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

### Экстракция

Главный экстракционный метод отделения золота(III) основан на экстракции его бромидного комплекса из среды 0,5—4 н. HBr при помощи диэтилового эфира, изопропилового эфира, этилацетата, гексона и других растворителей [1, 2]. Золото можно также экстрагировать этими же растворителями в виде хлоридного комплекса из среды 3—6 н. HCl. Таким способом можно отделить золото от металлов платиновой группы. Перед экстракцией золота железо(III) маскируют фосфорной кислотой. Из фазы органического растворителя золото можно реакстригировать водой.

В присутствии полиэтиленгликоля бромидный [3] или хлоридный [4] комплексы золота(III) экстрагируют метилхлоридом. Бусев и Бабенко [5] отделяли золото от теллура экстракцией дихлорэтаном хлоридного комплекса золота, ассоциированного с диантипирилпропилметаном.

Золото отделяют также в виде дитизоната [6] и ацетилацетоната [7], после чего его определяют фотометрически при использовании других реагентов.

### Осаждение

Золото часто отделяют осаждением после восстановления его в элементное состояние [8, 9]. В качестве носителя используют теллур. Осадок растворяют в нескольких каплях царской водки. Для восстановления используют цинк, магний, гидразин. Эти восстановители выделяют также платину, палладий, ртуть и серебро. При помощи гидрохинона или щавелевой кислоты можно выделить золото в присутствии палладия и платины.

Мицуике [10] при определении следов золота в меди смешивает аммиачный раствор металла со ртутью. При этом золото восстанавливается и задерживается в слое ртути. Затем ртуть удаляют испарением в струе азота.

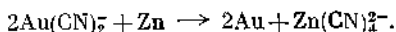
Следы золота выделяют также вместе с 2-меркаптобензимидазолом [11], 2-меркаптобензтиазолом [12], а также сероводородом в присутствии свинца в качестве носителя. Под действием аммиака золото выделяют и в виде гидроксидов, используя лантан в качестве носителя [37].

### Ионный обмен и другие методы

Следы золота отделяют от большинства металлов (в частности, от больших количеств меди) на сильно основных анионитах в виде анионного хлоридного комплекса [13—15]. Через колонку пропускают раствор в разбавленной соляной кислоте. Золото не вымывается, поэтому его определяют в золе после озоления анионита.

Брукс [15] выделял золото из морской воды (9 мг/л Au), пропуская через маленькую колонку с амберлитом IRA-400 250 л воды, подкисленной соляной кислотой до концентрации HCl 1 г-экв/л.

Шашкин [16] выделял коллоидное золото из цианидных растворов на древесном угле после реакции с металлическим цинком в среде с pH 1—2:



Выделение золота пробирно-купеляционными методами из руд и концентратов вместе с металлами платиновой группы описано в разделе «Методы выделения и разделения платиновых металлов». Фей и Инман [17] предложили пробирный метод выделения золота с использованием олова в качестве коллектора. После растворения плава золото отделяют экстракцией эфиром его хлоридного комплекса.

От металлов платиновой группы золото отделяют путем осаждения нитритом натрия. Прибавленный к нагретому не слишком кислому хлоридному раствору нитрит натрия восстанавливает золото до элементарного состояния, а с металлами платиновой группы образует растворимые комплексы.

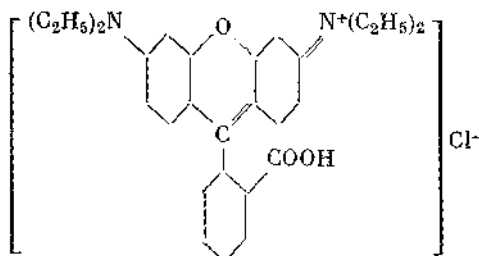
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Известно много методов определения золота. Далее будут подробнее рассмотрены чувствительный и селективный метод с применением роданина В и простой селективный бромидный метод, удобный для определения более высокого содержания золота. Кроме этих методов, заслуживают внимания метод с использованием метилового фиолетового и роданиновый метод.

Критический обзор фотометрических методов определения золота сделал в своих работах Биминг [18, 19].

#### Метод с применением роданина В

Родамин В, основной краситель (см. стр. 51), образует в солянокислой среде



с хлоридным комплексом золота  $[\text{AuCl}_4]^-$  фиолетовый ассоциат, который экстрагируется изопропиловым эфиром [20, 22] или бензолом [21]. Окрашенный экстракт, в который не переходит свободный реагент, используют для определения золота по чувствительному и очень селективному методу, предложенному Мак-Налти и Вулардом [20].

Молярный коэффициент погашения бензольного раствора комплекса равен  $9,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,49) при  $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ нм}$ .

Экстракция комплекса золота(III) зависит от концентрации соляной кислоты и хлоридов в растворе, поэтому в анализируемых и стандартных растворах следует поддерживать эти концентрации постоянными. Оптимальной концентрацией соляной кислоты является 0,5 г-экв/л.

Определению золота при помощи роданина В мешает сурьма(V), таллий(III), железо(III), галлий и ртуть(II). Осаждением следов золота с теллуром в качестве носителя золото отделяют от этих металлов, и метод определения становится специфическим. Сурьму и таллий можно отделить от золота путем предварительного осаждения с  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  в качестве носителя. Железо(III) маскируют фторидом натрия.

Бензольные экстракты бывают мутными и сделать их прозрачными очень трудно, поэтому для экстракции золота рекомендуют применять изопропиловый эфир. Эфирные экстракты устойчивы более 30 мин.

#### Реагенты и растворы

1. Родамин В, 0,04%-ный раствор в 1 н. соляной кислоте.
2. Стандартный раствор золота, 1 мг/мл Au. В 4 мл царской водки (3 мл конц.  $\text{HCl}$  + 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$ ) растворяют 0,1000 г золота соответствующей чистоты. Полученный раствор выпаривают почти досуха, к остатку прибавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты, упаривают до полови-

ны объема и разбавляют водой в мерной колбе до объема 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Раствор теллура, 1 мг/мл Те. Растворяют 0,10 г теллура в 2 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют раствор водой до объема 100 мл.

4. Гидразинсульфат, кристаллический.

5. Изопропиловый эфир.

### Методика определения

Отделение золота с носителем — теллуrom. К анализируемому раствору (10—20 мл) прибавляют 1 мг теллура (в виде раствора в разбавленной соляной кислоте) и приливают соляную кислоту в таком количестве, чтобы ее концентрация повысилась до 1—2 г-экв/л. Раствор нагревают почти до кипения и вносят в него небольшими порциями (по 0,2 г) гидразинсульфат. При появлении помутнения нагревают, чтобы осадок коагулировал. Затем осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в нескольких каплях концентрированной соляной кислоты, добавив 1—2 капли конц.  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор выпаривают почти досуха и растворяют в воде.

Определение золота. К анализируемому раствору, содержащему не более 80 мкг золота, приливают соляную кислоту (1 : 1) до концентрации 1 г-экв/л, доливают раствор водой до объема примерно 15 мл, приливают 5 мл раствора роданина В и экстрагируют золото двумя порциями изопропилового эфира (в течение 30 сек). Экстракты помещают в мерную колбочку емкостью 50 мл (или меньше, соответственно количеству золота), разбавляют растворителем до метки и измеряют поглощение при 555 нм, (желтый фильтр), используя воду как раствор сравнения.

### Бромидный метод

Экстракционное отделение золота(III) в виде бромидного комплекса  $[\text{AuBr}_4]^-$  можно сочетать с его фотометрическим определением [1, 23, 24].

Бромидный комплекс золота окрашен в желто-оранжевый цвет с максимумом поглощения при  $\lambda = 380$  нм. При такой длине волны молярный коэффициент погашения раствора комплекса в изопропиловом эфире равен  $4,8 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,024). Этот метод селективен, несложен, но недостаточно чувствителен, поэтому его используют для определения сравнительно больших количеств золота.

Вместо бромистоводородной кислоты можно применять бромид калия и серную кислоту [23]. Кроме изопропилового эфира, подходящим растворителем является этилацетат.

В анализируемом растворе не должны присутствовать большие количества хлоридов и соляной кислоты, так как они снижают интенсивность окрашивания вследствие образования наряду с комплексом  $[\text{AuBr}_4]^-$  слабо окрашенного смешанного хлориднобромидного комплекса.

Железо(III) мешает определению золота тем, что образует красный комплекс  $[\text{FeBr}_4]^-$ . Железо с успехом маскируют фосфатами или фторидами. Определению золота также мешают большие количества меди, никеля и хрома(III). Из металлов платиновой группы мешает только осмий.

Для фотометрического определения золота используют также хлороформный экстракт ионной пары  $[\text{AuBr}_4]^-$  с окисью триоктилфосфина [25] или дихлорэтановый экстракт ионной пары бромидного комплекса золота с диантипирилпропилметаном [26].

Насури и сотр. [26а] экстрагируют хлороформом и фотометрируют ионные пары, образуемые  $[\text{AuBr}_4]^-$  с ферроином (катионный комплекс железа(II) с 1,10-фенантролином).

### Реагенты и растворы

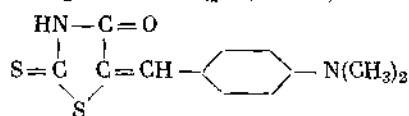
1. Бромистоводородная кислота, концентрированная (40%-ная, ~5 н.).
2. Стандартный раствор золота, 1 мг/мл Au. О способе приготовления см. стр. 177.
3. Изопропиловый эфир.

### Методика определения

К 20—25 мл анализируемого раствора (сульфатного или хлоридного), содержащего не более 1,5 мг золота, добавляют 20 мл концентрированной бромистоводородной кислоты, 1 мл концентрированной фосфорной кислоты и экстрагируют комплекс золота(III) двумя порциями изопропилового эфира. Объединенные экстракты промывают 2,5 н. бромистоводородной кислотой. Доводят объем раствора, помещенного в мерную колбу до метки (емкость колбы должна соответствовать количеству золота) и измеряют поглощение раствора при 380 нм (фиолетовый фильтр), используя растворитель в качестве раствора сравнения.

### Другие методы определения золота

Для определения золота часто используется метод с применением *n*-диметиламинобензильденроданина (роданина)



или его диэтилового производного [8, 12, 27, 28]. Реагент образует с ионами золота в слабо кислой среде (например, 0,1 н. HCl) розово-фиолетовый комплекс, который либо остается в виде устойчивой дисперсии в водной фазе, либо экстрагируется смесью хлороформа с бензолом (3 : 1) или изоамилацетатом. Этот метод примерно в три раза менее чувствителен, чем метод с применением роданина В. При помощи роданина определяют золото в биологическом материале [8, 29], меди [10, 13, 14], сплавах серебра [30], минералах [6].

Золото принадлежит к металлам, образующим окрашенные комплексы с дитизоном (см. стр. 37), растворимые в хлороформе и четыреххлористом углероде. Из кислого раствора в слой хлороформа экстрагируется желто-коричневый дитизонат, используемый для фотометрического определения следов золота [31—35]. Этот метод чувствителен, но не отличается точностью. На воспроизводимость результатов влияют небольшие изменения в условиях методики определения. При помощи дитизонового метода определяют следы золота в висмуте [36] и серебре [37].

Так же как с роданином В, золото определяют при помощи метилового фиолетового (стр. 54). Ассоциат метилового фиолетового с  $[\text{AuCl}_4]^-$  экстрагируется из водного раствора при pH 1 трихлорэтиленом [24, 38]. Молярный коэффициент погашения равен  $11,5 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 600$  нм. Разработан метод с применением бриллиантового зеленого, который также является основным красителем [39].

В других экстракционно-фотометрических методах используют внутри-комплексные соединения золота с фенил-1-пиридилкетоксимом [40], пиридин-2-альдоксимом [41], ассоциат  $[\text{AuCl}_4]^-$  с ионом тетрафениларсония [42], ассоциат сахарината золота(III) с полиэтиленгликолем [43].

Ряд методов основывается на окислительном действии золота(III) на соответствующие органические соединения, обуславливающим появление

окрашивания. Сюда относятся методы с использованием *о*-толидина [44], *N,N'*-тетраметил-*о*-толидина (тетрона) [45], хлорпромазина [46], варнампного синего [47].

Кроме того, золото можно определять, используя его цветные реакции с бромидом олова [2], азидом [48], гидразидом муравьиной кислоты [49], реактивом Вуда (сложное производное пирона) [50].

## ЛИТЕРАТУРА

1. McBryde W. H., Yoe J. H., Anal. Chem., 20, 1094 (1948).
2. Pantani F., Piccardi G., Anal. Chim. Acta, 22, 231 (1960).
3. Ziegler M., Matschke H. D., Z. anal. Chem., 184, 166 (1961).
4. Ziegler M., Z. anal. Chem., 182, 166 (1961).
5. Бучев А. И., Бабенко Н. Л., ЖАХ, 19, 926 (1964).
6. Thilliez G., Hung. Chim. Acta, 32, 315 (1962).
7. Wódkiewicz L., Jaskólska H., Chem. anal., 6, 1071 (1961).
8. Sandell E. B., Anal. Chem., 20, 253 (1948).
9. Воскресенская Н. Т., Зверева Н. Ф., Ривкина Л. Л., ЖАХ, 20, 1288 (1965).
10. Mizuike A., Talanta, 9, 948 (1962).
11. Weiss H. V., Lai M. G., Anal. Chim. Acta, 28, 242 (1963).
12. Ujihira Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 84, 642 (1963).
13. Hirano S., Mizuike A., Iida Y., Japan Analyst, 9, 423 (1960).
14. Mizuike A., Iida Y., Yamada K., Hirano S., Anal. Chim. Acta, 32, 428 (1965).
15. Brooks R. P., Analyst, 85, 745 (1960).
16. Шапкин М. А., Зав. лаб., 27, 145 (1961).
17. Faye G. H., Inman W. R., Anal. Chem., 33, 1914 (1961).
18. Beamish F. E., Anal. Chem., 33, 1059 (1961).
19. Beamish F. E., Talanta, 12, 789 (1965).
20. MacNulty B. J., Woolard L. D., Anal. Chim. Acta, 13, 454 (1955).
21. Onishi H., Mikrochim. Acta, 1959, 9.
22. Pomowski T., Trokiewicz J., Chem. anal., 10, 1211 (1965).
23. Patrovsky V., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1705 (1962).
24. Chow A., Beamish F. E., Talanta, 10, 883 (1963).
25. Holbrook W. B., Rein J. E., Anal. Chem., 36, 2451 (1964).
26. Бучев А. И., Бабенко Н. Л., Чепик М. Н., ЖАХ, 19, 1057 (1964).
- 26a. Nasouri F. G., Shahine S. A., Magee R. L., Anal. Chim. Acta, 36, 346 (1966).
27. Cave G. C., Hume D. N., Anal. Chem., 24, 1503 (1952).
28. Cotton T. M., Woolf A. A., Anal. Chim. Acta, 22, 192 (1960).
29. Natelson S., Zuckermann J. L., Anal. Chem., 23, 653 (1951).
30. Chwastowska J., Skorko-Trybula Z., Chem. anal., 9, 123 (1964).
31. Young R. S., Analyst, 76, 49 (1951).
32. Erdey L., Rady G., Z. anal. Chem., 135, 1 (1952).
33. Горюшина В. Г., Гайлис Е. Я., Зав. лаб., 19, 785 (1953).
34. Tittle A. W., Analyst, 87, 349 (1962).
35. Beardsley D. A., Briscoe G. B., Ruzicka J., Williams M., Talanta, 13, 328 (1966).
36. Силакова С. И., Цветкова Л. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 191 (1960).
37. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 9, 87 (1964).
38. Ducret L., Maurel H., Anal. Chim. Acta, 21, 74 (1959).
39. Stanton R. E., McDonald A. J., Analyst, 89, 767 (1964).
40. Sen B., Anal. Chim. Acta, 21, 35 (1959).
41. Gagliardi E., Presinger P., Mikrochim. Acta, 1965, 791.
42. Murphy J. W., Affsprung H. E., Anal. Chem., 33, 1658 (1961).
43. Ziegler M., Z. anal. Chem., 188, 335 (1962).
44. Schreiner H., Brantner H., Hecht F., Mikrochemie, 36/37, 1056 (1951).
45. Dacic C., Jordanov N., Talanta, 11, 501 (1964).
46. Lee C. T., Anal. Chim. Acta, 26, 478 (1962).
47. Мустафин И. С., Фрумкина Н. С., Аграновская Л. А., ЖАХ, 18, 1054 (1963).
48. Clem R. G., Huffman E. H., Anal. Chem., 37, 1155 (1965).
49. Nashmi M. H., Rashid A., Umar M., Azam F., Anal. Chem., 38, 439 (1966).
50. Wilson R. F., Lester G. W., Z. anal. Chem., 193, 260 (1963).

## ИНДИЙ

Индий (In, ат. вес 114,82) по химическим свойствам похож на галлий и кадмий. Встречается исключительно в трехвалентном состоянии. Гид-

роокись  $\text{In}(\text{OH})_3$  осаждается при  $\text{pH}$  3—4. Свежеосажденная гидроокись растворяется в довольно концентрированном растворе едких щелочей ( $\text{pH}$  около 14) и обладает слабыми амфотерными свойствами. Из раствора при  $\text{pH}$  2—3 осаждается желтый  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Индий образует комплексы с галогенидами, оксалатами, тартратами и комплексом III.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ

### Экстракция

Среди методов отделения небольших количеств индия перед его определением наиболее важными являются экстракционные методы, особенно экстракция иодидных и бромидных комплексов индия.

Иодидный комплекс индия [1—3] экстрагируют диэтиловым эфиром из среды 0,5—2,5 н. (6—30%-ной) иодистоводородной кислоты с выходом выше 99%. В этих условиях галлий не экстрагируется. (При экстракции из 6 н. раствора соляной кислоты наблюдается обратное.) Вместо иодистоводородной кислоты можно применять 1—3 н. серную кислоту, в которой растворено 15—20% иодида калия. На экстракцию индия из иодидной среды не влияет присутствие хлоридов, бромидов, цианидов, фторидов, фосфатов и цитратов. В условиях экстракции индия экстрагируются также таллий, кадмий и олово, а частично висмут, цинк, ртуть и сурьма. Алюминий и железо(III), как и галлий, не экстрагируются. В качестве растворителя предлагается использовать и циклогексанон [3].

Бромидный комплекс индия [4—6] экстрагируют с хорошим выходом диэтиловым эфиром из среды 4,5—5,5 н. (~40%  $\text{HBr}$ ) бромистоводородной кислоты. При экстракции изопропиловым эфиром следует работать при более высокой (примерно 6 н.) концентрации  $\text{HBr}$  [6]. Отделение индия из бромидного раствора менее селективно, чем из иодидного раствора. Вместе с индием в экстракт переходят  $\text{Ga}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Sb(V)}$ ,  $\text{Au(III)}$ ,  $\text{Tl(III)}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mo}$ . При экстракции изопропиловым эфиром можно отделить индий от цинка [5]; из эфирного раствора индий извлекают водой.

Если экстракцию проводят из щелочного раствора с  $\text{pH}$  9, содержащего умеренные количества цианидов и цитратов, используя растворенный в хлороформе дитизон [2, 7—9], индий переходит в хлороформный слой, а кроме индия при этом экстрагируются только  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Tl}$ . Висмут можно предварительно отделить дитизоном при  $\text{pH}$  3—4. Раствором дитизона в четыреххлористом углероде [10] экстрагируют индий из водного раствора при  $\text{pH}$  5,6 и этим способом отделяют индий от таллия.

В других методах экстракционного отделения индия используют его комплекс с 8-оксихинолином [11, 12], ацетилацетоном [13] и диэтилдитиокарбаматом [14, 15]. Присутствие оксалатов препятствует экстракции галлия, если индий экстрагируют диэтилдитиокарбаматом при  $\text{pH}$  3—5 [15].

### Ионный обмен

Клемент и Сандман [16] разделяют индий, галлий и германий на катионите дауэкс-50. Из раствора хлоридов на колонке задерживаются только индий и галлий, а германий переходит в элюат. Индий вымывают 0,4 н. соляной кислотой, а галлий — 1,3 н. соляной кислотой.

В растворе, содержащем карбонат аммония, индий образует анионный карбонатный комплекс, а цинк и кадмий — катионные аммиачные комплексы, поэтому эти металлы можно разделять на катионитах или анионитах [17].

Из 5 н. раствора соляной кислоты анионит сорбирует индий и олово(IV), а в элюат переходят алюминий, марганец, медь и мышьяк. Индий вымывают с колонки 0,1 н. соляной кислотой [18]. От галлия и алюминия индий можно отделить на анионитах из смеси 1 н. соляной кислоты с 2-метоксип-этанолом или из смеси 1 н. соляной кислоты с уксусом [19].

### Осаждение

В 0,1 н. растворе соляной кислоты индий осаждают в виде сульфида и, таким образом, отделяют его от металлов III и IV аналитических групп, используя олово(IV) в качестве носителя [20].

От металлов, образующих растворимые аммиачные комплексы (Ag, Cu, Ni, Co, Zn, Cd), индий можно отделить путем осаждения аммиаком в виде  $\text{In}(\text{OH})_3$ . В качестве носителя пригодны лантан [10], железо(III) или алюминий.

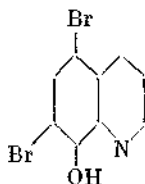
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ

Для фотометрического определения индия используют окрашенные комплексы его с органическими реагентами, содержащими хромофорные группы или поглощающими в близкой ультрафиолетовой области. Все методы определения индия отличаются низкой селективностью, поэтому большое значение имеет отделение этого элемента. Далее будут описаны два метода определения индия: экстракционно-фотометрический с применением бромоксинолина (или 8-оксинолина) и значительно более чувствительный метод, где используется растворимый в воде окрашенный комплекс индия с 4-(2-пиривидилазо)резорцином.

Бабко и Кипш [21] провели сравнительное спектрофотометрическое исследование шестнадцати наиболее важных реагентов, используемых для фотометрического определения индия.

### Бромоксиновый метод

8-Оксинолин (оксин) [2, 7, 11, 12] и 5,7-дибром-8-оксинолин (бром-оксин) [22, 23] (см. стр. 54)



образуют с ионами индия в слабо кислой среде (рН 3,5—4,0) желтые комплексы, растворимые в хлороформе. Эта реакция и используется для фотометрического определения индия.

Максимум поглощения раствора бромоксината индия в хлороформе наблюдается при 415 нм, молярный коэффициент погашения при этом равен  $88 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,08). Молярный коэффициент погашения оксинолината индия при 395 нм равен  $6,7 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,06). Максимумы поглощения комплексов индия с обоими реагентами довольно широки, что облегчает выбор соответствующего фильтра при измерении поглощения на фотометре.

Для установления необходимой кислотности водного раствора перед началом экстракции обычно добавляют фталатный буферный раствор. В этом, однако, нет необходимости, если рН раствора устанавливают при помощи потенциометра.

Методы определения индия с применением бромоксихинолина, а также и оксисинолина характеризуются низкой селективностью. В соответствующих для индия условиях при pH 3,5 реагируют также Al, Ga, Th(III), Sn(II), Bi, Fe(III), V(V), Mo(VI), Cu, Ni. Не слишком большие количества свинца, цинка и таллия не мешают определению. Вообще же необходимо предварительно отделять индий, чаще всего при помощи экстракции в виде дитизоната [7, 23] или иодидного комплекса [2].

Банковский и сотр. [24] определяют индий фотометрически при помощи тинооксина (экстракция толуолом).

Используя бромоксихинолин или оксисинолин, индий определяют в минералах [2, 23], сульфиде кадмия [25], окиси германия [7], олове [40].

#### Реагенты и растворы

1. 5,7-Дибром-8-оксисинолин (бромоксин), 0,1%-ный раствор в хлороформе.

2. Стандартный раствор индия, 1 мг/мл In. В 5 мл соляной кислоты (1 : 1) растворяют 0,1000 г металлического индия и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора 0,01 н. соляной кислотой.

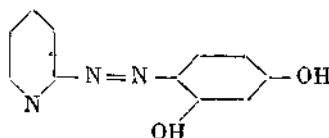
3. Фталатный буферный раствор, pH 3,5. Растворяют в воде 1 г бифталата калия и доводят pH раствора до 3,5 (по потенциометру).

#### Методика определения

К кислому (pH 1—3) анализируемому раствору, содержащему не более 250 мкг индия, добавляют 1 мл раствора бромоксихинолина в хлороформе, размешивают, прикапывают по каплям 0,1%-ный раствор метилового оранжевого и аммиак до переходящего оттенка индикатора. Доливают водой до объема примерно 25 мл, добавляют 5 мл буферного фталатного раствора и переносят раствор в делительную воронку. Экстрагируют индий двумя порциями раствора бромоксихинолина в хлороформе, встряхивая его каждый раз в течение 1 мин. Если объединенные экстракты не прозрачны, фильтруют их через сухой бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 50 мл или меньше (сообразно количеству индия), доливают до метки раствором бромоксихинолина в хлороформе и измеряют поглощение при 415 нм (синифиолетовый фильтр), применяя в качестве раствора сравнения раствор бромоксихинолина.

#### Метод с применением пиридилазорезорцина

4-(2-Пиридилазо)резорцин (см. стр. 44)

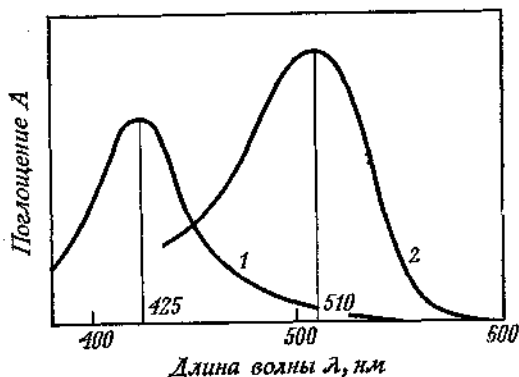


взаимодействует с индием с образованием двух растворимых в воде комплексов [26—29]. При pH ~ 3 образуется комплекс с соотношением компонентов (индий : пиридилазорезорцин) 1 : 1, а при pH ~ 6 — с соотношением компонентов 1 : 2. В области промежуточных значений pH образуются одновременно оба комплекса. В среде с pH 6—8 существует только комплекс с соотношением компонентов 1 : 2 и поглощение раствора остается постоянным. В области значений pH от 2 до 10 желтая окраска самого реагента не изменяется.



На рис. 36 представлена кривая поглощения реагента ( $\lambda_{\text{макс}} = 425 \text{ нм}$ ) и его розового комплекса с индием ( $1 : 2$ ) ( $\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ нм}$ ). Молярный коэффициент погашения этого комплекса равен  $4,3 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,37). Комплекс  $1 : 1$ , образующийся при  $\text{pH} \sim 3$ , имеет максимум поглощения также при  $510 \text{ нм}$ , но его окрашивание значительно слабее. Коэффициент молярного погашения равен  $1,8 \cdot 10^4$ .

Метод определения индия с помощью пиридилазорезорцина при  $\text{pH} 6$  отличается чувствительностью с низкой селективностью. При  $\text{pH} 3$  селективность метода возрастает, но одновременно снижается чувствительность



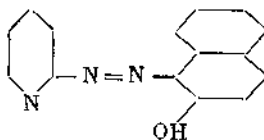
Р и с. 36. Кривые поглощения водных растворов ( $\text{pH} 6$ ).

1 — 4-(2-пиридилазо)резорцин; 2 — комплекс с индием.

метода [28, 29]. В среде с  $\text{pH} 6$  индий отделяется от  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Mn}$ . При определении  $10 \text{ мкг}$  индия в среде с  $\text{pH} 3$  максимально допустимы следующие количества этих металлов:  $20 \text{ мкг}$   $\text{Zn}$ ,  $40 \text{ мкг}$   $\text{Pb}$  и  $\text{Cr}$ ,  $300 \text{ мкг}$   $\text{Al}$  и  $\text{Sn(IV)}$ ,  $1000 \text{ мкг}$   $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Mn}$ . Кроме того, определению индия мешают  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Bi}$ , фториды, оксалаты, комплексон III. Олово(II) и другие сильные восстановители восстанавливают реагент и этим его обесцвечивают.

Киш и Орловский [28] определяют индий в концентратах, содержащих в среднем  $0,1\%$  индия, следующим образом. Навеску образца ( $0,1$ — $1 \text{ г}$ ) разлагают смесью соляной и азотной кислот, отгоняют олово в виде  $\text{SnBr}_4$ , а свинец удаляют в виде  $\text{PbSO}_4$ . Вводя избыток аммиака, двукратно осаждают гидроокиси металлов, которые, подобно индию, образуют труднорастворимые гидроокиси. Растворяют гидроокиси в соляной кислоте и, добавив раствор иодида калия, выделяют индий в виде иодидного комплекса путем экстракции эфиром. Индий переводят в водный раствор и определяют фотометрически при помощи пиридилазорезорцина.

Для фотометрического определения индия используют и другое известное пиридиновое азосоединение — 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [27, 28а, 30—32].



Однако метод с применением этого соединения так же мало селективен, как и метод с применением пиридилазорезорцина. Молярный коэффициент погашения равен  $1,9 \cdot 10^4$ . Пиридилазонафтол применяют в виде раствора в метиловом спирте. Комплекс индия с этим реагентом экстрагируется хлороформом из водного раствора при  $\text{pH}$  около 6.

Гусев и Николаева [32] предлагают применять в качестве реагента для определения индия следующие производные пиридилазорезорцина: 5-(2-пиридилазо)-2-моноэтиламин-*p*-крезол, 5-(2-пиридилазо)-4-этокс-2-моноэтиламин-1-метилбензол и бромпроизводные 5-(2-пиридилазо)-2-моноэтиламин-*p*-крезола.

#### Реагенты и растворы

1. 4-(2-Пиридилазо)резорцин, моноватриевая соль, 0,01%-ный раствор. Растворяют 10 мг реагента в 100 мл воды.
2. Стандартный раствор индия. О способе приготовления см. стр. 183.
3. Ацетат аммония, 40%-ный раствор.

#### Методика определения

К слабо кислому анализируемому раствору, содержащему не более 70 мкг индия, добавляют 5 мл раствора пиридилазорезорцина и 10 мл раствора ацетата аммония. Доливают раствор водой до объема 40 мл и доводят аммиаком pH раствора до 6,0—6,2 (по потенциометру). Полученный раствор помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, доливают водой до метки, перемешивают и измеряют поглощение окрашенного раствора при 510 нм (зеленый фильтр), используя в качестве раствора сравнения раствор холодного опыта.

#### Другие методы определения индия

Дитизон чаще используют для отделения индия, чем для его определения. Дитизоновый метод определения индия [6, 8, 33, 34] отличается высокой чувствительностью, но не очень точен. Индий можно экстрагировать раствором дитизона в четыреххлористом углероде [8] при pH 5—6 или раствором дитизона в хлороформе при pH примерно 9. Максимум поглощения розового дитизоната индия в четыреххлористом углероде или в хлороформе находится при ~510 нм. Растворы в четыреххлористом углероде устойчивы во времени. При pH 5—6 таллий не экстрагируется, а висмут и свинец можно маскировать гипосульфитом. Для определения индия используют также дифенилкарбазон [35] — родственный дитизону реагент.

Столярчик и Минчевский [9, 36] применяют для определения индия цветную реакцию с фенилфлуороном: эта реакция положена в основу чувствительного метода определения индия. Проводят ее при pH 5,5 в присутствии желатинны как защитного коллоида. Для комплекса  $\lambda_{\text{макс}} = 540$  нм, а для фенилфлуорона  $\lambda_{\text{макс}} = 495$  нм. Назаренко и Равицкая [37, 38] исследовали шестнадцать производных триоксифлуорона в качестве реагентов на индий. Для определения индия эти авторы рекомендуют салицилфлуорон,  $\beta$ -оксинафтилфлуорон и дисульфофенилфлуорон.

К лучшим реагентам на индий Бабко и Киш [21] относят ксиленоловый оражженный (молярный коэффициент погашения  $2,6 \cdot 10^4$ ) [39, 40], метилтимоловый синий и эриохромцианин. Кроме этих реагентов, для определения индия применяют некоторые трифенилметановые красители — пирокатехиновый фиолетовый ( $\epsilon = 3,6 \cdot 10^4$ ) [41, 44] и хромазуrol S (альберон) [45]. Для методов с применением реагентов этой группы характерно довольно большое различие между максимумом поглощения реагента и его комплекса с индием ( $\Delta\lambda = 110—180$  нм). Малат и Зелинка [44] исследовали влияние желатинны на цветную реакцию индия с пирокатехиновым фиолетовым.

Достаточной чувствительностью обладают методы определения индия с применением азокрасителей: стильбазо [46], сульфоназо и его производных [47], арсеназо I [48], торона [49].

Фотометрируют также окрашенные комплексы индия с морином [50], кверцетином [51] и галленом [52].

Бромидный комплекс индия  $[InBr_4]$  образует экстрагируемые бензолом ассоциаты с основными ксантоновыми красителями, родамином В [53, 54], родамином 3В [55] и родамином 6Ж [56, 57], что используется для фотометрического определения индия.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Irving H. M., Rossotti F. J., *Analyst*, **77**, 801 (1952).
2. Irving H. M., Smit J. A., Salmon L., *Analyst*, **82**, 549 (1957).
3. Hartkamp H., Specker H., *Talanta*, **2**, 67 (1959).
4. Hudgens J. E., Nelson L. C., *Anal. Chem.*, **24**, 1472 (1952).
5. Kosta L., Hoste J., *Mikrochim. Acta*, **1956**, 790.
6. Collins T. A., Kannelmeyer J. H., *Anal. Chem.*, **33**, 245 (1961).
7. Luke C. L., Campbell M. E., *Anal. Chem.*, **28**, 1340 (1956).
8. Athavale V. T., Ramahandran T. P., Tillu M. M., Vaidya G. M., *Anal. Chim. Acta*, **22**, 56 (1960).
9. Stolarczyk U., *Chem. anal.*, **9**, 161 (1964).
10. Marczenko Z., Kasiura K., *Chem. anal.*, **10**, 449 (1965).
11. Schweitzer G. K., Coe G. R., *Anal. Chim. Acta*, **24**, 311 (1961).
12. Золотов Ю. А., Ламбрек В. Г., *ЖАХ*, **20**, 1153 (1965).
13. Steinbach J. F., Freiser H., *Anal. Chem.*, **26**, 375 (1954).
14. Patrovsky V., *Chem. Listy*, **48**, 1047 (1954).
15. Бусев А. И., Жолондковская Т. Н., Кузнецова Э. М., *ЖАХ*, **15**, 49 (1960).
16. Klement R., Sandmann H., *Z. anal. Chem.*, **145**, 325 (1955).
17. Алмажарин И. П., Цицеевич Е. П., Бурака В. П., *Зав. лаб.*, **25**, 1287 (1959).
18. Jentsch D., Frotcher I., Schwerdtfeger G., Sarfert G., *Z. anal. Chem.*, **144**, 8 (1955).
19. Korkisch J., Hazan I., *Anal. Chem.*, **36**, 2309 (1964).
20. Руднев Н. А., Джумаев Р. М., *ЖАХ*, **19**, 443 (1964).
21. Бабко А. К., Куш П. П., *ЖАХ*, **17**, 693 (1962).
22. Johnson J. E., Lavine M. C., Rosenberg A. J., *Anal. Chem.*, **30**, 2055 (1958).
23. Minczewski J., Stolarczyk U., Marczenko Z., *Chem. anal.*, **6**, 51 (1961).
24. Банковский Ю. А., Цируле Я. А., Иевиньш А. Ф., *ЖАХ*, **16**, 562 (1961).
25. Кулик О. П., Мизецкая И. Б., *Зав. лаб.*, **31**, 150 (1965).
26. Hagiwara K., Muraki I., *Japan Analyst*, **10**, 1022 (1961).
27. Бусев А. И., Иванов В. М., *Изв. высш. учебн. завед., химия и хим. технол.*, **5**, 202 (1962).
28. Куш П. П., Орловский С. Т., *ЖАХ*, **17**, 1057 (1962).
- 28а. Бусев А. И., Иванов В. М., Хлыбова Н. С., *ЖАХ*, **22**, 547 (1967).
29. Hniličková M., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 1424 (1964).
30. Shibata S., *Anal. Chim. Acta*, **23**, 367, 434 (1960).
31. Cheng K. L., Goydsh B. L., *Anal. Chim. Acta*, **34**, 154 (1966).
- 31а. Золотов Ю. А., Серякова И. В., Воробьева Г. А., *Talanta*, **14**, 737 (1967).
32. Бусев С. И., Николаева Э. М., *ЖАХ*, **21**, 166, 281, 1183 (1963).
33. May I., Hoffmann J. I., *J. Wash. Acad. Sci.*, **38**, 329 (1948); *C. A.*, **43**, 1679 (1949).
34. Клейнер К. Е., Маркова Л. В., *ЖАХ*, **8**, 279 (1953).
35. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Равицкая Р. В., *ЖАХ*, **13**, 445 (1958).
36. Stolarczyk U., Minczewski J., *Chem. anal.*, **9**, 151 (1964).
37. Назаренко В. А., Равицкая Р. В., *Укр. хим. ж.*, **30**, 625 (1964).
38. Назаренко В. А., Равицкая Р. В., *Зав. лаб.*, **31**, 1301 (1965).
39. Орловский С. Т., Куш П. П., *Укр. хим. ж.*, **29**, 209 (1963).
40. Ishiwatari N., Nagai H., Toita Y., *Japan Analyst*, **12**, 603 (1963).
41. Орловский С. Т., Куш П. П., *Изв. высш. учебн. завед., химия и хим. технол.*, **5**, 892 (1962).
42. Starošík R., Terpilowski J., *Chem. anal.*, **7**, 803 (1962).
43. Malat M., Hrachovcova M., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 1503 (1964).
44. Malat M., Zelinka J., *Mikrochim. Acta*, **1966**, 228.
45. Starošík R., Ladogórski P., *Chem. anal.*, **9**, 97 (1964).
46. Ямпольский М. З., *Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР*, **8**, 141 (1958); **11**, 26 (1960).
47. Шкробот Э. П., *ЖАХ*, **17**, 311 (1962).
48. Matsumae T., *Japan Analyst*, **8**, 167 (1959).
49. Mottola H. A., *Talanta*, **11**, 745 (1964).
50. Бусев А. И., Шкробот Э. П., *Вестн. МГУ*, **1959**, № 4, 199.
51. Алмажарин И. П., Головина А. П., Торгов В. Г., *Зав. лаб.*, **26**, 709 (1960).
52. Орловский С. Т., Куш П. П., *Укр. хим. ж.*, **27**, 687 (1961).
53. Полуэктов Н. С., Комоненко Л. И., Лауэр Р. С., *ЖАХ*, **13**, 396 (1958).
54. Jankovsky J., *Natn. Listy*, **21**, 274 (1966).
55. Влюж И. А., Душина Т. К., *Зав. лаб.*, **25**, 137 (1959).
56. Влюж И. А., Соловьян И. Т., Шебалкова Г. Н., *Зав. лаб.*, **27**, 950 (1961).
57. Левин И. С., Назаренко Т. Г., *Зав. лаб.*, **28**, 1313 (1962).

## ИОД

Иод (I, ат. вес 126,90) — твердый неметалл, который легко возгоняется и довольно летуч даже при комнатной температуре. Иод хорошо растворяется в растворах иодистого калия (с образованием комплекса  $I_3^-$ ) и в органических растворителях ( $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ). Иод одновалентен электроотрицателен в иодидах, пятивалентен электроположителен в иодатах и семивалентен электроположителен в периодатах. Иодиды обладают восстановительными свойствами, а иод, иодаты и периодаты — окислительными.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ИОДА И ИОДИДОВ

В элементарном состоянии иод летуч, и это его свойство положено в основу широко используемого дистилляционного метода отделения малых количеств иода [1—4]. Иод в органических соединениях сначала окисляют хромовой кислотой в растворе концентрированной серной кислоты до иодатов, после чего восстанавливают фосфорной кислотой до иода, который перегоняют в струе водяного пара в приемник, содержащий раствор щелочи [1—3].

После окисления иодидов в водном растворе до иода (например, при помощи нитрита) иод отделяют экстракцией неполярным органическим растворителем. О методике экстракции подробно говорится ниже в разделе, посвященном экстракционным методам определения иодидов.

Следы иодидов отделяют в виде иодистого серебра  $AgI$  осаждением на носитель — хлориде серебра [5, 6].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДА И ИОДИДОВ

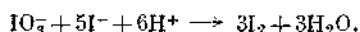
В имеющем достаточную чувствительность весьма распространенном фотометрическом методе определения иодидов используется цветная реакция иода с крахмалом. Окрашенные растворы иода в хлороформе, бензоле или других растворителях применяют в экстракционно-колориметрическом методе, обладающем низкой чувствительностью.

Для определения микроследов иода используют каталитическое действие иода на реакцию восстановления окрашенного церия(IV) мышьяком(III). Этот метод не рассматривается здесь подробно, так как обсуждение каталитических фотометрических методов не входит в задачу данной монографии.

#### Метод с применением иодкрахмального комплекса и экстракционный метод

Иодиды после окисления их до иода можно определять фотометрически в виде синего адсорбционного комплекса иода с крахмалом или использовать окрашенный раствор иода в неполярных растворителях. Для окисления иодида до иода применяют нитриты или железо(III).

Чувствительность определения иодидов возрастает в шесть раз, если сначала окислить иодиды до иодатов, после чего провести в кислой среде реакцию с добавленным иодидом калия



Для окисления иодидов в иодаты чаще всего используют бром (бромную воду) [5, 6]. Избыток брома удаляют кипячением или связывают фенолом (с образованием трибромфенола).

Перманганат калия окисляет иодиды в иодаты в щелочной среде [10]. Избыток перманганата восстанавливают нитритом натрия, а остаток нитрита восстанавливают мочевиной.

Молярный коэффициент погашения раствора иодкрахмального комплекса (промежуточный продукт — иодат) равен  $1,08 \cdot 10^5$  (удельное погло-

шение 0,85) при  $\lambda_{\text{макс}} = 590 \text{ нм}$ . На рис. 37 представлена кривая поглощения комплекса.

Присутствие в анализируемом растворе хлоридов или бромидов не мешает определению иода указанным способом.

Посредством иодкрахмального метода определяют иодиды (иод) в органических соединениях [1], растительном материале [3], природных водах [5], силикатных минералах [6], биологическом материале [7].

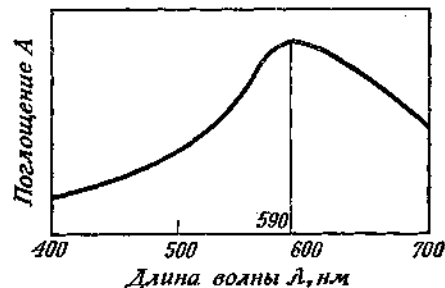


Рис. 37. Кривая поглощения водного раствора комплекса иода с крахмалом.

Ламберт [8] применял иодокрахмальный реагент для прямого определения ионов иодида.

Хербо и Сигалла [9] исследовали окисление иодидов кислородом воздуха.

В водном растворе иодида калия можно определять по поглощению ионов  $I_3^-$  в близкой ультрафиолетовой области [2].

Растворы иода в бензоле, толуоле [10], ксилоле [11], хлороформе и четыреххлористом углеводе [12] окрашены в фиолетовый цвет. При применении

первых трех растворителей получают несколько более высокие коэффициенты распределения и несколько более интенсивное окрашивание, однако хлороформ и четыреххлористый углевод имеют большую плотность, поэтому их удобнее применять.

Чувствительность экстракционных методов с применением указанных растворителей значительно ниже чувствительности иодкрахмального метода. Молярный коэффициент погашения раствора иода в хлороформе (после реакции  $I^- \rightarrow IO_3^- \rightarrow 3I_2$ ) равен примерно  $3 \cdot 10^3$ .

Экстракционно-фотометрическим методом определяют иод в теллуриде свинца [11], кремнии [13], природных водах [14, 15].

Чувствительность экстракционного метода определения иода значительно возрастает, если к экстракту в хлороформе (или четыреххлористом углеводе) прибавить спиртовой раствор иодида калия и измерять поглощение при 360 нм [16].

### Реагенты и растворы

1. Бромная вода, насыщенный раствор.
2. Крахмал, 1%-ный раствор. Смешивают 1 г крахмала с 5 мл воды, полученную смесь постепенно при перемешивании вливают в 50 мл кипящей воды, затем добавляют 50 мл глицерина, нагревают и выдерживают при слабом кипении. Полученный раствор можно хранить несколько недель.
3. Стандартный раствор иодида, 1 мг/мл I. Растворяют в воде 1,3081 г иодида калия (не содержащего иодата) и доливают раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Раствор хранят в темном месте. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.
4. Фенол, 20%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.
5. Иодид калия, 0,5%-ный раствор, свежеприготовленный.
6. Хлороформ.

### Методика определения

**Иодкрахмальный метод.** Почти нейтральный анализируемый раствор, в 30–40 мл которого содержится менее 50 мкг иода (в виде иодид-ионов), подкисляют 2 мл 1 н. серной кислоты, добавляют 3 капли бромной воды, перемешивают, дают минутную выдержку, добавляют 3 капли раствора фенола, перемешивают, через 1 мин приливают 2 мл раствора иодида

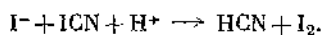
калия, 2 мл раствора крахмала, доливают раствор водой в мерной колбе до объема 50 мл и измеряют поглощение полученного синего раствора при 590 мμ (оранжевый фильтр), используя в качестве раствора сравнения раствор холостого опыта или воды.

**Экстракционный метод.** Анализируемый раствор, содержащий не более 2 мг иода (в виде иодид-ионов), подкисляют 4 мл 1 н. серной кислоты, добавляют 10 капель бромной воды, перемешивают и дают минутную выдержку. В растворе должен остаться избыток свободного брома, который удаляют, нагревая раствор. К охлажденному раствору прибавляют 1 каплю раствора фенола, а через 1 мин приливают 4 мл раствора иодида калия и экстрагируют под двумя порциями хлороформа, встряхивая каждую порцию 1 мин. Окрашенные экстракты объединяют, доливают растворителем до объема 50 мл или меньше (в соответствии с количеством иода) и измеряют поглощение раствора в хлороформе при 510 мμ (зеленый фильтр), используя хлороформ в качестве раствора сравнения.

### Другие методы определения иода и иодидов

Ионы иода можно экстрагировать в виде окрашенных ионных пар, которые ионы иода образуют с основными красителями, например метиловым фиолетовым (экстракция бензолом или толуолом) [17] или ферроином (экстракция нитробензолом) [18]. В других методах экстрагируют ионные пары, образованные бриллиантовым зеленым [15] или кристаллическим фиолетовым с полианионом  $I_2Cl^-$  [19], а также основным синим К с  $I_2Br^-$  [20].

Если к анализируемому раствору, содержащему иодид-ионы, прибавить иодидан, то после подкисления выделяется иод:



Концентрацию иода определяют фотометрически в водном растворе или в экстракте четыреххлористого углерода [21].

Утсуми [22] в косвенном методе определения иодидов использует реакцию замещения ионами  $I^-$  ионов  $SCN^-$  из  $Hg(SCN)_2$ . Выделившиеся роданидные ионы образуют с железом(III) окрашенный комплекс. Вместо  $Hg(SCN)_2$  можно применять  $AgSCN$ .

Эрдеи и Сабадвари [23] определяют иод по синему окрашиванию, получаемому в результате окисления вариаминового синего. *o*-Толидин не окисляется иодом в присутствии ионов иодида. Однако после связывания иодидов в комплекс со ртутью(II) *o*-толидин вступает в реакцию с иодом [24]. Иодаты не дают цветной реакции с *o*-толидином.

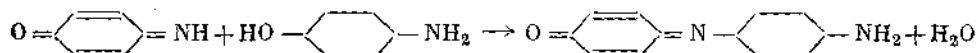
Ченг и Гойдиш [4] определяют иодиды турбидиметрическим методом, используя суспензию иодида серебра, осажденного в аммиачном растворе.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОДАТОВ И ПЕРИДАТОВ

Иодаты можно определять фотометрически, используя выделение иода в реакции с иодидами в кислой среде и цветную реакцию иода с крахмалом [25, 26].

Нитриты, мешающие определению иодатов, удаляют при помощи реакции диазотирования сульфаниловой кислоты.

*n*-Аминофенол [27] окисляется ионами  $IO_3^-$  в хинонимин, который немедленно конденсируется с *n*-аминофенолом с образованием синего индаминового красителя.



Хлораты и броматы не дают окрашенных соединений с *n*-аминофенолом.

Эквимольная смесь гидразид азоникотиновой кислоты и хлорида 2,3,5-трифенилтетразола в разбавленной соляной кислоте дает в присутствии подат-ионов розовое окрашивание, что и используют для определения податов [28]. Броматы дают подобную реакцию, но только после нагревания раствора.

Податы можно также определять на основе цветной реакции окисления пирогаллолеульфокислоты ионами  $\text{IO}_3^-$  в эллаговую кислоту [29].

Гернз [30] определяет фотометрически периодаты, используя реакцию окисления *o*-дианизидина ионами  $\text{IO}_4^-$ .

От податов периодаты отделяют соосаждением периодатов с гидроокисью железа [31] или с гидроокисью алюминия [32].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gross W. G., Wood L. K., McHargue J. S., Anal. Chem., 20, 900 (1948).
2. Shahrokh B. K., Chesbro R. M., Anal. Chem., 21, 1003 (1949).
3. Houston F. G., Anal. Chem., 22, 493 (1950).
4. Cheng K. L., Goydich B. L., Anal. Chem., 35, 1965 (1963).
5. Sugawara K., Koyama T., Terada K., Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 494 (1955).
6. Crouch W. H., Anal. Chem., 34, 1698 (1962).
7. Decker J. W., Hayden H. S., Anal. Chem., 23, 798 (1951).
8. Lambert J. L., Anal. Chem., 23, 1251 (1951).
9. Herbo C., Sigalla J., Anal. Chim. Acta, 17, 199 (1957).
10. Custer J. J., Natelson S., Anal. Chem., 21, 1005 (1949).
11. Silverman L., Anal. Chem., 34, 701 (1962).
12. Raben M. S., Anal. Chem., 22, 480 (1950).
13. Назаренко В. А., Шустова М. Б., Зав. лаб., 27, 15 (1961).
14. Collins A. G., Watkins J. W., Anal. Chem., 31, 1182 (1959).
15. Проскуракова Г. Ф., Швейкина Р. В., Чернагина М. С., Изв. высш. учеб. завед., хим. и хим. технол., 6, 729 (1963).
16. Ovenston T. C., Rees W. T., Anal. Chim. Acta, 5, 123 (1951).
17. Сагучи Е. И., Васильева И. Г., Головин Е. И., Зав. лаб., 29, 1433 (1963).
18. Yamamoto Y., Kinuwaki S., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 434 (1964).
19. Morsches B., Tölg G., Z. anal. Chem., 200, 20 (1964).
20. Herries D. G., Richards F. M., Anal. Chem., 36, 1155 (1964).
21. Подберезская Н. К., Шиленко Е. А., Зав. лаб., 32, 918 (1966).
22. Utsumi S., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 32, 35 (1953).
23. Erdey L., Szabadvary F., Hung. Chim. Acta, 8, 191 (1955).
24. Johannesson J. K., Anal. Chem., 28, 1475 (1956).
25. Lamberti J. L., Chem. Anal., 23, 1247 (1951).
26. Bahr H., Bahr H., Chem. anal., 8, 347 (1963).
27. Fuchs J., Jungreis E., Ben-Dor L., Anal. Chim. Acta, 31, 187 (1964).
28. Hashmi M. H., Ahmad H., Rashid A., Azam F., Anal. Chem., 36, 2471 (1964).
29. Вильборг С. С., Дроздов В. А., Изв. высш. учеб. завед., хим. и хим. технол., 3, 75 (1960).
30. Guernet M., Bull. Soc. Chim. France, 1964, 478.
31. Новиков А. И., Финкельштейн Е. И., ЖАХ, 19, 541 (1964).
32. Bhattacharyya S. N., Chetia P. K., Anal. Chem., 39, 369 (1967).

## ИРИДИЙ

Иридий (Ir, ат. вес 192,2) — один из металлов платиновой группы; в соединениях может быть трех- и четырехвалентным. Иридий(III) окисляют до иридия(IV), используя  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KIO}_3$  и церий(IV). Иридий(IV) восстанавливается до иридия(III) под действием соли Мора или аскорбиновой кислоты. Восстановление трех- или четырехвалентного иридия до металлического происходит довольно трудно. Цинк не выделяет количественно иридий из кислого раствора. Трех- и четырехвалентный иридий образует галогенидные, аммиачные и другие комплексы. Металлический иридий не растворяется в царской водке, а при сплавлении со щелочами превращается в  $\text{IrO}_4^{2-}$ .

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ

Методы отделения металлов платиновой группы и их разделения рассматриваются в разделе «Платина». Перед определением иридий часто следует отделять от родия. Методы разделения этих металлов описаны в разделе «Родий».

Пробириным методам выделения иридия посвящены работы Бимиша и сотр. [1—3].

Специфическим методом [4] отделения иридия является метод отделения его посредством перегонки в струе хлора из раствора в концентрированной серной или хлорной кислоте при 200°.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ

Высокочувствительные методы определения иридия недостаточно селективны, и поэтому при их использовании необходимо предварительно отделить иридий от других металлов платиновой группы. К высокочувствительным методам определения иридия относится описанный ниже метод с применением бромида олова. Ни один из разработанных в настоящее время методов определения иридия не нашел широкого применения. Обзор методов дан в статьях Бимиша [5, 6].

## Метод с применением бромида олова

Если к кислому раствору иридия в виде бромидного комплекса добавить олово(II) в растворе бромистоводородной кислоты и нагреть, то при этом образуется окрашенный в желтый цвет сложный бромидный комплекс иридия и олова(II), который и используется для фотометрического определения [7—10]. Максимальная интенсивность окрашивания наблюдается после нагревания раствора в течение 1 мин на кипящей водяной бане. При нагревании свыше 2 мин интенсивность окраски снижается. Комплекс можно экстрагировать изоамиловым спиртом [8].

Молярный коэффициент погашения водного раствора комплекса при  $\lambda_{\text{макс}} = 402 \text{ нм}$  равен  $4,96 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,26).

Перед определением иридия указанным методом его следует отделить от родия, платины и палладия, которые в условиях метода дают коричневатое окрашивание. Другие металлы (например, Co, Ni, Cu, Fe, Sb, Ti) лишь незначительно влияют на точность определения иридия.

Анализируемый раствор не должен содержать окислителей, но в нем допустимо присутствие небольшого количества соляной кислоты ( $\leq 0,5 \text{ г-экв/л}$ ), концентрация серной кислоты может быть больше. При нагревании анализируемого раствора с бромистоводородной кислотой иридий переходит в бромидный комплекс.

Метод определения иридия при помощи хлорида олова в солянокислой среде менее чувствителен, чем метод с применением бромистоводородной кислоты (при  $\lambda_{\text{макс}} = 370 \text{ нм}$  молярный коэффициент погашения равен  $3,5 \cdot 10^4$ ) [7].

Такая же малая чувствительность характерна и для метода с применением йодида олова [11].

Хлоридный или бромидный комплекс иридия можно экстрагировать перхлорэтаном после образования ионной пары с диантипирилметаном или другим производным пиразолона [12, 13].

## Реагенты и растворы

1. Бромид олова, 25%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 40%-ной бромистоводородной кислоте.



2. Стандартный раствор иридия, 1 мг/мл Ir. В серебряном тигле сплавляют 0,1000 г порошкообразного иридия соответствующей чистоты и 2 г перекиси натрия. Выщелачивают плав водой, подкисляют раствор азотной кислотой и нагревают до кипения. Нейтрализуют раствор бикарбонатом натрия до pH 6. Темно-синий осадок  $\text{IrO}_2 \cdot \text{aq}$  отфильтровывают, промывают водой и растворяют в 10 мл соляной кислоты (1 : 3). Если при этом образуется осадок  $\text{AgCl}$ , то после разбавления водой осадок отфильтровывают и промывают разбавленной соляной кислотой. Раствор иридия доливают водой в мерной колбе до объема 100 мл.

Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

### Методика определения

Анализируемый раствор объемом около 10 мл, содержащий не более 0,5 г-экв/л соляной кислоты и не более 150 мкг иридия, вносят в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 10 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и погружают колбу в кипящую водяную баню. Через 10 мин добавляют 10 мл раствора бромиды олова и тщательно перемешивают. По истечении 2 мин с момента добавления раствора  $\text{Sn(II)}$  колбу вынимают из водяной бани и быстро охлаждают проточной водой. Доливают раствор водой до метки и измеряют поглощение окрашенного раствора при 402 нм (фиолетовый фильтр), используя воду в качестве раствора сравнения.

### Другие методы определения иридия

К чувствительным методам определения иридия относятся такие методы, в которых *o*-дианизидин (пурпурное окрашивание) [14, 15] или лейкоформа кристаллического фиолетового [16] окисляется иридием(IV).

В нейтральной среде *n*-нитрозодиметиланилин [17], который применяют главным образом для определения палладия и платины, образует с иридием соединение, окрашенное в вишнево-красный цвет.

Комплекс  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  образует труднорастворимое соединение с бромидом тетрафенилфосфония, раствор которого в хлороформе окрашен в желтый цвет [18]. В другом экстракционно-фотометрическом методе используют 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [19].

Для определения иридия используют также его окрашенный комплекс с комплексом III [20], однако этот метод малочувствителен.

При нагревании иридия со смесью фосфорной, хлорной и азотной кислот [21], смесью фосфорной, серной и хлорной кислот [22] или сульфатом церия [23] образуются окрашенные продукты. Эти реакции лежат в основе малочувствительных, но селективных методов определения иридия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Barefoot R. R., Beamish F. E., Anal. Chem., 24, 840 (1952).
2. Tertipis G. G., Beamish F. E., Chem. Anal., 34, 108 (1962).
3. Agrawal K. C., Beamish F. E., Z. anal. Chem., 211, 265 (1965).
4. Gijbels R., Hoste J., Anal. Chim. Acta, 36, 230 (1966).
5. Beamish F. E., McBryde W. A., Anal. Chim. Acta, 9, 349 (1953); 18, 551 (1958).
6. Beamish F. A., Talanta, 12, 789 (1965).
7. Berman S. S., McBryde W. A., Analyst, 81, 566 (1956).
8. Pantani F., Piccardi G., Anal. Chim. Acta, 22, 231 (1960).
9. Tertipis G. G., Beamish F. E., Anal. Chem., 34, 623 (1962).
10. Cerceo E. C., Markham J. J., Chem. Anal., 38, 1426 (1966).

11. Berg E. W., Youmans H. L., Anal. Chim. Acta, 25, 470 (1961).
12. Бусев А. И., Акимов В. К., ЖХХ, 8, 302 (1963).
13. Бусев А. И., Акимов В. К., Talanta, 11, 1657 (1964).
14. Cluett M. L., Berman S. S., McBryde W. A., Analyst, 80, 204 (1955).
15. Berman S. S., Beamish F. E., McBryde W. A., Anal. Chim. Acta, 15, 363 (1956).
16. Ayres G. H., Bolleter W. T., Anal. Chem., 29, 72 (1957).
17. Westland A. D., Beamish F. E., Anal. Chem., 27, 1776 (1955).
18. Neeb R., Z. anal. Chem., 154, 17 (1956).
19. Stokely J. R., Jacobs W. D., Anal. Chem., 35, 149 (1963).
20. MacNevin W. M., Kriege O. H., Anal. Chem., 28, 16 (1956).
21. Ayres G. H., Quick Q., Anal. Chem., 22, 1403 (1950).
22. Пшеницкая Н. К., Гинзбург С. И., Сальская Л. Г., ЖАХ, 4, 301 (1959).
23. Maynes A. D., McBryde W. A., Analyst, 79, 230 (1954).

## КАДМИЙ

Кадмий (Cd, ат. вес 112,40) в соединениях находится в двухвалентном состоянии. Гидроокись кадмия  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  в отличие от гидроксидов цинка и свинца не обладает амфотерными свойствами и не растворяется в избытке раствора едкого натра. Кадмий образует аммиачные, цианидные и галогенидные комплексы, а также соединения с комплексом III.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ

#### Осаждение

Осаждением кадмия из слабо кислой среды (рН 1,5) в виде сульфида отделяют следы кадмия от больших количеств цинка. В раствор вносят немного сульфида натрия, который осаждает кадмий, другие металлы второй аналитической группы и часть цинка, выполняющего роль носителя. Для последующего отделения цинка используют дитизон. Осаждением кадмия в присутствии цианида его отделяют от меди. В любом случае следовые количества кадмия осаждают в присутствии носителя [1—4].

Кадмий можно осаждать в виде труднорастворимых соединений, которые образуют галогенидные комплексы кадмия с основными красителями, например метиленовым голубым, метиловым фиолетовым, малахитовым зеленым [5].

Де Вое и Мейнк [6] выделяют кадмий, осаждая его солью Рейнеке  $\text{NH}_4[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  или *o*-оксифенилбензоксазолом, а Хибите с соотр. [7] осаждают кадмий бензотриазолом. Осаждение проводится в присутствии соответствующих носителей.

#### Экстракция

Перед фотометрическим определением кадмий экстрагируют хлороформом или четыреххлористым углеродом в виде диэтилдитиокарбамата [8, 9]. В присутствии тартрата и цианида при рН 11—12 вместе с кадмием экстрагируются только висмут, свинец и таллий(III).

Швайцер и Рандольф [10] исследовали условия экстракции хлороформом внутримолекулярных соединений кадмия с 8-оксихинолином, теноилтрифторацетоном, ацетилацетоном, антрахиновой кислотой и другими реагентами.

Роданидные и иодидные комплексы кадмия экстрагируют хлороформсодержащими растворителями [11—14]. Из растворов иодидов отделяют кадмий от цинка экстракцией смесью циклогексана и тетрагидрофурана (5 : 1) [12]. В присутствии вторичных аминов иодидный комплекс кадмия экстрагируют ксилолом [15].

Часто перед определением кадмий выделяют вместе со следами других тяжелых металлов при помощи дитизона.

### Ионный обмен

Кальман и сотр. [16] разделяют кадмий и цинк на анионите дауэкс-1. При пропускании через колонку раствора металлов в 0,12 н. соляной кислоте, содержащей хлористый натрий (100 г/л), на колонке остаются хлоридные комплексы цинка и кадмия, а другие металлы переходят в элюат. Цинк вымывают 2 н. раствором едкого натра, содержащим 20 г/л NaCl, а кадмий — 1 н. азотной кислотой; выделяют элементы в указанной последовательности.

Берг и Трюмпер [17] отделяют на анионите кадмий от цинка и ртути в виде хлоридных комплексов. Брукс [18] выделяет на анионите микроследы кадмия из морской воды, подкисленной соляной кислотой до концентрации 0,1 г-эке/л.

Различная прочность иодидных комплексов кадмия и цинка позволяет разделять эти металлы на анионитах [19—21] и катионитах [20].

При пропускании через сильно кислый катионит раствора металлов в 0,5 н. соляной кислоте в элюат переходят кадмий и олово(IV), а на колонке остаются Zn, Cu, Mn, Ni, Co, U, Ti [22].

Фриц и Гарральда [23] отделяют кадмий вместе с оловом(IV), висмутом и ртутью от больших количеств других металлов, вымывая их из колонки с катионитом раствором 0,4 н. бромистоводородной кислоты.

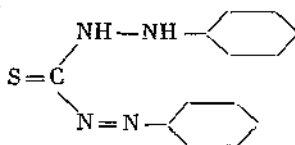
Коркиш и Фейк [24] для отделения кадмия от цинка на анионите используют смесь спирта (90%) и 5%-ной азотной кислоты (10%).

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ

Из известных в настоящее время методов наиболее чувствительным и селективным является экстракционно-фотометрический метод определения кадмия с использованием дитизона, но ни один метод не получил широкого распространения.

#### Метод с применением дитизона

При реакции ионов кадмия с дитизоном (см. стр. 37)



в растворе, начиная от нейтрального до сильно щелочного, образуется розовый первичный дитизонат кадмия  $\text{Cd}(\text{HDz})_2$ , который довольно плохо растворим в четыреххлористом углероде и хорошо растворим в хлороформе. Устойчивость первичного дитизоната кадмия в сильно щелочной среде (5—20% NaOH) позволяет экстракционным методом отделять кадмий от свинца, висмута, олова(II) и цинка, дитизонаты которых не могут существовать в таких условиях. Для маскирования ионов никеля и кобальта добавляют немного диметилглиоксима. Присутствие тартратов препятствует выделению металлов в виде гидроокисей. Благородные металлы (Au, Pt, Pd, Ag, Hg) и медь, которые в щелочной среде образуют с дитизоном вторичные дитизонаты, следует удалять перед экстракцией кадмия. Их удаляют простой экстракцией раствором дитизона из кислой среды.

Фотометрический метод определения кадмия дитизоном [25—28] относится к высокочувствительным методам. Молярный коэффициент погашения при  $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$  равен  $8,8 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,78).

При определении кадмия с помощью дитизона используют исключительно одноцветный метод, так как при экстракции кадмия из сильно кислых водных растворов избыток дитизона полностью переходит в водный слой. Если

весь кадмий извлечен, последняя порция органического экстракта после проведения экстракции остается бесцветной.

При определении кадмия дитизоном Зальцман [26] проводит предварительную экстракцию не из кислого, а из щелочного раствора, содержащего цианиды, и экстрагирует кадмий в две стадии. Первую экстракцию он проводит из раствора, содержащего 6—7% едкого натра и 0,2% цианида калия, а второй раз экстрагирует при той же концентрации едкого натра и при концентрации цианида 0,01%. Для разложения дитизонатов после первой экстракции используется винная кислота.

При слишком высокой концентрации цианидов кадмий не извлекается. Если, однако, концентрация цианидов невелика, то при соответствующем избытке дитизона присутствие их не мешает экстракции кадмия, но препятствует экстракции большинства других металлов, которые в щелочной среде могут полностью или частично экстрагироваться вместе с кадмием. Это особенно касается цинка и свинца, если они содержатся в образце в значительном избытке по отношению к кадмию.

Дитизонат кадмия, а также цинка легко разлагается разбавленной соляной кислотой (рН 2), тогда как дитизонаты никеля и кобальта остаются неизменными. Это применяется для отделения кадмия и цинка от никеля и кобальта [2]. Кадмий и цинк можно разделить, используя различную устойчивость их дитизонатов к действию щелочей [29].

Чтобы избежать окисления дитизона кислородом при экстракции из сильно щелочных растворов (особенно в присутствии марганца), в водный раствор рекомендуют добавлять немного гидроксиламина.

С применением дитизона кадмий определяют в цинковых концентратах [15, 20], сульфиде цинка [3], свинце [25], олове [2, 30], серебре [31], боре [32], алюминии [33], хrome и его сплавах [1], бериллии [7], ванадии [8], ниобии и его сплавах [8, 34], висмуте [35], уранилнитрате [36], химических реагентах [37, 38], природных [26, 39] и сточных водах [40, 41], биологических материалах [26, 42, 43] и пищевых продуктах [43].

#### Реагенты и растворы

1. Дитизон, 0,002%-ный раствор в четыреххлористом углероде. О способе приготовления см. стр. 362.
2. Стандартный раствор кадмия, 1 мг/мл Cd. В воде, предварительно добавив в нее 2 мл конц. HCl, растворяют 1,6310 г хлорида кадмия, высушенного при 110°, доливают раствор водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.
3. Тартрат калия-натрия, 20%-ный раствор. О способе приготовления см. стр. 342.
4. Гидроксиламин хлоргидрат, 20%-ный раствор. О способе приготовления см. стр. 343.
5. Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этиловом спирте.
6. Едкий натр, 40%-ный раствор; хранится в полиэтиленовом сосуде.
7. Четыреххлористый углерод.

#### Методика определения

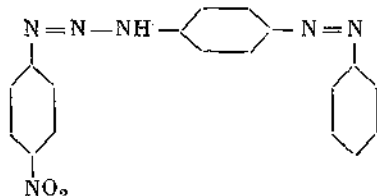
Анализируемый раствор, содержащий не более 40 мкг кадмия, слегка подкисляют (рН около 2) и встряхивают с несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока окраска слоя растворителя перестанет изменяться. После этого органический слой сливают, а к водному раствору добавляют раствор тартрата (в количестве, соответствующем содержанию металлов в растворе), 0,5 мл раствора диметилглиоксима и аммиак до нейтральной реакции. Через 1 мин приливают 1 мл раствора

гидроксиламина и раствор едкого натра в таком количестве, чтобы концентрация его в анализируемом растворе была не ниже 5%. Затем экстрагируют кадмий несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде (1 мл 0,002%-ного раствора дитизона соответствует 4,4 мкг кадмия). Экстракцию ведут до тех пор, пока в слое четыреххлористого углерода еще появляется розовое окрашивание  $[\text{Cd}(\text{HDz})_2]$ . Объединенные экстракты промывают 0,5%-ным раствором едкого натра и водой, розовый раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл или меньше в зависимости от количества кадмия, доливают до метки растворителем и фотометрируют при 520 нм (зеленый фильтр), используя четыреххлористый углерод в качестве раствора сравнения.

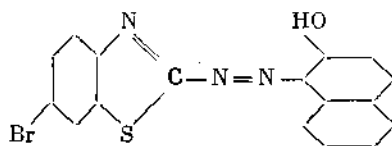
**Примечание.** При определении кадмия в растворе, содержащем цинк, экстракцию проводят в две стадии и в анализируемый раствор добавляют цианид калия. После внесения в анализируемый раствор тартрата, гидроксиламина и диметилглиоксима добавляют раствор едкого натра до концентрации примерно 10% и цианид калия до концентрации 0,2%. Из полученного экстракта вновь извлекают кадмий 0,02 н. раствором соляной кислоты. К новому водному экстракту добавляют немного тартрата, гидроксиламина, раствор едкого натра до концентрации 10% и цианид калия до 0,05%. Полученный экстракт промывают разбавленным раствором едкого натра и фотометрируют.

### Другие методы определения кадмия

Среди органических реагентов, используемых для фотометрического определения кадмия, довольно большую группу составляют азокрасители: 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [44], катион [45], катион 2В [46], эриохром серый ВL [47], бромбензотиазо [48, 49].



Катион



Бромбензотиазо

Молярный коэффициент погашения при экстракционно-фотометрическом определении кадмия с применением бромбензотиазо составляет  $5,76 \cdot 10^4$ .

Прочный иодидный комплекс  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  образует с основными красителями ионные пары, это также используется при фотометрическом определении кадмия. В методе Курто-Купе и Гердера [50] к взвеси из соединения кристаллического фиолетового с  $\text{CdI}_2^{2-}$  в воде добавляют изопропиловый эфир. Это соединение не растворяется в эфире и после легкого встряхивания собирается на границе раздела фаз. Водный раствор сливают, приливают ацетон и получают прозрачный сильно окрашенный эфирно-ацетоновый раствор ( $\epsilon$  равен приблизительно  $1,3 \cdot 10^5$ ).

В других методах с применением основных красителей используют родамин В [9] и производные антипирина [51]. Иодидный комплекс кадмия образует также окрашенные ионные пары с катионным комплексом 2,2'-дипиридила с железом(II), которые можно экстрагировать дихлорэтаном [52].

Кроме того, в фотометрических методах определения кадмия применяют 8-оксихинолин [53], ксиленоловый оранжевый [54] и глиоксаль-бис-(2-оксанил) [55], широко используемый для определения кальция.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Музина З. С., Тихонова А. А., Жемчужная И. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 298 (1960).
2. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
3. Касюра К., Марченко З., ЖАХ, 22, 1398 (1967).

4. Nielsch W., Böltz G., Chemiker Ztg., 79, 364 (1955).
5. Бабко А. Р., Марченко П. В., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 9, 65 (1958).
6. DeVoe J. R., Meinke W. W., Anal. Chem., 31, 1428 (1959).
7. Hibbits J. O., Kallmann S., Oberthrin H., Oberthrin J., Talanta, 8, 104 (1961).
8. Назаренко В. А., Бурюк Е. А., Зав. лаб., 25, 28 (1959).
9. Назаренко В. А., Назаренко В. И., Зав. лаб., 25, 783 (1959).
10. Schweitzer G. K., Randolph D. R., Anal. Chim. Acta, 26, 567 (1962).
11. Kinnunen J., Wennerstrand B., Chemist-Analyst, 43, 34 (1954).
12. Hartkamp H., Specker H., Naturwissen., 43, 421 (1956).
13. Катаев Г. А., Шнаер И. С., Изв. Высш. учеб. завед., хим. и хим. Технол., 7, 891 (1964).
14. Irving H. M., Rossotti F. J., Analyst, 77, 801 (1952).
15. Knapp J. R., Van Aman R. E., Kanzelmeyer J. H., Anal. Chem., 34, 1374 (1962).
16. Kallmann S., Steele C. G., Chu N. Y., Anal. Chem., 28, 230 (1956).
17. Berg E. W., Truemper J. T., Anal. Chem., 30, 1827 (1958).
18. Brooks R. R., Analyst, 85, 745 (1960).
19. Baggott E. R., Willocks R. G., Anal. Chem., 80, 53 (1955).
20. Kallmann S., Oberthrin H., Liu R., Anal. Chem., 30, 1846 (1958); 32, 58 (1960).
21. Разумова В. П., Изв. высш. учеб. завед., хим. и хим. технол., 5, 709 (1962); 8, 192 (1965).
22. Strelow F. W., Anal. Chem., 32, 363 (1960).
23. Fritz J. S., Garralda B. B., Anal. Chem., 34, 102 (1962).
24. Korkisch J., Fek F., Anal. Chim. Acta, 32, 110 (1965).
25. Silverman L., Trego K., Analyst, 77, 143 (1952).
26. Saltzman B. E., Anal. Chem., 25, 493 (1953).
27. Petzold A., Lange I., Z. anal. Chem., 146, 1 (1955).
28. Schweitzer G. K., Dyer F. F., Anal. chim. Acta, 22, 172 (1960).
29. Марченко В., Мойски М., Касюра К., ЖАХ, 22, 1805 (1967).
30. Coppins W. C., Price J. W., Metallurgia, 48, 149 (1953).
31. Marzenko Z., Kasiura, K., Chem. anal., 9, 87 (1964).
32. Marzenko Z., Chem. anal., 9, 1093 (1964).
33. Hashimoto S., Tanaka R., Japan Analyst, 8, 564 (1959).
34. Мухина З. С., Тихонова А. А., Жемчужная И. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 71 (1960).
35. Караносич Г. Г., Ионова Л. А., Подольская Б. Л., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 13, 439 (1958).
36. Golkowska A., Chem. anal., 5, 389 (1960).
37. Kemula W., Brachaczek W., Hulanicki A., Chem. anal., 3, 923 (1958).
38. Marzenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
39. Mullin J. B., Riley J. P., Nature, 174, 42 (1954).
40. Committee Analysis of Trade Effluents, Analysis, 82, 767 (1957).
41. Dozanska W., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 14, 433 (1963).
42. Smith J. G., Kench J. E., Lane R. E., Biochem. J., 61, 698 (1955).
43. Shirley R. L., Benne E. J., Miller E. J., Anal. Chem., 21, 300 (1949).
44. Berger W., Elvers H., Z. anal. Chem., 171, 255 (1959); 199, 166 (1964).
45. Chavanne P., Geronimi C., Anal. Chim. Acta, 19, 377 (1958).
46. Hong-Kang Dao, Shih-Hsuan Jen, Nai-Ching Wang, Acta Chim. Sinica, 29, 344 (1963).
47. Jokelle O., Chem. Listy, 56, 1108 (1962).
48. Драбкина Д. А., Брудз В. Г., Смирнова К. А., Дорошина Н. И., ЖАХ, 17, 940 (1962).
49. Шкробот Э. П., Бакимовская Л. М., Зав. лаб., 32, 1452 (1966).
50. Courtot-Coupez J., Guerdier P., Bull. Soc. chim. France, 1961, 1942.
51. Живонисцев В. П., Челнокова М. И., ЖАХ, 18, 717 (1963).
52. Kotsuji K., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 988 (1965).
53. Umland P., Hoffmann W., Z. anal. Chem., 168, 268 (1959).
54. Otomo M., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 504 (1964).
55. Oi N., Japan Analyst, 9, 770 (1960).

## КАЛЬЦИЙ

Кальций (Са, ат. вес 40,08) находится в водных растворах в двухвалентном состоянии. Гидроокись  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (растворимость в воде 1,3 г/л) — сильное основание. Ионы кальция образуют труднорастворимые соединения оксалатами и карбонатами, а также не очень прочные комплексы с комплексом III и с соединениями, имеющими гидроксильные группы (например, сахарами, тартратами).

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

### Осаждение

Мешающие фотометрическому определению кальция металлы I—III аналитических групп часто предварительно отделяют путем осаждения их в виде сульфидов, гидроокисей (рН около 9) или в виде труднорастворимых соединений с органическими реагентами (например, с 8-оксихинолином, дитиокарбаматами). Макроколичества большинства металлов полностью отделяются от кальция при электролизе с ртутным катодом.

Осаждение кальция оксалатами при рН 3—4 позволяет отделить его от металлов, образующих растворимые оксалатные комплексы, например от Fe, Al, Ti, а также от фосфатов.

Следовые количества кальция и магния можно отделить от больших количеств металлов, образующих комплексы с цианидами (никель, цинк, марганец и др.), путем осаждения их в виде фосфатов из цианиднощелочной среды [1].

Небольшие количества кальция отделяют от магния, осаждавая сульфат кальция из водно-спиртовой среды, применяя стронций в качестве носителя [2]. Условия отделения кальция от стронция, бария и магния описаны в работах [3, 4].

### Экстракция

Методы экстракции часто применяют для отделения металлов I—III аналитических групп, при этом кальций остается в водной фазе.

Горбенко и Сачко [5—7] экстрагировали кальций специфическим методом (барий и стронций не экстрагируются), а именно смесью четыреххлористого углерода с трибутилфосфатом (10—20%) из щелочной среды (0,1—1 н. раствор едкого натра) в виде комплекса с реагентом азо-азокси БН (формула приведена на стр. 202). Присутствие трибутилфосфата способствует растворению комплекса кальция с азо-азокси БН в органической фазе. Во время экстракции наблюдается сравнительно небольшое изменение окраски органической фазы с оранжево-красной, присущей азо-азокси БН, на красную, характерную для комплекса кальция с азо-азокси БН. Вместо трибутилфосфата можно применять *n*-бутиламин или бутилцеллозольв. Кальций реактригируют из органической фазы водой или разбавленной соляной кислотой. После экстракции кальция раствор азо-азокси БН можно снова использовать.

Возможна также экстракция кальция кислородсодержащими растворителями (например, изоамиловым спиртом) из нейтрального или слабо щелочного раствора в виде комплекса с 1-фенил-3-метил-4-бензоилипразолоном-5 [8].

### Ионный обмен

После сорбции кальция и других щелочноземельных металлов на колонке с катионитом их разделяют, используя соответствующие элюенты: раствор комплексона III [8а], формиатный буфер [9, 10], раствор хлорида аммония [11] или соляную кислоту соответствующей концентрации [12—14].

Некоторые авторы [15—18] отделяли кальций от магния, стронция и бария на колонках с анионитами.

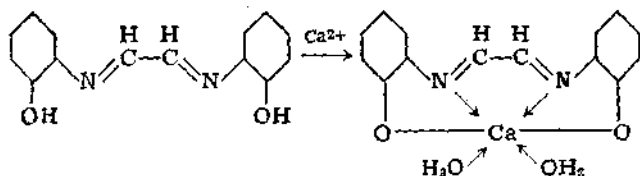
Адсорбцию на окисленном угле применяют для отделения следов кальция от макроколичеств ионов аммония и металлов подгруппы калия [19].

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

В настоящее время лучшим из фотометрических методов определения кальция является метод с применением глиоксаль-бис-(2-оксанила). Этот реагент обеспечивает высокую чувствительность и селективность и позволяет определять кальций в водной фазе или в экстракте. Предварительное специфическое отделение кальция раствором азо-азокси БН позволяет определять его при помощи реагентов, обладающих и меньшей селективностью.

## Метод с применением глиоксаль-бис-(2-оксанила)

Глиоксаль-бис-(2-оксанил) образует с кальцием в щелочной среде труднорастворимый комплекс



В водно-метанольной среде (1 : 1) соединение растворяется вследствие того, что две молекулы воды, координационно связанные с кальцием, замещаются молекулами спирта [20—22].

Раствор глиоксаль-бис-(2-оксанила) в метаноле бесцветен. По мере добавления гидроокиси натрия раствор приобретает все более интенсивную желтую окраску вследствие диссоциации гидроксильных групп. При добавлении 2 мл 1 н. раствора едкого натра (считая на 50 мл конечного раствора) достигается оптимальная щелочность раствора (приблизительно 0,04 н. по едкому натру), т. е. щелочность, при которой полностью протекает реакция реагента с кальцием и в то же время собственное окрашивание реагента относительно невелико.

Максимум поглощения красно-фиолетового комплекса находится при 516 мμ. Молярный коэффициент поглощения соединения равен  $1,8 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,45). На рис. 38 показана кривая поглощения раствора реагента и его комплекса с кальцием.

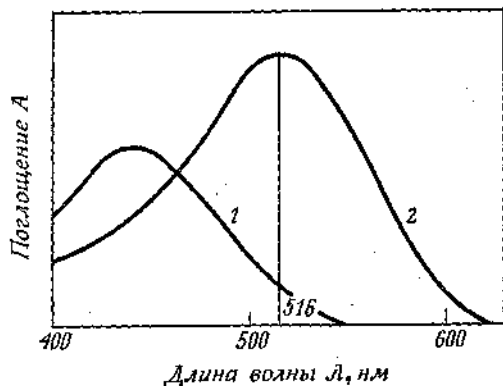


Рис. 38. Кривые поглощения.

1 — глиоксаль-бис-(2-оксанил); 2 — комплекс с кальцием в щелочном водно-метанольном растворе.

Поглощение раствора следует измерять через 10 мин после появления окраски. Затем наблюдается постепенное снижение интенсивности окраски (за 30 мин на 2—3%).

Кроме кальция, глиоксаль-бис-(2-оксанил) взаимодействует с большинством других двухвалентных металлов, в том числе с барием и стронцием. Магний и металлы подгруппы калия не мешают определению. Перед проведением определения кальция следует отделять металлы I—III аналитических групп. Небольшие количества этих металлов не отделяют, а маскируют, добавляя немного цианида (в случае железа добавляют гидроксил-амин) и сульфид натрия. Присутствие этих реагентов в растворе не влияет на реакцию кальция с глиоксаль-бис-(2-оксанилом). Для предотвращения



взаимодействия реагента с барием и стронцием в анализируемый раствор вводят небольшое количество сульфатных или карбонатных ионов.

Реакции кальция с глиоксаль-бис-(2-оксанилом) мешают присутствие в растворе фосфатов, фторидов, оксалатов, тартратов, цитратов и комплексона III.

Комплекс реагента с кальцием можно экстрагировать из водно-метанольного раствора хлороформом. Экстракция способствует присутствие в растворе гексанола или пентанола [20, 20a].

Можно также экстрагировать комплекс из щелочного раствора (рН 12,6) бутанолом. Если экстракт получается мутным, в него добавляют немного метанола. Окрашивание экстрактов неустойчиво во времени. Через 20 мин поглощение раствора становится на 20% меньше поглощения, замеренного через 5 мин после окончания экстракции.

Этим методом определяют кальций в молоке [23], уране [24], индии [25], амфотерных металлах [26], соединениях металлов подгруппы калия [27, 28], соединениях бария [29]. В работах [26—29] перед определением выделяли кальций при помощи экстракции так называемым реагентом АТ (0,01%-ный раствор азо-азокси БН в четыреххлористом углероде, содержащем 20% трибутилфосфата).

Линдстром и Миллиган [30] исследовали влияние заместителей  $\text{CH}_3$ - и  $\text{NO}_2$ -групп в глиоксаль-бис-(2-оксаниле) на его аналитические свойства. Метильная группа в положении 4 повышает чувствительность реагента, а нитрогруппа не оказывает положительного влияния на его свойства как реагента на кальций.

#### Реагенты и растворы

1. Глиоксаль-бис-(2-оксанил), 0,05%-ный раствор в метиловом спирте. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл растворителя. Раствор пригоден в течение недели.

2. Стандартный раствор кальция, содержащий 1 мг/мл Са. Растворяют 2,4980 г  $\text{CaCO}_3$ , ч. д. а., высушенного при температуре  $110^\circ$ , в 40 мл 2 н. соляной кислоты, удаляют  $\text{CO}_2$  кипячением и разбавляют раствор водой до метки в мерной колбе емкостью 1 л. Рабочие растворы (0,1 мг/мл Са, 0,01 мг/мл Са) получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Едкий натр, 1 н. и 5 н. (~20%-ный) растворы.

4. Азо-азокси БН, 0,01%-ный раствор. Растворяют 10 мг реагента в 100 мл четыреххлористого углерода.

Перед применением для экстракции к 10 мл этого раствора добавляют 1 мл трибутилфосфата.

5. Четыреххлористый углерод.

6. Трибутилфосфат

#### Методика определения

Экстракция кальция реагентом азо-азокси БН. К анализируемому раствору добавляют 5 н. раствор едкого натра, взятый в таком количестве, чтобы его концентрация в растворе составляла 0,5—1 н. Встряхивают раствор в течение 1 мин с раствором реагента азо-азокси БН в четыреххлористом углероде (с добавкой 10% трибутилфосфата). Из прозрачного экстракта извлекают кальций небольшим количеством 0,1 н. соляной кислоты. Раствор азо-азокси БН используют повторно.

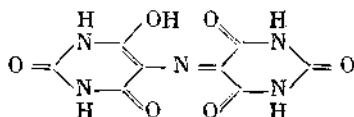
Определение кальция. Анализируемый раствор, свободный от солей аммония и содержащий не более 50 мг кальция, из которого удалены металлы I—III аналитических групп (для маскировки небольших количеств этих металлов добавляют по ~10 мг KCN и  $\text{Na}_2\text{S}$ ), нейтрализуют едким натром или соляной кислотой (рН 7—8); затем к нему добавляют около 20 мг

сульфата натрия. Приливают 25 мл глиоксаль-бис-(2-оксанила) и 2 мл 1 н. раствора едкого натра, разбавляют раствор водой в мерной колбе емкостью 50 мл и перемешивают. Через 10 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при 516 нм (желто-зеленый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

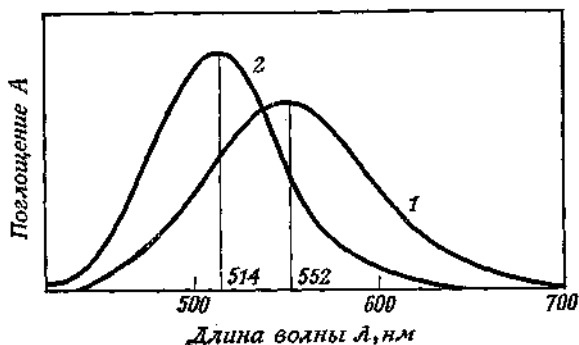
**Примечание.** Если определение кальция проводят после предварительного выделения его реагентом азо-азокси БН, то кислый реактрат нейтрализуют, добавляют раствор глиоксаль-бис-(2-оксанила) и далее ведут определение, как описано выше.

### Метод с применением мурексида

Мурексид (аммониевая соль пурпуровой кислоты)



реагирует в щелочной среде с ионами кальция, образуя комплекс с соотношением реагентов 1 : 1; при этом происходит изменение фиолетовой окраски на розовую, что и используется для фотометрического определения кальция [31—34].



Р и с. 39. Кривые поглощения растворов в 0,05 н. растворе едкого натра.  
1 — мурексид; 2 — комплекс с кальцием.

Оптимальная щелочность среды соответствует рН ~ 12,5 (2,5 мл 1 н. раствора едкого натра на 50 мл конечного объема фотометрируемого раствора). В такой среде магний (в 5-кратном количестве по отношению к кальцию) не оказывает влияния на определение кальция. При более низкой щелочности присутствие магния завышает результаты определения кальция. Следует добавить, что с повышением щелочности раствора постепенно ослабевает интенсивность окраски комплекса кальция с мурексидом. Отсюда следует, что необходимо точно поддерживать одинаковое значение рН в анализируемом и стандартном растворах.

В условиях, указанных в методике определения, молярный коэффициент погашения комплекса кальция с мурексидом составляет около  $1,4 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,35).

На рис. 39 представлены кривые поглощения мурексида и его комплекса с кальцием в ~0,05 н. растворе едкого натра. Максимум поглощения реагента находится при 552 нм, комплекса — при 514 нм. При фотометрическом определении кальция поглощение окрашенного раствора измеряют при 500—505 нм, так как при этой длине волны влияние поглощения свободного реагента на поглощение комплекса минимально. Поскольку с изменением концентрации кальция изменяется влияние реагента на поглощение комплекса, окрашенная система не подчиняется закону Бера.

Мурексид взаимодействует с ионами большинства металлов, поэтому перед определением кальция следует отделить металлы I—III аналитических групп. Следовые количества ионов некоторых металлов можно маскировать цианидами. Барий и стронций реагируют с мурексидом подобно кальцию. Металлы подгруппы калия не мешают определению.

Мурексид — неустойчивое соединение, он легко подвергается окислению. Добавление восстановителя в анализируемый раствор частично предотвращает окисление реагента. Препараты мурексида содержат значительное количество примесей.

#### Реагенты и растворы

1. Мурексид, 0,02%-ный раствор. Растворяют 20 мг реагента в 35 мл воды и разбавляют раствор спиртом до 100 мл. Раствор, сохраняемый в темном месте, пригоден в течение недели.
2. Стандартный раствор кальция, содержащий 1 мг/мл Са. О способе приготовления см. стр. 200.
3. Едкий натр, 1 н. раствор.

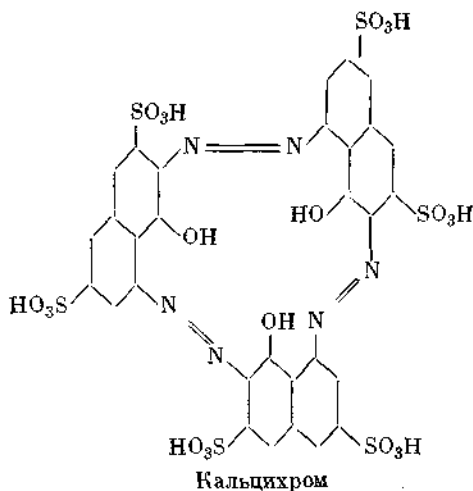
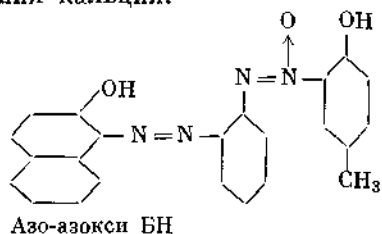
#### Методика определения

К нейтральному (рН 6—8), свободному от аммониевых солей анализируемому раствору, содержащему не более 70 мкг кальция, в мерной колбе на 50 мл добавляют ~10 мг аскорбиновой кислоты и около 10 мг цианида калия. Через 2—3 мин приливают 5 мл раствора мурексида, 2,5 мл 1 н. раствора едкого натра, разбавляют раствор водой до метки и перемешивают. Поглощение окрашенного раствора измеряют при 500 нм (зеленый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

**Примечание.** Цианид калия добавляют для маскирования следовых количеств металлов III группы, присутствие которых возможно. Аскорбиновая кислота восстанавливает железо(III) до железа(II).

#### Другие методы определения кальция

За последнее время разработан ряд фотометрических методов определения кальция с использованием азокрасителей. Даномко и Дунаевская [35] предложили для определения кальция реагент, содержащий азо- и азокси-группы; впоследствии этот реагент под названием азо-азокси БН нашел применение в качестве специфического реагента для экстракционного определения кальция.



Уэст и сотр. [35а—37] предложили специфический для кальция реагент, под названием кальцихром, применяемый и другими авторами [38, 39]. Красный комплекс, образующийся при рН 12, имеет максимум поглощения при 510 нм. Молярный коэффициент погашения равен  $7,6 \cdot 10^3$ . Кальцихром позволяет определять кальций в присутствии преобладающих количеств стронция и бария. Для определения кальция применяются и другие азокрасители: эриохром черный Т [40, 41], краситель эрио SE [42], кальцион ИРЕА [39, 43], хлорфосфоназо III [44, 45], кальмагит [46, 47], кальдон [48], арсеназо I [49, 50], хром синий К [51].

Из фталениновых красителей для этой же цели применяют металлофталенин (фталенинокомплексон, *о*-крезолфталенинокомплексон) [13, 34], тимолфталексон [52].

К экстракционно-фотометрическим методам относится оксихинолиновый метод. Комплекс его с кальцием не экстрагируется хлороформом, но добавление *н*-бутиламина или бутилцеллозольва, которые замещают воду в молекуле комплекса, делает возможной экстракцию хлороформом. Желтый экстракт фотометрируют при 380 нм [53, 54].

Разработан ряд косвенных методов определения кальция. Сначала осаждают кальций окрашенными реагентами: хлораниловой кислотой [55], пикролоновой кислотой [56], нафталингидроксамовой кислотой [57, 58] 2-хлор-5-циан-3,6-диоксibenзохиноном [59], затем определяют в растворе часть реагента, оставшуюся после осаждения кальция. Нонова [60] растворяла отделенный пикролонат кальция в горячей воде, добавляла метиленовый голубой (основной краситель) и экстрагировала хлороформом образовавшееся соединение этого красителя с ионом пикролоната. Триндер [61] отделял нафталингидроксамат кальция, растворял осадок в растворе комплексона III и проводил цветную реакцию гидроксамовой кислоты с железом(III). Кальций можно также осадить в виде молибдата, а затем определить в осадке молибден роданидным методом [62].

Накагава и сотр. [63] определяли кальций косвенным путем с помощью этиленгликоль-бис-(2-аминоэтилафира)-*N,N'*-тетрауксусной кислоты, а также системы окрашенных комплексов Zn с цинконом или Mn с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2.

Можно определять кальций и турбидиметрическим методом в виде оксалата [64].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 7, 775 (1962).
2. Kar K. R., Singh G., Anal. Chim. Acta, 35, 259 (1966).
3. Гарковская И. А., Горбенко Ф. П., ЖАХ, 20, 1185 (1965).
4. Balicz H., Doppler G., Z. anal. Chem., 151, 16; 152, 321 (1956).
5. Горбенко Ф. П., Сачко В. В., ЖАХ, 18, 1198 (1963).
6. Горбенко Ф. П., Шевчук И. А., Целинский Ю. К., Сачко В. В., ЖАХ, 18, 1397 (1963).
7. Горбенко Ф. П., Сачко В. В., Укр. хим. ж., 30, 402 (1964).
8. Золотов Ю. А., Ламбров В. Г., ЖАХ, 20, 659 (1965).
- 8a. Wade M. A., Seim H. J., Anal. Chem., 33, 793 (1961).
9. Tsubota H., Kitano Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 770 (1960).
10. Tsubota H., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 159 (1965).
11. Holzapfel H., Tischer W., J. prakt. Chem., 27, 91 (1965).
12. Nelson F., Holloway J. H., Kraus K. A., J. Chromatogr., 11, 258 (1963).
13. Bosholt J., Anal. Chim. Acta, 34, 71 (1966).
14. Павлючук Ф. И., Левина Г. П., ЖАХ, 21, 553 (1966).
15. Nelson F., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 77, 801 (1955).
- 15a. Winowski Z., Chem. anal., 12, 1271 (1967).
16. Fritz J. S., Waki H., Anal. Chem., 35, 1079 (1963).
17. Fritz J. S., Waki H., Garralda B. B., Anal. Chem., 36, 900 (1964).
18. Bennet W. E., Skovlin D. O., Anal. Chem., 38, 518 (1966).
19. Гарковская И. А., Укр. хим. ж., 29, 491 (1963).
20. Umland F., Meckenstock K. U., Z. anal. Chem., 176, 96 (1960).
- 20a. Glasner A., Skurnik S., Israel J. Chem., 2, 363 (1965).

206. Lindstrom F., Milligan C. W., Anal. Chem., 39, 132 (1967).
21. Kerr J. R., Analyst, 85, 867 (1960).
22. Williams K. T., Wilson J. R., Anal. Chem., 33, 245 (1961).
23. Nickerson T. A., Moore E. E., Zimmer A. A., Anal. Chem., 36, 1676 (1964).
24. Abrao A., Anal. Chem., 37, 437 (1965).
25. Kasiura K., Chem. anal., 11, 141 (1966).
26. Горбенко Ф. П., Дегтаренко Л. И., Зав. лаб., 31, 1309 (1965).
27. Горбенко Ф. П., Сацко В. В., ЖАХ, 18, 1497 (1963).
28. Горбенко Ф. П., Тарковская Н. А., Олесьинский М. И., Укр. хим. ж., 30, 640 (1964).
29. Горбенко Ф. П., Сацко В. В., ЖАХ, 20, 309 (1965).
30. Lindstrom F., Milligan C. W., Anal. Chem., 36, 1334 (1964).
31. Tammelin L. E., Mogenssen S., Acta Chem. Scand., 6, 988 (1952).
32. Ostertag H., Rinck E., Chim. analyt., 34, 108 (1952).
33. Williams M. B., Moser J. H., Anal. Chem., 25, 1414 (1953).
34. Pollard F. H., Martin J. V., Analyst, 81, 348 (1956).
35. Дзюмко В. М., Дунаевская К. А., ЖАХ, 15, 661 (1960).
- 35a. Close R. A., West T. S., Talanta, 5, 221 (1960).
36. West T. S., Analyst, 87, 630 (1962).
37. Herrero-Lancina M., West T. S., Anal. Chem., 35, 2131 (1963).
38. Pakalns P., Florence T. M., Anal. Chim. Acta, 30, 353 (1964).
39. Bezdekova A., Budešinsky B., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 811 (1965).
40. Young A., Sweet T. R., Baker B. B., Anal. Chem., 27, 356, 418 (1955).
41. Menon V. P., Das M. S., Analyst, 83, 434 (1958).
42. Brush J. S., Anal. Chem., 33, 798 (1961).
43. Лукин А. М., Смирнова К. А., Захаркина Г. Б., ЖАХ, 18, 444 (1963).
44. Ferguson J. W., Richard J. J., O'Laughlin J. W., Banks C. V., Anal. Chem., 36, 796 (1964).
45. Howell D. S., Pita J. C., Marquez J. F., Anal. Chem., 38, 434 (1966).
46. Flaschka H., Sawyer P., Talanta, 9, 249 (1962).
47. Ingman F., Ringbom A., Microchem. J., 10, 545 (1966).
48. Reilley C. N., Hilderbrand G. P., Anal. Chem., 31, 1763 (1959).
49. Поляк Л. Я., Зав. лаб., 27, 803 (1961).
50. Власов Н. А., Морген Э. А., ЖПХ, 38, 998 (1965).
51. Горюшина В. Г., Арчакова Т. А., Зав. лаб., 28, 796 (1962).
52. Bezdekova A., Budešinsky B., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 818 (1965).
53. Umland F., Meckenstock K. U., Z. anal. Chem., 165, 161 (1959).
54. Luka C. L., Anal. Chim. Acta 32, 221 (1965).
55. Frost-Jones R. E., Yardley J. T., Analyst, 77, 468 (1952).
56. Mackereth F. J., Analyst, 76, 482 (1951).
57. Amin A. M., Chemist-Analyst, 46, 31 (1957).
58. Banerjee D. K., Budke C. C., Miller F. D., Anal. Chem., 33, 418 (1961); 34, 440 (1962).
59. Rehwoald R. E., Chasen B. L., Li J. B., Anal. Chem., 38, 1018 (1966).
60. Nowa D. C., Mikrochim. Acta, 1958, 111.
61. Trinder P., Analyst, 85, 889 (1960).
62. Harrison G. E., Raymond W. H., Analyst, 78, 528 (1953).
63. Nakagawa G., Namiki I., Tanaka M., Talanta, 13, 1135 (1966).
64. Подобед Н. Д., Малышкина Е. А., ЖАХ, 21, 269 (1966).

## КИСЛОРОД

Кислород (О, ат. вес 16,00) — газ  $O_2$ , озон —  $O_3$ . В соединениях находится в двухвалентном состоянии. Образует растворимые комплексы с металлами и неметаллами, например  $AlO_2^-$ ,  $SnO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $UO_4^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ . Существуют также летучие электронейтральные комплексы-окислы, например  $OsO_4$ ,  $CO_2$ . Соединением кислорода, имеющим большое значение в аналитической химии, является перекись водорода (30%-ный раствор  $H_2O_2$  в воде называется пергидролем). Известны перекисные комплексы ряда металлов, например титана, ванадия, ниобия, урана, циркония.

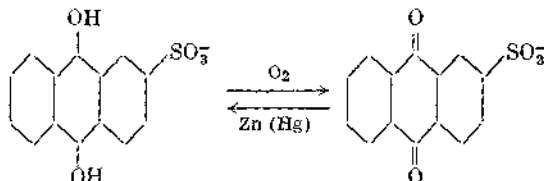
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

В методах одновременного отделения и определения кислорода используются его окислительные свойства.

В фотометрической модификации известного титриметрического метода Винклера для определения кислорода в воде используют окисление кисло-

родом марганца в  $Mn(OH)_2$  до более высокой степени окисления. При добавлении иодида калия и подкислении раствора серной кислотой выделяется эквивалентное кислороду количество иода, которое фотометрируют в виде синего комплекса с крахмалом [1] (см. стр. 187) или после экстракции иода органическим растворителем (толуолом или хлороформом) [2]. Можно также проводить цветную реакцию выделившегося иода с 3,3'-диметилнафтидином [3].

Примесь кислорода (0,1—0,0001%) в различных газах определяют на основе цветной реакции с щелочным раствором антрахинон-2-сульфоната натрия [4]. Раствор реагента в восстановленном состоянии (восстановление



амальгамой цинка) имеет красную окраску. При окислении кислородом происходит обесцвечивание. На этой реакции основываются различные модификации непрерывного определения кислорода в газах [5—9].

Для определения кислорода, растворенного в воде, используют цветную реакцию с индигокармином [10—13]. Восстановленная форма реагента (лейкооснование) имеет желтую окраску. Под действием кислорода реагент окрашивается в красный цвет (максимум поглощения при 555—560 нм). Кислород в растворах определяют также на основе цветных окислительно-восстановительных реакций с сафранином [14] и пирогаллолом [15, 16].

Менее чувствительный метод определения кислорода основывается на использовании синего медноаммиачного комплекса, который образуется при поглощении кислорода аммиачным раствором хлорида меди [16] или при пропускании газа, содержащего кислород, через сосуд с медными стружками, смоченными аммиачным раствором хлорида аммония [17].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЗОНА

Озон, как окислитель более сильный, чем кислород, определяют на основе цветных окислительно-восстановительных реакций с участием реагентов, которые не окисляются кислородом.

Раствор, содержащий ионы роданида и железа(II), подвергают действию озона, в результате чего появляется красная окраска образующегося роданидного комплекса железа(III) [18]. Для определения озона можно применять бумагу, насыщенную раствором железа(II) и роданида [19].

Из раствора иодида калия при pH 4,4 озон количественно выделяет иод, что служит основой определения озона [20].

Из органических реагентов, применяемых для фотометрического определения озона, можно указать на дифениламиносульфонат натрия [21], тетраметил-*n*-фенилендиамин [22], малахитовый зеленый (в лейкоформе) [23], 1,2-ди-(4-пиридил)этилен [24].

Чувствительный и селективный метод разработан Браво и Лоджем [25]. В результате озонлиза 4,4'-диметоксистильбена образуется анизальдегид, который в реакции конденсации с фторантемом дает продукт, окрашенный в интенсивно синий цвет.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Фотометрические методы определения перекиси водорода основываются на ее свойстве образовывать прочные перекисные комплексы, а также на окислительно-восстановительных свойствах.

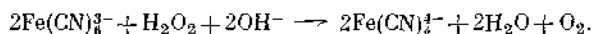
Из фотометрических методов определения перекиси водорода наиболее широко известен так называемый титановый метод [26—30], по которому в сернической среде образуется оранжево-желтый перекисный комплекс титана. Окраска комплекса устойчива, но метод не отличается чувствительностью (см. «Определение титана», стр. 395).

Комплексообразующую способность перекиси водорода используют и в методе, при котором перекись водорода обеспечивает бензогидроксамовый комплекс ванадия или урана [31].

Окислительное действие перекиси водорода составляет основу ряда методов. Так, в растворе, содержащем  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{SCN}^-$ , перекись водорода образует эквивалентное количество роданидного комплекса железа(III), поглощение которого измеряют после экстракции амилловым спиртом [26]. Окисляя железо(II), перекись водорода обеспечивает комплекс железа(II) с 1,10-фенантролином и батофенантролином [32]. В присутствии молибдата аммония как катализатора перекись водорода выделяет из раствора иодида калия эквивалентное количество иода, которое определяют фотометрически [33].

Чувствительный метод определения перекиси водорода основывается на окислении в щелочной среде бесцветного лейкооснования фенолфталеина в присутствии ионов меди(II), в результате чего появляется красная окраска раствора [34]. Щелочной раствор фенолфталеина обесцвечивают (переводя его в лейкооснование) путем нагревания с цинковой пылью.

В методах, использующих восстановительные свойства перекиси водорода, к исследуемому раствору прибавляют известное количество бихромата. Избыток  $\text{Cr(VI)}$  определяют фотометрически с помощью *o*-дианизида [35]. В другом методе [36] перекись водорода определяют, используя уменьшение поглощения (при 418 нм) щелочного раствора феррицианида в результате реакции



## ЛИТЕРАТУРА

1. Pieters H. A., Hanssen W. J., Anal. Chim. Acta, 2, 712 (1948).
2. Pepkowitz L. P., Shirley E. L., Anal. Chem., 25, 1718 (1953).
3. Banks J., Analyst, 79, 170 (1954); 84, 700 (1959).
4. Brady L. J., Anal. Chem., 20, 1033 (1948).
5. Struszynski M., Minczewski J., Waszak S., Wacławik J., Przem. Chem., 32, 449 (1953).
6. Stafford C., Puckett J. E., Grimes M. D., Heinrich B. J., Anal. Chem., 27, 2012 (1955).
7. Karasek F. W., Loyd R. L., Lupfer D. E., Houser E. A., Anal. Chem., 28, 233 (1956).
8. Silverman L., Bradshaw W., Anal. Chim. Acta, 14, 514 (1956).
9. Wacławik J., Waszak S., Chem. anal., 2, 376 (1957); 4, 343 (1959); 8, 633 (1963).
10. Loomis W. F., Anal. Chem., 26, 402 (1954); 28, 1347 (1956).
11. Buchoff L. S., Ingber N. M., Brady J. H., Anal. Chem., 27, 1401 (1955).
12. Meyling A. H., Frank G. H., Analyst, 87, 60 (1962).
13. John P. A., Winefordner J. D., Silver W. S., Anal. Chim. Acta, 30, 49 (1964).
14. Алексеевский В. Б., Ковальцов В. А., Федоров И. Н., Цыплятников Г. П., Зав. лаб., 28, 1440 (1962).
15. Williams D. D., Blachly C. H., Miller R. R., Anal. Chem., 24, 1819 (1952).
16. Pezacek J. T., ЖАХ, 17, 874 (1962).
17. Brooks F. R., Dimbat M., Treseder R. S., Lykken L., Anal. Chem., 24, 520 (1952).
18. Todd G. W., Anal. Chem., 27, 1490 (1955).
19. Deckert W., Z. anal. Chem., 153, 189 (1956).
20. Hunold G. A., Pietrulla W., Z. anal. Chem., 165, 20 (1959).
21. Bovee H. H., Robinson R. J., Anal. Chem., 33, 1115 (1961).
22. Galster H., Z. anal. Chem., 186, 359 (1962).
23. Koppe P., Muhle A., Z. anal. Chem., 210, 241 (1965).
24. Hauser T. R., Bradley D. W., Anal. Chem., 38, 1529 (1966).
25. Bravo H. A., Lodge J. P., Anal. Chem., 36, 671 (1964).
26. Egerton A. C., Everett A. J., Minkoff G. J., Anal. Chim. Acta, 10, 422 (1954).
27. Janicek G., Pokorny J., Chem. Listy, 49, 1315 (1955).
28. Satterfield C. N., Bonnell A. H., Anal. Chem., 27, 1174 (1955).
29. Pobiner H., Anal. Chem., 33, 1423 (1961).
30. Wolfe W. C., Anal. Chem., 34, 1328 (1962).

31. Meloon C. E., Mauck M., Huffman C., Anal. Chem., 33, 104 (1961).
32. Bailey R., Boltz D. F., Anal. Chem., 31, 117 (1959).
33. Ovenston T. C., Rees W. T., Analyst, 75, 204 (1950).
34. Dukes E. K., Hyder M. L., Anal. Chem., 36, 1689 (1964).
35. Buscarons F., Artigas J., Rodriguez-Roda C., Anal. Chim. Acta, 23, 214 (1960).
36. Ariz F., Mirza G. A., Talanta, 11, 889 (1964).

## КОБАЛЬТ

Кобальт (Co, ат. вес 58,93) чаще всего встречается в двухвалентном состоянии. В некоторых комплексах он довольно легко окисляется до Co(III). Гидроокись  $\text{Co}(\text{OH})_2$  осаждается при pH около 7,5 и не растворяется в избытке NaOH. Кобальт образует амминные, цианидные, тартратные и этилендиаминтетраацетатные комплексы. Хлоридные комплексы голубого цвета образуются в довольно концентрированных растворах хлоридов. Кобальт обладает хромофорными свойствами.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

### Экстракция

1-Нитрозонафтол-2 [1—3], часто используемый для фотометрического определения кобальта, применяется и для экстракционного ( $\text{CHCl}_3$ ) отделения кобальта от других металлов перед его определением, например с помощью нитрозо-R-соли.

Очень малые количества кобальта можно отделять вместе со следами других тяжелых металлов экстракцией дитизоном [4, 5]. В пределах pH 6—10 кобальт экстрагируется количественно. Устойчивость дитизоната кобальта при действии разбавленной HCl можно использовать для отделения кобальта от некоторых других металлов дитизоновой группы (например, Cd, Zn, Pb). Дитизонаты которых легко разрушаются разбавленной соляной кислотой [6].

Из других органических реагентов, применяемых для экстракционного отделения кобальта, можно назвать диэтилдитиокарбамат натрия [7] и 8-оксихинолин [8]. Швайцер и Хове [8a] исследовали экстракцию хелатов кобальта со многими органическими реагентами.

Кобальт образует прочные галогенидные комплексы, что используется для его экстракционного отделения от других металлов, в частности от никеля [9—11]. Шнеккер и Вердинг [12] исследовали экстракцию роданидных, хлоридных, бромидных и иодидных комплексов кобальта трибутилфосфатом, циклогексаном и гексоном (метилизобутилкетонем).

Экстракция роданидных комплексов кобальта непосредственно сочетается с его фотометрическим определением.

### Ионный обмен

При пропускании растворов металлов в 9 н. соляной кислоте через колонку с сильно основным анионитом поглощаются хлоридные комплексы кобальта, а также Cu, Zn и Fe(III), в то время как в растворе остаются Ni, Mn(II) и Cr(III), не образующие прочных хлоридных комплексов. Кобальт смывают с колонки 4 н. соляной кислотой. Разбавленная соляная кислота (например, 0,01 н.) вымывает Cu, Zn и Fe(III) [13—17].

Хазан и Коркиш [18] разделяли Co, Ni и Fe(III) в виде хлоридных комплексов на анионите дауэкс-1, используя водно-ацетоновые растворы.

Из раствора с pH 6,5—8 на анионите дауэкс-1 сорбируется цианидный комплекс кобальта, в то время как никель переходит в элюат. Кобальт вымывают соляной кислотой, разлагающей цианидный комплекс [19].



Орлова [20] пропускала раствор кобальта и марганца через колонку с катионитом в Н-форме, который задерживал оба металла. Кобальт вымывали с колонки водным раствором нитрозо-В-соли.

### Другие методы отделения кобальта

Для отделения следов кобальта от больших количеств никеля Люк [21] переводил кобальт в прочный аммиачный комплекс  $\text{Co(III)}$  и осаждал никель в виде  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ .

Следовые количества кобальта можно выделять соосаждением с лантаном [6], алюминием или марганцем, применяя феноларсоновую кислоту [22].

Из морской воды следовые количества кобальта выделяют карбонатом натрия с кальцием в качестве носителя [23].

Известны также попытки выделить кобальт на колонке с активированной окисью алюминия [24].

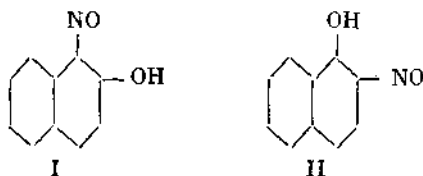
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Для фотометрического определения кобальта наиболее подходящими органическими реагентами являются 1-нитрозоафтол-2, 2-нитрозоафтол-1, нитрозо-В-соль. Эти реагенты содержат характерные нитрозо-гидроксильные группировки, являющиеся в определенных условиях специфичными для кобальта. Указанные реагенты обладают высокой чувствительностью. Два первых используются в экстракционно-фотометрических методах определения кобальта, последний — для его определения в водных растворах. Давно известный роданидный метод, который может применяться как в экстракционно-фотометрическом варианте, так и без экстракции, обладает значительно меньшей чувствительностью (более чем на порядок) и применяется для фотометрического определения относительно больших количеств кобальта.

Кроме этих методов (более подробно рассмотренных ниже), предложено много других, однако среди них нет методов, которые были бы лучше вышеуказанных.

#### Метод с применением 1-нитрозоафтола-2 или 2-нитрозоафтола-1

1-Нитрозоафтол-2 ( $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -афтол, кобальтон, I), а также изомерный ему 2-нитрозоафтол-1 ( $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -афтол, II)



реагируют с кобальтом, образуя внутрикомплексные соединения, растворимые в неполярных органических растворителях. 1-Нитрозоафтол-2 является одним из первых органических реагентов (Ильинский, 1885) и в течение длительного времени был известен в качестве реагента для гравиметрического определения кобальта. В реакции с нитрозоафтолами (в таутомерной хиноноксимной форме) кобальт окисляется кислородом воздуха до трехвалентного состояния. Комплекс кобальта с 1-нитрозоафтолом-2 имеет оранжевую окраску, а с 2-нитрозоафтолом-1 — коричнево-розовую. Кривые поглощения хлороформных растворов обоих комплексов представлены на рис. 40.

Молярный коэффициент поглощения комплекса кобальта с 1-нитрозоафтолом-2 при  $\lambda_{\text{макс}} = 415 \text{ нм}$  составляет  $2,9 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,49), а комплекса с 2-нитрозоафтолом-1 при  $\lambda_{\text{макс}} = 365 \text{ нм}$  —  $3,7 \cdot 10^4$  (удельное

поглощение 0,63). И 1-нитрозоафтол-2 [25—28], и 2-нитрозоафтол-1 [28—33], одинаково часто применяемые для фотометрического определения кобальта, обеспечивают, таким образом, очень высокую чувствительность определения. В качестве экстрагента чаще всего используют хлороформ, реже — четыреххлористый углерод, бензол, толуол, изоамилацетат.

Реакция между ионами кобальта и нитрозоафтолами протекает в слабо кислой среде, причем довольно медленно. Поэтому анализируемый раствор после добавления реагента оставляют стоять примерно на 30 мин.

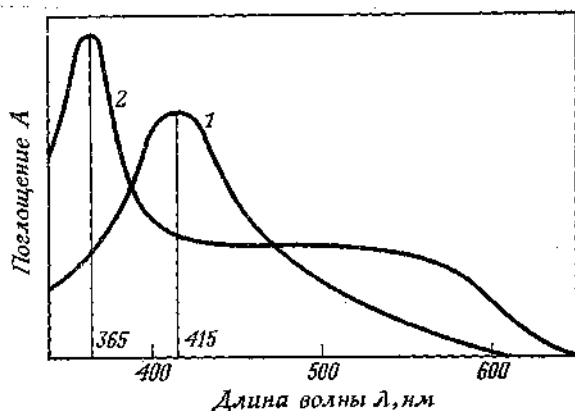


Рис. 40. Кривые поглощения хлороформных растворов комплексов кобальта.  
1 — комплекс с 1-нитрозоафтолом-1; 2 — комплекс с 2-нитрозоафтолом-2.

Добавление перекиси водорода способствует окислению  $\text{Co(II)}$  и поэтому ускоряет реакцию. При реакции 1-нитрозоафтола-2 с кобальтом среда должна иметь  $\text{pH} \geq 3$ , а в случае 2-нитрозоафтола-1 —  $\text{pH} \geq 4$ .

Образовавшийся комплекс кобальта очень устойчив и не разлагается даже довольно концентрированной (например, 2 н.) соляной кислотой, которая разрушает другие комплексы, образующиеся в слабо кислой среде, например с Ni, Cu, Fe, Cr. Избыток свободного, не связанного с кобальтом нитрозоафтола удаляют из экстракта раствором едкого натра.

Большие количества железа(III) удаляют экстракцией или маскируют фторидами. Введение в анализируемый раствор цитратов предотвращает осаждение металлов, гидролизующихся при  $\text{pH}$  среды, в которой осуществляется реакция кобальта с нитрозоафтолом.

1-Нитрозоафтол-2 применяют для определения кобальта в чугунах и сталях [27], олове [6], серебре [5], растительных материалах [26, 34], щелочах [35], а 2-нитрозоафтол-1 — для определения кобальта в чугунах и сталях [30—32, 36, 37], никеле [31], почве [29, 32], кормах и удобрениях [38], металлическом натрии [39], пищевых продуктах [40].

#### Реагенты и растворы

1. 1-Нитрозоафтол-2, 0,5%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте. Для очистки раствор перед применением встряхивают с активированным углем и необходимое количество его фильтруют через бумажный фильтр.

2. 2-Нитрозоафтол-1, 0,5%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте очищают, как указано выше.

3. Стандартный раствор кобальта, 1 мг/мл  $\text{Co}$ . Растворяют 4,7800 г сульфата кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в воде с добавлением 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и раствор разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л. (Можно взять 2,6300 г безводного сульфата кобальта, который получают прокаливанием гидратиро-

ванной соли при  $\sim 400^\circ$ . Безводная соль растворяется медленнее.) Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением исходного раствора водой.

4. Перекись водорода, 3%-ный раствор.
5. Соляная кислота, 2 н. раствор.
6. Едкий натр, 2 н. раствор.
7. Хлороформ.

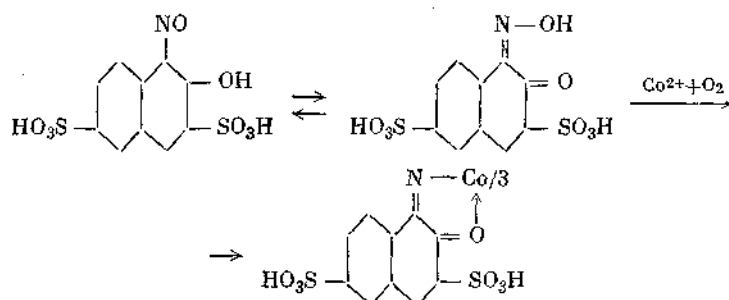
### Методика определения

К анализируемому раствору, содержащему не более 50  $\mu\text{г}$  Co, добавляют раствор аммиака до установления  $\text{pH} \sim 4,1$ , 1 мл раствора перекиси водорода и 1 мл раствора 1-нитрозо-2-нафтола-2 (или 2-нитрозо-1-нафтола-1); смесь перемешивают и оставляют на 30 мин. Реакционную смесь переносят в делительную воронку и экстрагируют двумя порциями хлороформа. Объемные экстракты встряхивают с 2 н. соляной кислотой, а затем с двумя порциями 2 н. раствора едкого натра. После промывания водой экстракт разбавляют хлороформом до метки в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньше), перемешивают и измеряют оптическую плотность при 415  $\text{нм}$  (голубой светофильтр) или в случае 2-нитрозо-1-нафтола-1 — при 365  $\text{нм}$ ; в качестве раствора сравнения используют хлороформ.

### Метод с применением нитрозо-R-соли

Нитрозо-R-соль (двунариевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) является производной 1-нитрозо-2-нафтола-2. Оба реагента практически специфичны на кобальт. Благодаря присутствию сульфогрупп в молекуле нитрозо-R-соли как сам реагент, так и его комплекс с кобальтом в отличие от 1-нитрозо-2-нафтола-2 растворяются в воде и не растворяются в неполярных органических растворителях. Нитрозо-R-соль применяют для определения кобальта в водной среде.

Согласно Малюге [41], в реакции с кобальтом принимает участие хиноноксимная таутомерная форма нитрозо-R-соли:



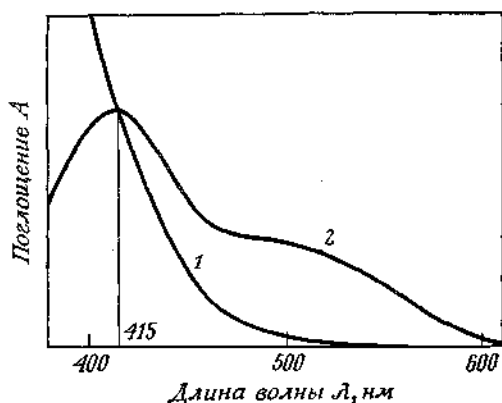
В ходе реакции  $\text{Co(II)}$  окисляется до  $\text{Co(III)}$  кислородом воздуха.

В кислом растворе реагент обладает желтой окраской, а комплекс — красной. На рис. 41 представлены соответствующие кривые поглощения. Молярный коэффициент поглощения раствора комплекса кобальта с нитрозо-R-солью при  $\lambda_{\text{макс}} = 415 \text{ нм}$  составляет  $3,5 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,60). При  $\lambda = 500$ , когда влияние окраски реагента на окраску комплекса незначительно,  $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ .

Поглощение раствора комплекса кобальта можно измерять с большей чувствительностью при 415–425  $\text{нм}$  или с меньшей чувствительностью при 500–520  $\text{нм}$  [42]. Оптическую плотность при 415  $\text{нм}$  следует измерять относительно раствора холостого опыта. При измерении оптической плотности при  $\lambda \geq 500 \text{ нм}$  в качестве раствора сравнения можно использовать раствор холостого опыта или воду.

Некоторые авторы [43, 44] удаляют избыток нитрозо-*R*-соли при помощи окислителей, например брома, бромата калия, перекиси водорода.

Реакцию кобальта с нитрозо-*R*-солью проводят обычно при нагревании в слабо кислой среде в присутствии ацетатного буфера. Затем раствор довольно сильно подкисляют соляной или азотной кислотой с целью разложения комплексов нитрозо-*R*-соли с другими металлами (с *Cu*, *Ni*, *Fe*, *Mn* и др.), менее прочными, чем комплекс кобальта(III) [45—48]. Добавлением фосфорной кислоты или щелочного фторида маскируют железо(III), которое в среде соляной кислоты имеет собственную желтую окраску.



Р и с. 41. Кривые поглощения водных растворов.

1 — нитрозо-*R*-соль; 2 — комплекс с кобальтом (измерения относительно раствора реагента).

От больших количеств других металлов кобальт предварительно отделяют описанными выше методами или эти металлы, например железо, отделяют от кобальта путем экстракции хлоридного комплекса [49].

При определении кобальта в присутствии относительно больших количеств металлов, реагирующих в слабо кислой среде с нитрозо-*R*-солью, к анализируемому раствору необходимо добавлять больше реагента.

Уайз и Брандт [50] для определения кобальта применяли аналогичный реагент — нитрозо-*N*-соль (натриевая соль 2-нитрозо-нафтол-1-4-сульфокислоты).

Фотометрическим методом с применением нитрозо-*R*-соли определяют кобальт в биологических материалах [1, 51, 52], почве и кормах [24, 43], рудах и минералах [3, 49, 53, 54], цементах [55], чугунах и сталях [55], алюминиевых сплавах [56], соединениях бериллия [57], никеле [11, 21, 58], висмуте [2], уране [7], цирконии [59, 60], титане [59], вольфраме [61], морской воде [23].

#### Реагенты и растворы

1. Нитрозо-*R*-соль, 0,1%-ный раствор. Хранят в сосуде темного стекла.
2. Стандартный раствор кобальта, 1 мг/мл *Co*. О приготовлении см. стр. 209.
3. Ацетат натрия, 30%-ный раствор.
4. Фосфорная кислота, концентрированная.

#### Методика определения

Анализируемый раствор, содержащий не более 50 мкг *Co*, нейтрализуют разбавленным аммиаком, после чего подкисляют 2 мл 1 н. соляной кислоты. Добавляют 5 мл раствора нитрозо-*R*-соли, 5 мл ацетата натрия, нагревают до кипения и поддерживают слабое кипение смеси в течение 1 мин. К охлаж-

денному раствору прибавляют 1 мл фосфорной кислоты и 3 мл соляной кислоты (1 : 1); нагревают до кипения и кипятят в течение 1 мин. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 415 нм (голубой светофильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

### Роданидный метод

В концентрированном растворе роданида (калия, натрия или аммония) ионы кобальта образуют голубое окрашивание, которое практически исчезает при разбавлении раствора водой (вследствие диссоциации комплекса). Добавление ацетона или другого смешивающегося с водой органического растворителя, уменьшающего диэлектрическую постоянную воды (например, спирта) и вследствие этого и диссоциацию комплекса, вызывает появление голубой окраски. Исследования Бабко и Драко [62], а также других авторов [63, 64] показали, что в голубом растворе преобладает комплекс  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . В растворах с меньшей концентрацией  $\text{SCN}^-$  и в отсутствие ацетона находятся главным образом слабо окрашенные (розового цвета) ионы  $[\text{Co}(\text{SCN})]^{+}$ .

Интенсивность окраски зависит от концентрации  $\text{SCN}^-$  и ацетона. Установлено, что в 50%-ном растворе ацетона, начиная с 10%-ной концентрации KSCN, не наблюдается увеличения интенсивности голубой окраски с дальнейшим увеличением концентрации KSCN. Концентрация кислоты оказывает влияние на интенсивность окраски, поэтому ее необходимо поддерживать на одном уровне (в пределах 0,1—1 н. HCl) как в анализируемых растворах, так и в растворах сравнения [65].

При  $\lambda_{\text{макс}} = 620$  нм молярный коэффициент погашения (при концентрации KSCN 10% и ацетона 50%) составляет  $1,9 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,032).

Фотометрическому определению кобальта роданидным методом мешает железо(III), образующее с  $\text{SCN}^-$  интенсивно окрашенные комплексы. Большие его количества необходимо отделять [например, экстракцией или осаждением  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ], а малые — маскировать с помощью фторидов, фосфатов, пирофосфатов или восстанавливать до Fe(II) аскорбиновой кислотой или хлоридом олова(II).

Определению кобальта мешают и другие металлы, образующие окрашенные роданидные комплексы (например V, Bi, U, Cu, Mo, W), а также металлы, реагирующие с  $\text{SCN}^-$  с образованием осадков [Ag, Cu(I)], и металлы, связывающие ионы роданида в бесцветные комплексы (например, Hg). В больших концентрациях мешают ионы, обладающие собственной окраской (например, Ni, Cr). Медь(II) можно маскировать с помощью тиосульфатов или тиомочевины, а ванадий — винной кислотой (в присутствии ацетатного буфера).

Китсон [66] определял роданидным методом одновременно кобальт, железо и медь, измеряя оптическую плотность раствора соответственно при 625, 480 и 380 нм.

Вместо фотометрирования водно-ацетонового раствора можно экстрагировать роданидный комплекс кобальта кислородсодержащими растворителями, например смесью (1 : 1) эфира и изоамилового спирта, а также метилизопропилкетона [67], гексоном, ацетилацетоном [68, 69], циклогексаном, трибутилфосфатом [70]. Молярный коэффициент погашения комплекса кобальта в смеси (1 : 1) эфира с изоамиловым спиртом ниже молярного коэффициента погашения в водно-ацетоновой среде примерно на 30%.

Анионный роданидный комплекс кобальта можно связывать в ионные пары некоторыми органическими основаниями и экстрагировать хлороформом или другими неполярными растворителями. Для этой цели применяют хлорид тетрафениларсония [71, 72], хлорид трифенилметиларсония [73],

трибутиламин [74], триизооктиламин [75], три-*n*-октиламин [75а], три-каприлметиламин [76] и диантипирилметан [77, 78]. С помощью последнего экстракционным методом отделяют малые количества кобальта от макроколичеств никеля [78].

Роданидный метод (в различных вариантах) применяют для определения кобальта в сталях [68, 72], никеле [70, 77], бериллии [69], урановых материалах [71], марганцевых рудах [79].

#### Реагенты и растворы

1. Роданид калия (или аммония), 50%-ный раствор.
2. Стандартный раствор кобальта, 1 мг/мл Со. О приготовлении см. стр. 209.
3. Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор, свежеприготовленный.
4. Ацетон.
5. Раствор тиосульфата—фосфата. Растворяют в воде 40 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 10 г  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; раствор разбавляют водой до 250 мл.
6. Экстрагент — смесь (1 : 1) этилового эфира и изоамилового спирта.

#### Методика определения

**Водно-ацетоновый вариант.** К анализируемому раствору, содержащему до 1 мг Со, в мерной колбе емкостью 50 мл прибавляют соляную кислоту в таком количестве, чтобы в конечном объеме ее концентрация составляла примерно 0,5 н. Вводят 10 мл раствора роданида. Если появится красная окраска, что указывает на присутствие железа, то прибавляют по каплям раствор аскорбиновой кислоты до обесцвечивания и еще 1 мл избытка. Приливают 25 мл ацетона, смесь разбавляют водой до метки. перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного голубого раствора при 620 нм (красный светофильтр) относительно воды.

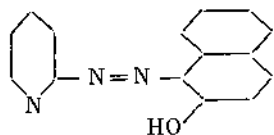
**Экстракционный вариант.** Анализируемый раствор, содержащий не более 1 мг Со, слегка подкисляют, прибавляют 5 мл тиосульфатно-фосфатного раствора, 10 мл раствора роданида и устанавливают рН 3,5—4,0. Раствор переносят в делительную воронку и роданидный комплекс кобальта экстрагируют 2—3 порциями смеси эфира с изоамиловым спиртом. Объединенные экстракты в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньшей) разбавляют экстрагентом до метки и измеряют оптическую плотность при 620 нм (красный светофильтр) относительно экстрагента.

#### Другие методы определения кобальта

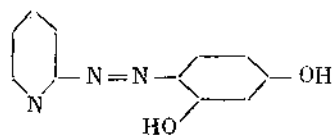
Среди органических реагентов, применяемых для определения кобальта, имеется группа нитрозосоединений — реагентов, родственных рассмотренным выше нитрозоафтолам. К ним принадлежат 3-нитрозосалициловая кислота [80], изонитрозодиметилдигидрорезорцин (изонитрозодинедон) [81], изонитрозомалонилгуанидин [82], 2,7-динитрозохромотроновая кислота [83], монометилловый эфир нитрозорезорцина [84], 2-тио-4-амино-5-нитрозо-6-оксипиримидин ( $\epsilon = 2,6 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 396$  нм) [85].

Давно установлено, что диметилглиоксим — известный реагент на никель — образует с кобальтом в аммиачнощелочной среде или в среде пиридина растворимый в воде коричневый комплекс, что может быть использовано для определения кобальта. Для этой цели предложен также ряд других оксимов:  $\alpha$ -фурилмонооксим [86, 87], никотинамидоксим [88], оксамидоксим [89], циклогексантрионитриоксим [90], пиридин-2-альдоксим [91], *n*-нитрофенилгидразон диацетилмонооксима [92].

Из азосоединений для фотометрического определения кобальта применяют 1-(2-пиридилазо)-нафтол-2 ( $\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 625$  нм) [93—96], 4-(2-пиридилазо)резорцин ( $\epsilon = 5,5 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 510$  нм) [94, 97, 98], эриохром черный А [99], пиридил-2-азохромотроповую кислоту [100], 3-метил-5-пропилпирирол-(2-азо-2')-фенол [101].



1-(2-Пиридилазо)нафтол-2



4-(2-Пиридилазо)резорцин

Многочисленную группу реагентов, используемых для определения кобальта, составляют соединения, содержащие серу в качестве атома-лиганда; к ним относятся рубеоноводородная кислота [102], *N,N'*-бис-(3-диметиламинопропил)-дитиооксамид [103], тиогликолевая кислота [104] и ее толуидиновое производное [105], 2,3-хиноксалинодитиол [106], 1-фенилтно-семикарбазид [107], *n*-(меркаптоацетида)-бензолсульфокислота [108], *N,N'*-этилен-бис-(*o*-меркапто)-бензамид [109], этилксантогенат калия [110], диэтилдитиокарбамат натрия [111, 112].

В растворе с pH 2—4 в присутствии 1,10-фенантролина кобальт(II) восстанавливает железо(III), и при этом образуется ферроин (обладающий интенсивной красной окраской) в количестве, пропорциональном содержанию кобальта в растворе [113, 114]. Метод, основанный на этой реакции, применяют для определения кобальта в металлическом натрии [113] и в никеле [114]. Из реагентов, родственных 1,10-фенантролину, для определения кобальта нашли применение 2,2',2''-трипиридил [115] и неокупроин [116].

Ряд методов, обладающих невысокой чувствительностью, основан на использовании в качестве реагентов комплексона III [117, 118] и комплексона IV (1,2-диаминоциклогексантауксусной кислоты) [119].

Из других органических реагентов для определения кобальта нашли применение 8-оксихинолин [120], ализарин S [121], теноилтрифторацетон [122, 123], пиридин-2,6-дикарбоновая кислота [124], гидразид муравьиной кислоты [125], *N,N'*-бис-(*o*-аминобензилиден)-этилендиамин [126], биурет [127], глицерин [128]. Два последние реагента дают цветные реакции с кобальтом в сильно щелочных растворах.

Из неорганических комплексов, кроме роданидных, для определения кобальта используются также голубой хлоридный [129, 130], цианидный [19], а также окрашенный комплекс, образуемый кобальтом с перекисью водорода в среде  $\text{NaHCO}_3$  [131].

Большие количества кобальта определяют методом дифференциальной спектрофотометрии в виде окрашенного иона  $\text{Co}^{2+}$  в среде хлорной кислоты [132].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Saltzman B. E., Anal. Chem., 27, 284 (1955).
2. Назаренко В. А., Шумарева Г. Г., Зав. лаб., 24, 932 (1958).
3. Cogan E., Anal. Chem., 32, 973 (1960).
4. Monnier D., Haerdi W., Vogel J., Wenger P. E., Helv. Chim. Acta, 42, 1846 (1959).
5. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 9, 87 (1964).
6. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
7. Suzuki M., Takeuchi T., Japan Analyst, 9, 179 (1960).
8. Duffield W. D., Analyst, 84, 455 (1959).
- 8a. Schweitzer G. K., Howe L. H., Anal. Chim. Acta, 37, 316 (1967).
9. Forsythe J. H., Magee R. J., Wilson C. L., Talanta, 1, 249 (1958).
10. Musil A., Weidmann G., Mikrochim. Acta, 1959, 476.
11. Athavale V. T., Gulavane S. V., Tiliu M. M., Anal. Chim. Acta, 23, 487 (1960).

12. Specker H., Werding G., Z. anal. Chem., 200, 337 (1964).
13. Moore G. E., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 843 (1952); 75, 1460 (1953).
14. Thiers R. E., Williams J. F., Yoe J. H., Anal. Chem., 27, 1725 (1955).
15. Kořlická M., Stefaňská B., Rudy Metale, 2, 117 (1957).
16. Рабчи́ков Д. И., Бопу́сова Л. В., ЖАХ, 13, 340 (1958).
17. Vogel J., Monnier D., Haerdi W., Wenger P. E., Helv. Chim. Acta, 43, 217 (1960).
18. Hazan I., Korkisch J., Anal. Chim. Acta, 32, 46 (1965).
19. Ziegler M., Rittner W., Z. anal. Chem., 165, 197 (1959).
20. Орлова Л. М., Зав. лаб., 25, 417 (1959).
21. Luke C. L., Anal. Chem., 32, 836 (1960).
22. Алимарин И. П., Брагина А. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 377 (1960).
23. Forster W., Zeitlin H., Anal. Chim. Acta, 34, 211 (1966).
24. Jensen E., Anal. Chim. Acta, 7, 561 (1952).
25. Кожарь Н. П., Толмачев В. Н., ЖАХ, 5, 21 (1950).
26. Baron H., Z. anal. Chem., 140, 173 (1953).
27. Graue G., Eckhard S., Gradtke W., Angew. Chem., 71, 28 (1959).
28. Пешкова В. М., Бочкова В. М., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 125 (1958).
29. Almond H., Anal. Chem., 25, 166 (1953).
30. Claassen A., Daamen A., Anal. Chim. Acta, 12, 547 (1955).
31. Pontet M., Chim. analyt., 37, 372 (1955).
32. Clark L. J., Anal. Chem., 30, 1153 (1958).
33. Nielsch W., Mikrochim. Acta, 1959, 725.
34. Krauze A., Chem. anal., 6, 711 (1961).
35. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
36. Rooney R. C., Metallurgia, 58, 205 (1958); 62, 175 (1960).
37. Needleman M., Anal. Chem., 38, 915 (1966).
38. Schüller H., Mikrochim. Acta, 1959, 107.
39. Silverman L., Seitz R. L., Anal. Chim. Acta, 20, 340 (1959).
40. Chojnicka B., Szyszko E., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 15, 23 (1964).
41. Мамюга Д. П., ЖАХ, 1, 176 (1946); 2, 323 (1947).
42. Claassen A., Westerveld W., Rec. trav. chim., 67, 720 (1948).
43. Gallego R., Deijs W. B., Feldmeijer J. H., Rec. trav. chim., 71, 987 (1952).
44. Shipman W. H., Lai J. R., Anal. Chem., 28, 1151 (1956).
45. Haerdi W., Vogel J., Monnier D., Wenger P. E., Helv. Chim. Acta, 42, 2334 (1959).
46. Pascual J. N., Shipman W. H., Simon W., Anal. Chem., 25, 1830 (1953).
47. Shipman W. H., Foti S. C., Simon W., Anal. Chem., 27, 1240 (1955).
48. Финкельштейн Д. Н., Зав. лаб., 22, 648 (1956).
49. Aubry J., Laplace G., Bull. Soc. Chim. France, 18, 204 (1951).
50. Wise W. M., Brandt W. W., Anal. Chem., 26, 693 (1954).
51. Pohl F. A., Demmel H., Anal. Chim. Acta, 10, 554 (1954).
52. Haerdi W., Vogel J., Monnier D., Wenger P. E., Helv. Chim. Acta, 43, 869 (1960).
53. Guerin B. D., Analyst, 81, 409 (1956).
54. Kunz M., Duczynińska E., Rudy Metale, 8, 302 (1963).
55. Monnier D., Haerdi W., Vogel J., Anal. Chim. Acta, 23, 577 (1960); 24, 365 (1961).
56. Jean M., Anal. Chim. Acta, 7, 523 (1952).
57. Ovenston T. C., Parker C. A., Anal. Chim. Acta, 4, 142 (1950).
58. Mizutke A., Iida Y., Hirano S., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem., Sect., 61, 1459 (1958).
59. Wood D. F., Clark R. T., Talanta, 2, 1 (1959).
60. Vogel J., Monnier D., Haerdi W., Anal. Chim. Acta, 24, 55 (1961).
61. Norwitz G., Gordon H., Anal. Chem., 37, 417 (1965).
62. Бабо А. К., Драко О. Ф., ЖОХ, 19, 1809 (1949); Зав. лаб., 16, 1162 (1950).
63. Katzin L. I., Geber E., J. Am. Chem. Soc., 72, 5659 (1950).
64. West P. W., De Vries C. G., Anal. Chem., 23, 334 (1951).
65. Verma M. R., Gupta P. K., Z. anal. Chem., 196, 187 (1963).
66. Kitson R. E., Anal. Chem., 22, 864 (1950).
67. Kinnunen J., Merikanto B., Wennerstrand B., Chemist-Analyst, 43, 21 (1954).
68. Brown W. B., Steinbach J. F., Anal. Chem., 31, 1805 (1959).
69. Hibbits J. O., Rosenberg A. F., Williams R. T., Talanta, 5, 250 (1960).
70. Jackwerth E., Schneider E. L., Z. anal. Chem., 207, 188 (1965).
71. Aijfsprung H. E., Barnes N. A., Potratz H. A., Anal. Chem., 23, 1680 (1951).
72. Pepkowitz L. P., Marley J. L., Anal. Chem., 27, 1330 (1955).
73. Ellis K. W., Gibson N. A., Anal. Chim. Acta, 9, 275 (1953).
74. Ziegler M., Glemser O., Preisler E., Angew. Chem., 68, 411 (1956).
75. Selmer-Olsen A. R., Anal. Chim. Acta, 31, 33 (1964).
- 75a. Watanabe H., Akatsuka K., Anal. Chim. Acta, 38, 547 (1967).



76. Wilson A. M., McFarland O. K., Anal. Chem., 35, 302 (1963).
77. Сокколова Е. В., Песус А. С., Панова Н. И., ЖАХ, 12, 489 (1957).
78. Бабко А. К., Данилова В. Н., Зав. лаб., 30, 1198 (1964); ЖАХ, 20, 1341 (1965).
79. Cyrankowska M., Downarowicz J., Chem. anal., 11, 727 (1966).
80. Perry M. H., Serfass E. J., Anal. Chem., 22, 565 (1950).
81. Van Den Bossche W., Hoste J., Anal. Chim. Acta, 18, 564 (1958).
82. Jean M., Anal. Chim. Acta, 6, 278 (1952).
83. Sommer L., Hakl J., Mikrochim. Acta, 1963, 260.
84. Peach S. M., Analyst, 81, 371 (1956).
85. Waksmundzki A., Przeszlakowski S., Chem. anal., 9, 69 (1964).
86. Martinek J., Hovorka V., Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 246 (1957).
87. Абдель Пасак Джафар, Асмазова Е. К., Пешкова В. М., Вестн. МГУ, 1966, № 1, 65.
88. Tripathi K. K., Banerjee D., Z. anal. Chem., 168, 407 (1959).
89. Pearce G. A., Pflaum R. T., Anal. Chem., 32, 213 (1960).
90. Frierson W. J., Patterson N., Harrill H., Marable N., Anal. Chem., 33, 1096 (1961).
91. Gagliardi E., Pressinger P., Mikrochim. Acta, 1965, 791.
92. Deshmukh G. S., Anand V. D., Pandey C. M., Z. anal. Chem., 182, 170 (1961).
93. Goldstein G., Manning D. L., Menis O., Anal. Chem., 31, 192 (1959).
94. Iwamoto T., Fujimoto M., Anal. Chim. Acta, 29, 282 (1963).
95. Püschel R., Lassner E., Illaszewicz A., Chemist-Analyst, 55, 40 (1966).
96. Püschel R., Lassner E., Katzengruber K., Z. anal. Chem., 223, 414 (1966).
97. Pollard F. H., Hanson P., Geary W. J., Anal. Chim. Acta, 20, 26 (1959).
98. Бучес А. И., Неаков Б. М., ЖАХ, 18, 208 (1963).
99. Amin A. M., Abd El Raheem A. A., Osman F. A., Z. anal. Chem., 167, 8 (1959).
100. Majumdar A. K., Chatterjee A. B., Talanta, 13, 821 (1966).
101. Черепашин А. И., ЖАХ, 21, 502 (1966).
102. Jacobs W. D., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 20, 332 (1959).
103. Jacobs W. D., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 20, 435 (1959).
104. Anand V. D., Deshmukh G. S., Pandey C. M., Anal. Chem., 33, 1933 (1961).
105. Бучес А. И., Наку А., ЖАХ, 19, 475 (1964).
106. Burke R. W., Yoe J. H., Anal. Chem., 34, 1378 (1962).
107. Кошкин Н. В., Шпейнер Н. М., ЖАХ, 18, 757 (1963).
108. Gupta H. K., Sogani N. C., Anal. Chem., 31, 918 (1959).
109. Бучес А. И., Виль Д. Х., ЖАХ, 21, 327 (1966).
110. Пилипенко А. Т., Улько Н. В., ЖАХ, 10, 299 (1955).
111. Pribil R., Jenik J., Kobrova M., Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 470 (1954).
112. Столяров К. П., ЖАХ, 16, 452 (1961).
113. Vydra F., Pribil R., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 3081 (1961); Z. anal. Chem., 188, 273 (1962).
114. Ганзбург Г. М., Мальцева Г. В., Зав. лаб., 31, 406 (1965).
115. Miller R. R., Brandt W. W., Anal. Chem., 26, 1968 (1954).
116. Nebesar B., Anal. Chem., 36, 1961 (1964).
117. Pribil R., Matik J., Chem. Listy, 45, 237 (1951).
118. Silverstone N. M., Bach B. B., Metallurgia, 63, 205 (1961).
119. Jacobsen E., Selmer-Olsen A. R., Anal. Chim. Acta, 25, 476 (1961).
120. Mukhedkar A. J., Deshpande N. V., Anal. Chem., 35, 47 (1963).
121. Mukherji A. K., Dey A. K., Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 521 (1958).
122. Majumdar S. K., De A. K., Z. anal. Chem., 177, 97 (1960); Anal. Chim. Acta, 27, 153 (1962).
123. De A. K., Rahaman M. S., Anal. Chim. Acta, 34, 233 (1966).
124. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 182, 259 (1961).
125. Nashmi M. H., Rashid A., Umar M., Azam F., Anal. Chem., 38, 439 (1966).
126. Berge H., Mennenga H., Z. anal. Chem., 213, 346 (1965).
127. Gustin V. K., Sweet T. R., Anal. Chem., 33, 1942 (1961).
128. Нессонова Г. Д., Погосац Е. К., Лишевская М. О., Зав. лаб., 29, 786 (1959).
129. Sherwood A. E., Metallurgia, 64, 47 (1961).
130. LeRoy P., Yoe J. H., Talanta, 12, 657 (1965).
131. Mori M., Shibata M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75, 1044 (1954).
132. Pall A., Svehla G., Erdey L., Talanta, 11, 1383 (1964).

## КРЕМНИЙ

Кремний (Si, ат. вес 28,09) в соединениях встречается главным образом в виде четырехвалентного положительно заряженного, например в двуокиси кремния  $\text{SiO}_2$  и в кремниевых кислотах. Характерным для кремния является образование комплексов с молибденом (гетерополиокислот) и с ионами фтора (например,  $\text{SiF}_4$ ).

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

## Отгонка

При отделении кремния отгонкой используется летучесть его тетрафторида  $\text{SiF}_4$ . Отгонку [1, 2] проводят из среды хлорной или серной кислоты в присутствии избытка  $\text{HF}$  при нагревании в платиновом или серебряном аппарате. Отгоняемый тетрафторид кремния поглощают раствором  $\text{NaOH}$  или  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Применяется также медленное выделение  $\text{SiF}_4$  методом микродиффузии Коввея [3, 4]. Хаузенхольдер и Рассел [4] разлагали образцы (например, медь, алюминий, сплавы железа, доломит, двуокись титана) кислотами в пластмассовом стаканчике, после чего прибавляли плавиковую кислоту. Выделяющийся  $\text{SiF}_4$  поглощался раствором  $\text{NaOH}$ , налитым в другой стаканчик, помещенный рядом. Оба стаканчика были заключены в закрытый пластмассовый сосуд. Температура реакции  $70^\circ$ , продолжительность количественного отделения кремния 18 час.

## Экстракция

Кремнемолибденовую кислоту можно экстрагировать из сильно кислой среды (например, из 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) органическими кислородсодержащими растворителями [5—7], что непосредственно сочетается с последующим фотометрическим определением кремния в виде желтой кремнемолибденовой кислоты или в виде кремнемолибденовой сини. Кремнемолибденовая кислота и ее восстановленная форма (синь) экстрагируются также толуолом, хлороформом и смесью  $\text{CHCl}_3$  с изоамиловым спиртом в присутствии аминов большого молекулярного веса [8—10].

## Ионный обмен

Аниониты и катиониты могут использоваться в равной мере как для выделения малых количеств кремния, так и для отделения от кремния других катионов и анионов [11—15]. Викболд [11] предложил использовать для отделения кремния сильно основные аниониты в  $\text{Cl}^-$ -форме, удерживающие кремний в виде аниона  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Кремний вымывают из колонки раствором борной кислоты. Этот метод применяют для отделения кремния от фосфатов, арсенатов и других анионов [12, 13, 15]. На слабо основных анионитах кремний отделяют от других анионов в виде растворимой кремниевой кислоты [12, 14].

## Осаждение и другие методы отделения кремния

Марченко и Касюра [16] выделяли микрограммовые количества кремния соосаждением кремниевой кислоты с ниобием в качестве носителя (осаждаемого в виде ниобиевой кислоты). Этот метод позволяет полностью отделять кремний от больших количеств фосфора(V), мышьяка(V), железа(III) и алюминия.

Миллиграммовые количества кремниевой кислоты количественно выделяют из растворов без применения носителей путем обезвоживания ее при выпаривании с хлорной кислотой.

При сплавлении проб различных материалов со щелочами ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) и выщелачивании плава водой кремниевая кислота переходит в раствор, а большинство элементов, например Fe, Ti, Cu, Ni, Zr, остаются в осадке. Количества кремниевой кислоты, задерживаемые осадком, незначительны.

Кремниевую кислоту можно отделить от элементарного кремния, используя ее растворимость в 40%-ной  $\text{HBF}_4$  при нагревании не выше  $70^\circ$  [17].

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Кремний определяют фотометрически почти исключительно в виде желтой кремнемолибденовой гетерополиокислоты (метод, обладающий умеренной чувствительностью) или после ее восстановления в виде кремнемолибденовой сини (высокочувствительный метод).

## Определение в виде кремнемолибденовой гетерополиокислоты

В щелочных растворах кремниевая кислота находится в виде ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$ . В разбавленных растворах (с концентрацией 0,1 мг/мл Si) при pH в пределах 1—8 устойчива растворимая в воде мономерная форма кремниевой кислоты  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . В более концентрированных растворах при той же кислотности кремниевая кислота дает полимерные формы (сначала дикремниевую кислоту и далее поликремниевые кислоты, которые превращаются в коллоиды).

Растворимая монокремниевая кислота реагирует с молибденовой кислотой в среде с pH 1—2 (оптимальное значение pH  $\sim 1,4$ ) с образованием растворимой комплексной  $\beta$ -кремнемолибденовой гетерополиокислоты  $\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot a\text{H}_2\text{O}$ . Ее окраска используется для фотометрического определения кремния [18—21]; этот метод характеризуется невысокой чувствительностью. Максимум поглощения комплексного соединения находится в ультрафиолетовой части спектра при  $\sim 300$  нм. При 400 нм молярный коэффициент поглощения составляет  $2,2 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,08). В присутствии трихлоруксусной кислоты интенсивность окраски кремнемолибденовой кислоты значительно увеличивается [22].

При более высоких значениях pH (2,5—4) образуется  $\alpha$ -кремнемолибденовая кислота, более устойчивая, чем  $\beta$ -форма, но ее поглощение при 400 нм в 2 раза меньше. При 329 нм поглощение  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм кремнемолибденовой кислоты оказывается одинаковым [23]. Установлено также существование третьей формы кремнемолибденовой кислоты —  $\gamma$ -формы [24]. Кремний часто определяют, используя окраску  $\alpha$ -кремнемолибденовой кислоты [25—28]. На образование отдельных форм кремнемолибденовой кислоты, кроме pH, оказывают влияние температура и соотношение концентраций Si и Mo, а также степень полимеризации ионов молибдата [29—31]. В среде с pH  $> 7$  устойчивы ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ , но в кислом растворе они полимеризуются.

Из вышеизложенного следует, что для достижения высокой точности результатов рассматриваемым методом необходимо точно соблюдать одинаковые условия как при проведении анализа, так и при построении калибровочного графика с применением стандартного раствора кремния.

Кремниевую кислоту переводят в мономерную форму сплавлением с содой и подкисляют раствор, полученный после выщелачивания плава. Для этого можно также добавить раствор едкого натра к анализируемому кислому раствору и нагреть его. В этих условиях коллоидная кремниевая кислота переходит в монокремниевую кислоту и после подкисления раствора остается в виде монокремниевой кислоты (при соответствующей концентрации и кислотности раствора).

При нагревании кремниевой кислоты с разбавленной фтористоводородной кислотой образуется растворимая кремнефтористоводородная кислота  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Последующим добавлением хлорида алюминия или борной кислоты связывают избыток HF (образуются прочные комплексы  $\text{AlF}_3$  или  $\text{BF}_3$ ), вследствие чего  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  разлагается с образованием монокремниевой кислоты  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

Определению кремния молибдатным методом мешают фосфор(V), германий(IV) и мышьяк(V), также образующие желтые гетерополиокислоты (окраска кремнемолибденовой кислоты относительно слаба). Перед определением

кремния можно отделить германий и мышьяк отгонкой или экстракцией в виде  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{AsCl}_3$  (см. стр. 158 и 261). Фосфорномолибденовую и мышьякомolibденовую кислоты отделяют от кремнемолибденовой кислоты экстракцией ее изобутилацетатом при pH 0,3—1. Экстракционное отделение кремния от фосфора и мышьяка рассматривается в работах [32—34].

Образовавшуюся фосфорномолибденовую кислоту разрушают тартратами, пикратами или оксалатами. Для предотвращения ослабления окраски кремнемолибденовой кислоты любым из указанных реагентов, маскирующих фосфор, их нужно вводить только после полного развития окраски кремнемолибденовой кислоты [21, 34, 35].

Ионы железа мешают определению кремния. Большие количества железа предварительно отделяют экстракцией, а небольшие количества можно маскировать фосфорной кислотой [25].

Рассматриваемым методом кремний определяют в чугунах и сталях [29, 36, 37], алюминии [38], различных металлах [39], огнеупорных материалах [27], минералах [28, 40], ангидриде [9], соединениях магния [35], криолите [41], фтористоводородной кислоте [42], воде [7, 43].

Соединение, образуемое кремнемолибденовой кислотой с кристаллическим фиолетовым (основной краситель), экстрагируют из 3 н. соляной кислоты смесью (3 : 2) циклогексанола и изоамилового спирта ( $\lambda_{\text{max}} = 582 \text{ нм}$ ) [44]. В присутствии пиридина интенсивность окраски экстракта значительно возрастает.

#### *Реагенты и растворы*

1. Молибдат аммония, 10%-ный раствор с pH  $7,4 \pm 0,2$  (устанавливают с помощью аммиака).

2. Стандартный раствор кремния, 0,1 мг/мл Si. В платиновом тигле сплавляют 0,2140 г прокаленной и измельченной двуокиси кремния с 2 г соды. Плав растворяют в воде, раствор разбавляют водой до ~900 мл, подкисляют 2 н. серной кислотой до pH ~ 1,5 и разбавляют водой в мерной колбе до 1 л. Полученный раствор устойчив. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением водой исходного раствора.

#### *Методика определения*

Щелочной анализируемый раствор (например, раствор содового плава или подщелоченный анализируемый раствор), содержащий не более 0,8 мг Si, подкисляют разбавленной серной кислотой до pH ~ 1,5, добавляют 5 мл раствора молибдата аммония, разбавляют водой до ~40 мл, подкисляют 2 н. серной кислотой (~3 мл) до pH 1,4 ( $\pm 0,1$ ), переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность при 400 нм (голубой светофильтр) относительно воды.

#### *Метод кремнемолибденовой сини*

Кремнемолибденовая гетерополиокислота, образующаяся при взаимодействии молибденовой кислоты с монокремниевой кислотой (pH 1—2), при восстановлении подходящими восстановителями переходит в интенсивно окрашенную кремнемолибденовую синь, являющуюся основой высокочувствительного метода определения кремния [21, 45—48]. Условия реакции подбирают таким образом, чтобы до Mo(V) восстанавливался только молибден, содержащийся в кремнемолибденовой гетерополиокислоте, но не в молибденовой кислоте.

Для восстановления желтой кремнемолибденовой кислоты применяют хлорид или оксалат олова [47—51], желез(II) (соль Мора) [52, 53], аскор-

биновую кислоту [53], сульфит натрия [54], метол (сульфат N-метил-*n*-аминофенола) [55], 1-аминонафтол-2,4-сульфокислоту [56], диметилдиамид пиразолин-3,4-дикарбоновой кислоты [57] и некоторые другие восстановители. Часто пользуются смесями восстановителей [58, 59]. Для предотвращения частичного восстановления молибденовой кислоты кремнемолибденовую кислоту восстанавливают в довольно сильно кислой среде. Кремнемолибденовая кислота образуется в слабо кислой среде, но после образования уже не разлагается даже при значительном повышении кислотности (до 3 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Оптимальная кислотность при восстановлении зависит от применяемого восстановителя. В зависимости от формы кремнемолибденовой кислоты ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) и условий восстановления образуются продукты реакции, у которых несколько различаются кривые поглощения, высота максимумов поглощения и устойчивости [59, 60].

Можно восстанавливать кремнемолибденовую кислоту в растворе в органическом кислородсодержащем растворителе, например в амилловом спирте, после предварительной экстракции ее из водной фазы [60a]. Возможна также экстракция образовавшейся кремнемолибденовой сини [61]. Кремнемолибденовая синь в фазе органического растворителя обладает такой же интенсивностью окраски, как и в водном растворе. Максимум поглощения в органических растворителях несколько сдвинут в сторону более коротких длин волн.

В изоамиловом спирте (восстановление с помощью  $\text{SnCl}_2$ ) довольно плоский максимум поглощения находится при 750 мμ (см. кривую 3 на рис. 48, стр. 262). Молярный коэффициент погашения при этом составляет  $1,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,60).

Фосфор(V), германий и мышьяк(V), образующие гетерополиокислоты и соответствующие восстановленные формы (сини), должны быть предварительно отделены или замаскированы (см. стр. 219). Возможно также экстракционное разделение фосформолибденовой и кремнемолибденовой синей [54, 60]. В среде 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  желтая фосформолибденовая кислота разлагается, и после прибавления восстановителя может восстанавливаться только кремнемолибденовая кислота, не разлагающаяся в 2 н. серной кислоте [18, 61].

Уилсон [62] перед определением кремния отделял сопутствующие элементы III аналитической группы путем двукратного осаждения в виде бензоатов при pH 3,5. Железо(III) не мешает определению кремния, если его предварительно восстановить до Fe(II) [55].

Определение микрограммовых количеств кремния в различных материалах мешает присутствию кремния в используемых реагентах и в воде. Согласно данным Марченко и Касюры [16], в соляной кислоте ч. д. а. содержится  $2 \cdot 10^{-5}\%$  Si, в серной кислоте ч. д. а. —  $7 \cdot 10^{-5}\%$ , во фтористоводородной кислоте ч. д. а. —  $4 \cdot 10^{-2}\%$ , в дистиллированной воде —  $2 \cdot 10^{-6}\%$  Si. Указанные реагенты можно существенно очистить перегонкой в кварцевой или платиновой аппаратуре. Твердые реагенты (например, карбонат натрия) нельзя освободить от следов кремния. При определении следовых количеств кремния необходимо пользоваться платиновой, тефлоновой или полиэтиленовой посудой. Кроме того, следует учитывать содержание кремния в применяемых реагентах путем проведения холостого опыта.

Методом кремнемолибденовой сини кремний определяют в чугунах и сталях [52, 53, 63—65], никеле и его сплавах [6, 49, 66, 67], меди и ее сплавах [4, 49, 68], молибдене [69], алюминии и его сплавах [4, 56, 58, 70], уране [2, 34, 71, 72], цирконии, бериллии и кальции [58], плутонии [2], хrome [73], сурьме, галлии, индии и таллии [61], титановых сплавах [74], ферросилиции [75], соединениях фосфора [2, 4, 14—16, 62, 76], боре [77], щелочах [78, 79], хлористом натрия [80], фториде натрия и перекиси водорода [81], воде [55, 59, 82], органических соединениях [83—85], биологических материалах [86, 87], растениях [88].

Джеффри и Уилсон [89] рассматриваемым методом определяли ту часть кремниевой кислоты, которая при гравиметрическом определении кремния в силикатных материалах остается в растворе.

Метод кремнемолибденовой сини применяют для автоматического определения кремния в воде [90, 91] и стали [92, 93], а также для определения кремния методом дифференциальной спектрофотометрии [94].

### *Реагенты и растворы*

1. Молибдат аммония, 10%-ный раствор с pH 7,4 ( $\pm 0,2$ ) (устанавливают с помощью аммиака).
2. Стандартный раствор кремния, 0,1 мг/мл Si. О приготовлении см. стр. 219.
3. Хлорид олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 50%-ный раствор в HCl (1 : 1).
4. Раствор ниобия,  $\sim 1$  мг/мл Nb. 0,145 г  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  нагревают в платиновой чашке с 5 мл концентрированной HF до растворения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Раствор упаривают до объема  $\sim 1$  мл, прибавляют 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и нагревают до появления белого дыма. По охлаждении стенки чашки споласкивают водой и снова нагревают до появления дыма. Эту операцию повторяют еще раз с целью тщательного удаления фтористого водорода. Полученный раствор в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вливают в 30 мл 5%-ного раствора оксалата аммония. Прозрачный раствор оксалатного комплекса ниобия разбавляют водой до 100 мл и перемешивают.
5. Плавиковая кислота, 5%-ный раствор.
6. Борная кислота, 3%-ный раствор.
7. Изоамиловый спирт.

### *Методика определения*

**Выделение кремния с ниобием в качестве носителя.** К анализируемому раствору, содержащему не более 50 мкг Si, в тефлоновом или платиновом сосуде прибавляют 2 мл раствора ниобия, 5 мл конц.  $\text{HClO}_4$  и выпаривают до удаления большей части хлорной кислоты. Остаток растворяют в 10—20 мл  $\text{HClO}_4$  (1 : 50), перемешивают до растворения солей, прибавляют немного бумажной массы, отфильтровывают осадок и промывают его водой, слегка подкисленной хлорной кислотой. Фильтр с осадком озолжают и прокалывают в платиновом тигле. К остатку прибавляют 1 мл 5%-ной HF, тигель закрывают крышкой и нагревают на водяной бане при 70° в течение 30 мин. Раствор из тигля количественно переносят в полиэтиленовый стакан, разбавляют водой до  $\sim 10$  мл и прибавляют 5 мл раствора борной кислоты.

**Определение кремния.** К полученному выше раствору добавляют 1 мл раствора молибдата и устанавливают pH в пределах 1,3—1,5 с помощью 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Через 5 мин раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 4) и экстрагируют кремнемолибденовую кислоту изоамиловым спиртом (двумя порциями по 15 мл). Экстракт промывают 10 мл 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 15 сек, переносят его в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 2 капли раствора  $\text{SnCl}_2$ ,  $\sim 2$  мл эфира (с целью получения чистого светлого раствора), разбавляют изоамиловым спиртом до метки и перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность голубого раствора при  $\sim 750$  нм (красно-пурпурный фильтр) относительно изоамилового спирта.

**Примечание.** Поскольку используемые реагенты содержат следовые количества кремния, рекомендуется в качестве раствора сравнения применять раствор холодного опыта (особенно при низком содержании кремния в анализируемой пробе).

## Другие методы определения кремния

Лью и Оюнг [95] определили кремний в виде желтой кремневанадиево-молибденовой кислоты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ehrlich P., Keil T., Z. anal. Chem., 166, 254 (1959).
2. Holt B. D., Anal. Chem., 32, 124 (1960).
3. Alon A., Bernas B., Frenkel M., Anal. Chim. Acta, 31, 279 (1964).
4. Householder R., Russell R. G., Anal. Chem., 36, 2279 (1964).
5. Ruf E., Z. anal. Chem., 151, 169 (1956); 161, 1 (1958).
6. Harrison F. H., Metallurgia, 66, 300 (1962).
7. Schink D. R., Anal. Chem., 37, 764 (1965).
8. Sonnenschein W., Z. anal. Chem., 168, 18 (1959).
9. Wilson H. N., Skinner J. M., Rec. trav. chim., 79, 574 (1960).
10. Судяков Ф. П., Клитина В. И., Маслова Н. Т., ЖАХ, 21, 1089 (1966); Вестн. МГУ, 1966, № 1, 98.
11. Wickbold R., Z. anal. Chem., 171, 81 (1959).
12. Andersson L. H., Arkiv Kemi, 19, 243 (1962).
13. Toy C. H., Van Santen R. T., Anal. Chem., 36, 151 (1964).
14. Luke C. L., Anal. Chem., 36, 2036 (1964).
15. Takagi T., Hashimoto T., Sasaki M., Japan Analyst, 12, 618 (1963).
16. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 9, 321 (1964).
17. Honda M., Jost F., Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 776 (1966).
18. Strickland J. D., J. Am. Chem. Soc., 74, 862, 868, 872 (1952).
19. Lacroix S., Labalade M., Anal. Chim. Acta, 3, 383 (1949).
20. Chalmers R. A., Sinclair A. G., Anal. Chim. Acta, 33, 384 (1965); 34, 412 (1966).
21. Kratochvil V., Chem. Listy, 59, 672 (1965).
22. Dellamonica E. S., Bingham E. W., Zittle C. A., Anal. Chem., 30, 1986 (1958).
23. Garrett A. E., Walker A. J., Analyst, 89, 642 (1964).
24. Kemula W., Rosolowski S., Roczniki Chem., 34, 3 (1960); Chem. anal., 5, 419 (1960).
25. Andersson L. H., Acta Chem. Scand., 12, 494 (1958); 14, 1571 (1960).
26. Ringbom A., Ahlers P. E., Sittonen S., Anal. Chim. Acta, 20, 78 (1959).
27. Bloxam T. W., Analyst, 86, 420 (1961).
28. Andersson L. H., Arkiv Kemi, 19, 235, 257 (1962).
29. Jean M., Chim. analyt., 38, 37 (1956).
30. Kemula W., Rosolowski S., Wolfram W., Chem. anal., 3, 593 (1958).
31. Govett G. J., Anal. Chim. Acta, 25, 69 (1961).
32. Huré J., Ortis T., Bull. Soc. Chim. France, 16, 834 (1949).
33. Andersson L. H., Acta Chem. Scand., 13, 1743 (1959).
34. Ishii D., Takeuchi T., Japan Analyst, 10, 1394 (1961).
35. De Sesa M. A., Rogers L. B., Anal. Chem., 26, 1278 (1954).
36. Meyer S., Koch O. G., Mikrochim. Acta, 1961, 82; 1963, 929.
37. Macher F., Glasz M., Mikrochim. Acta, 1964, 104.
38. Armand M., Berthouex J., Anal. Chim. Acta, 5, 380 (1951).
39. Brill J., Mikrochim. Acta, 1966, 1047.
40. Fresenius W., Schneider W., Z. anal. Chem., 214, 341 (1965).
41. Augustyn W., Sostn Z., Chem. anal., 2, 305 (1957).
42. Graff P. R., Langmyhr F. J., Anal. Chim. Acta, 21, 334, 429 (1959).
43. Morrison I. R., Wilson A. L., Analyst, 88, 446 (1963).
44. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф., Голковская А., Chem. anal., 11, 1091 (1966).
45. Čelechovsky J., Chem. Listy, 48, 391 (1954).
46. Blasius E., Czekay A., Z. anal. Chem., 147, 1 (1955).
47. Eckert G., Z. anal. Chem., 161, 421 (1958).
48. Шахова Э. Ф., Дорохова Е. Н., Чуан Н. К., ЖАХ, 21, 706 (1966).
49. Luke C. L., Anal. Chem., 25, 148 (1953).
50. Hall M. T., Chemist-Analyst, 46, 64 (1957).
51. Бабко А. К., Емтушенко Л. М., Зав. лаб., 23, 423 (1957).
52. Andrew T. R., Gentry C. H., Analyst, 81, 339 (1956).
53. Keller H., Sauer K. H., Arch. Eisenhüttenw., 36, 533 (1965).
54. Paul J., Pover W. F., Anal. Chim. Acta, 22, 185 (1960); 23, 178 (1960).
55. Mullin J. B., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 12, 162 (1955).
56. Толмачев В. Н., Затучная Л. А., Зав. лаб., 23, 152 (1957).
57. Жуковский Ю. Г., ЖАХ, 19, 1361 (1964).
58. Carlson A. B., Banks C. V., Anal. Chem., 24, 472 (1952).
59. Morrison I. R., Wilson A. L., Analyst, 88, 88, 100 (1963).
60. Andersson L. H., Arkiv Kemi, 19, 223 (1962).

- 60a. Pakalns P., Flynn W. W., Anal. Chim. Acta, 38, 403 (1967).
61. Назаренко В. А., Флянтюкова Г. В., Зав. лаб., 24, 663 (1958).
62. Wilson A. D., Analyst, 88, 18 (1963).
63. Фогельсон Е. Н., Зав. лаб., 22, 163 (1956).
64. Sanders W. F., Cramer C. H., Anal. Chem., 29, 1139 (1957).
65. Meyer S., Koch O. G., Mikrochim. Acta, 1961, 134.
66. Gann W., Z. anal. Chem., 150, 254 (1956).
67. Eckert G., Z. anal. Chem., 162, 408 (1958).
68. Sturton J. M., Anal. Chim. Acta, 32, 394 (1965).
69. Fucker K., Hegedüs A. J., Mikrochim. Acta, 1961, 227.
70. Górkowska A., Chem. anal., 10, 749 (1965).
71. Boirie C., Platzer P., Hung. Chim. Acta, 33, 267 (1962).
72. Nowicka-Jankowska T., Górkowska A., Chem. anal., 3, 983 (1958).
73. Minczewski J., Chwastowska J., Chem. anal., 6, 715 (1961).
74. Codell M., Clemency C., Norwitz G., Anal. Chem., 25, 1432 (1953).
75. Фогельсон Е. Н., Казачкова Ф. С., Зав. лаб., 23, 24 (1957).
76. Greenfield S., Analyst, 84, 380 (1959).
77. Marczenko Z., Chem. anal., 9, 1093 (1964).
78. Kenyon O. A., Bewick H. A., Anal. Chem., 25, 145 (1953).
79. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
80. Kratochvíl V., Chem. Listy, 60, 1238 (1966).
81. Kemula W., Wolfram W., Chem. anal., 3, 897 (1958).
82. Webber H. M., Wilson A. L., Analyst, 89, 632 (1964).
83. Перегуб Е. А., Козлова Н. П., ЖАХ, 9, 47 (1954).
84. Jeník J., Jureček M., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 967 (1961).
85. Christopher A. J., Fennell T. R., Webb J. R., Talanta, 11, 1323 (1964).
86. King E. J., Stacy B. D., Holt P. F., Yates D. M., Pickles D., Analyst, 80, 441 (1955).
87. Tuma J., Mikrochim. Acta, 1962, 513.
88. Volk R. J., Weintraub R. L., Anal. Chem., 30, 1011 (1958).
89. Jeffery P. G., Wilson A. D., Analyst, 85, 478 (1960).
90. Wilson A. D., Analyst, 90, 270 (1965).
91. Brewer P. G., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 35, 514 (1966).
92. Scholes P. H., Thulbourne C., Analyst, 89, 466 (1964).
93. Scholes P. H., Z. anal. Chem., 222, 162 (1966).
94. Тухомов В. Н., Чернышева А. Н., ЖАХ, 20, 487 (1965).
95. Lew R. B., Ojung W., Anal. Chem., 36, 1857 (1964).

## МАГНИЙ

Магний (Mg, ат. вес 24,31) находится в соединениях исключительно в двухвалентном состоянии. Гидроокись  $Mg(OH)_2$  начинает осаждаться при pH 9,6; амфотерных свойств она не проявляет. Фосфат и оксигинолинат магния растворяются труднее, чем гидроокись. Магний образует не очень прочные комплексы с тартратом, цитратами и комплексом III.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ

### Осаждение

Перед определением магния необходимо отделить его от металлов I—III аналитических групп. Эти металлы часто осаждают в виде гидроокисей, 8-оксигинолинов, дитиокарбаматов (при pH 8—9), причем магний вместе с кальцием, стронцием и барием остаются в растворе [1, 2]. Осадок гидроокисей содержит также фосфаты.

Для отделения от амфотерных металлов (например, от алюминия, олова, свинца) магний осаждают в виде  $Mg(OH)_2$  раствором щелочи [2]. В случае следовых количеств магния в качестве носителя применяют железо. В присутствии тартрата или цианида при осаждении  $Mg(OH)_2$  щелочью в растворе остаются Fe, Cu, Ni, Mn и другие металлы. При отделении магния от титана последний остается в щелочном растворе в виде перекисного комплекса.

Для выделения следовых количеств магния из солей металлов, образующих растворимые цианидные комплексы (никель, цинк, марганец и др.),



магний осаждают в виде фосфата из щелочного цианидного раствора. При этом в качестве носителя используют лантан [3].

Небольшие количества магния выделяют также осаждением в виде арсената (4) или 8-оксихинолината [5].

При проведении электролиза металлов с использованием ртутного катода магний (вместе с Al, Ti, V, Ca и другими металлами) остается в водном растворе [6].

### Экстракция. Ионный обмен

Экстракцией отделяют металлы I—III аналитических групп, а магний остается в водной фазе, причем в качестве растворителя используют хлороформ, а в качестве экстракционного реагента 8-оксихинолин [6, 7], купферон [8], диэтилдитиокарбамат [9], ацетилацетон [10].

Ионный обмен применяют главным образом для разделения магния и кальция. Сначала сорбируют оба металла на катионите, а затем легко смывают с колонки магний разбавленной кислотой [11, 12]. Для разделения магния и кальция используют также аниониты [13, 14]. На ионообменных колонках отделяют магний от фосфатов [3, 15].

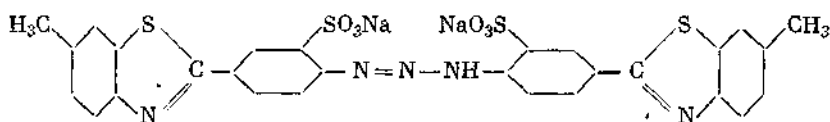
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ

Фотометрические методы определения магния недостаточно селективны, и для их проведения необходимо предварительно отделять магний от других металлов. Основу одних методов (к ним относится метод с применением титанового желтого) составляют окрашенные соединения, которые гидроокись магния образует с органическими красителями. В других методах используют растворимые окрашенные комплексы, которые с ионами магния образуют в аммиачно-щелочной среде некоторые реагенты (например, эриохром черный Т).

#### Метод с применением титанового желтого

При осаждении из растворов, содержащих некоторые окрашенные органические реагенты с высоким молекулярным весом, гидроокись магния образует с этими реагентами окрашенные адсорбционные соединения [16]. Полученные подобным образом соединения гидроокиси магния с титановым желтым составляют основу часто применяемого, но недостаточно чувствительного фотометрического метода определения магния [10, 17—20].

Азокраситель титановый желтый называют также тиазоловым желтым или желтым Клейтона. Натриевая соль этого реагента в виде препаратов



различных фирм обнаруживает различие в кривых поглощения [19, 21, 21a]. Оранжево-желтые растворы титанового желтого при  $\text{pH} > 12$  имеют максимум поглощения при 400 м. Коллоидный раствор адсорбционного соединения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с титановым желтым имеет розовую окраску и максимум поглощения при  $\sim 540$  м. При этой длине волны поглощение свободного реагента сравнительно невелико. Адсорбционный характер окрашенного соединения подтверждается рентгеновскими и электрономикроскопическими снимками [22].

Молярный коэффициент погашения псевдораствора соединения магния с титановым желтым при 545 м равен  $1,8 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,074).

На рис. 42 показана кривая поглощения титанового желтого и его соединения с магнием. На интенсивность развивающейся окраски и ее воспроизводимость оказывают влияние ряд факторов: способ подщелачивания, избыток титанового желтого, применение защитного коллоида, температура раствора, время измерения.

Растворы, содержащие более 2 мг/мл Mg, неустойчивы и довольно быстро мутнеют вследствие коагуляции гидроокиси магния. Для предотвращения помутнения в раствор добавляют защитный коллоид, особенно рекомендуется поливиниловый спирт [23]. Применение природных веществ, скажем желатины, гуммиарабика или крахмала, нежелательно, так как они часто содержат значительные примеси магния.

Поглощение окрашенного раствора увеличивается с повышением концентрации едкого натра. Воспроизводимость результатов зависит от способа подщелачивания раствора. Лучшие результаты получаются, если раствор едкого натра добавлять из бюретки при тщательном перемешивании анализируемого раствора [5].

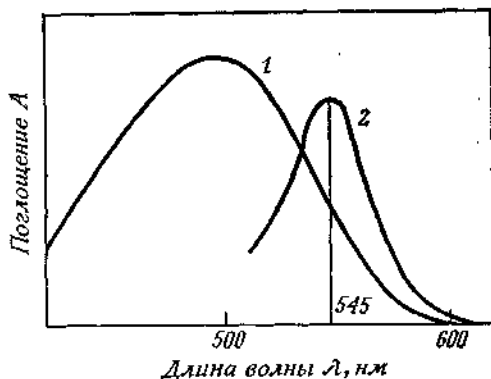
В течение нескольких первых минут с начала цветной реакции наблюдается усиление окраски. В интервале от 10 до 30 мин окраска раствора почти не изменяется, а затем начинает постепенно бледнеть [1, 22]. По данным некоторых авторов, добавление гидроксилamina оказывает положительное влияние на устойчивость окраски [19].

Постоянство температуры значительно влияет на воспроизводимость результатов. Окрашенный раствор, нагретый от 20 до 30°, обнаруживает увеличение поглощения примерно на 20% [18].

Своеобразно влияние кальция на определение магния. Сам кальций не дает окрашенного соединения с титановым желтым. Однако если кальций находится в растворе наряду с магнием, то он вызывает усиление окраски. Начиная от некоторой концентрации влияние кальция становится постоянным. Это свойство используют, добавляя в анализируемый и стандартный растворы определенное количество ионов кальция.

Определению магния при помощи титанового желтого мешают вещества, которые полностью или частично препятствуют осаждению  $Mg(OH)_2$  раствором едкого натра. К таким веществам относятся соли аммония и анионы, осаждающие магний, например фосфаты. Некоторые катионы вызывают понижение или увеличение интенсивности окраски. Ослабление окраски в присутствии алюминия, цинка или олова объясняется адсорбцией образующегося алюмината, цинката или станната гидроокисью магния, что приводит к уменьшению адсорбции красителя этой гидроокисью [10]. Усиление окраски, вызываемое некоторыми металлами (например, Fe, Cu, Mn, Ni), обусловливается окраской их гидроокисей и образованием их окрашенных адсорбционных соединений с красителем [24]. Некоторые металлы можно маскировать, например медь — цианидом, железо(III) — триэтанолламином [25]. Отделение мешающих металлов путем их осаждения может привести к некоторым потерям магния вследствие соосаждения.

Значительное содержание нейтральных солей в анализируемом растворе отрицательно влияет на определение магния, так как повышается растворимость  $Mg(OH)_2$  [18].



Р и с. 42. Кривые поглощения растворов. 1 — титановый желтый; 2 — комплекс с магнием (измерения относительно раствора титанового желтого).

Хантер [26] предложил определять магний косвенным методом. Неадсорбированный гидроокисью магния избыток титанового желтого он экстрагировал бутанолом и фотометрировал полученный экстракт.

Бабко и Путохина [27] центрифугировали соединение гидроокиси магния с титановым желтым, растворяли осадок в растворе комплексона III и измеряли поглощение раствора.

Посредством описанного метода с применением титанового желтого магний определяют в растительных материалах [15, 23, 26, 28, 29], почвенных экстрактах [21, 26], биологическом материале [30], щелочах и каменной соли [5, 18, 31], силикатных минералах [21а, 32], чугуна [1, 33], никеле и его сплавах [4, 9], титане и его сплавах [8], в сплавах алюминия [34].

### Реагенты и растворы

1. Титановый желтый, 0,05%-ный раствор. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды. Раствор устойчив более недели.

2. Стандартный раствор магния, содержащий 1 мг/мл Mg. Растворяют 1,0315 г  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (или 0,4950 г сульфата магния, прокаленного при 400—500°) в воде с добавлением 1 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют раствор водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления водой основного раствора.

3. Поливиниловый спирт, 1%-ный раствор.

4. Хлорид кальция, 2%-ный раствор  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , не содержащий магния. Подщелачивают раствором едкого натра так, чтобы его концентрация была ~0,1 н. Через 1 час отфильтровывают выпавший осадок и слегка подкисляют раствор разбавленной соляной кислотой.

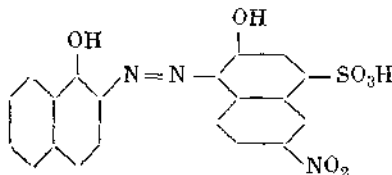
5. Едкий натр, 1 н. раствор.

### Методика определения

К исследуемому раствору в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему не более 300 мкг магния, добавляют 2 мл раствора хлорида кальция (в том случае, если анализируемый раствор не содержит кальция), 5 мл раствора титанового желтого, 5 мл раствора поливинилового спирта и доливают водой до общего объема 35 мл. Тщательно перемешивая раствор, добавляют по каплям из бюретки раствор едкого натра до изменения окраски жидкости, после чего прибавляют еще 5 мл этого раствора. Разбавляют раствор водой до метки и перемешивают. Через 15 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при 545 мμ (зелено-желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта (также содержащего кальций).

### Метод с применением эриохром черного

В щелочной среде (pH 7,5—11,5) окрашенный в синий цвет эриохром черный Т, или 1-(1-окси-2-нафтилазо)-2-окси-6-нитро-4-нафталинсульфо-



кислота дает с ионами магния розовый комплекс. Эту реакцию используют для фотометрического определения магния [35—39].

В зависимости от pH среды соотношение между магнием и реагентом в комплексе изменяется от 1 : 1 до 1 : 3 [40]. При этом претерпевает изме-

нение интенсивность окраски раствора комплекса и несколько смещается максимум поглощения. Поскольку одновременно с изменением pH изменяется в некоторой степени и синяя окраска эриохром черного Т (максимум поглощения при  $\sim 615$  нм), обязательным условием этого метода является постоянство значений pH анализируемых и стандартных растворов.

На рис. 43 показаны кривые поглощения эриохром черного Т и его комплекса с магнием при pH 9,6.

Молярный коэффициент поглощения раствора комплекса при pH 9,6 и  $\lambda_{\text{макс}} = 525$  нм составляет  $5,0 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,21).

При pH 11 чувствительность метода в 2 раза выше ( $\epsilon = 1,1 \cdot 10^4$ ), однако удобнее определять магний при pH 9,6, так как до этого значения pH кальций (в количестве, в 5 раз превышающем количество магния) не влияет на определение. По мере увеличения значения pH выше 9,6 поглощение возрастает в результате взаимодействия эриохром черного Т с ионами кальция.

Перед определением магния большие количества кальция следует отделять, например в виде оксалата [36] или сульфата (в среде 90%-ного метилового спирта) [35]. Следует отделять также металлы I—III аналитических групп. Небольшие количества Fe, Cu, Zn, Ni можно маскировать в виде цианидных комплексов. Калий в небольших количествах не влияет на цветную реакцию магния с эриохром черным Т. Фосфаты следует предварительно отделять, например на ионитах [3].

Используя различие в устойчивости комплексов эриохром черного Т с магнием и кальцием при различных значениях pH, можно определять оба металла одновременно, измеряя поглощение окрашенных растворов при двух значениях pH [40, 41].

Фотометрический метод с применением эриохром черного Т используют для определения магния в алюминии и его сплавах [2, 42], цинке и его сплавах [43], никеле [43, 44], уране [45], индии [46], солях никеля, цинка и марганца [3].

При использовании родственного эриохромовому черному Т реагента, в молекуле которого отсутствует сульфогруппа, можно экстрагировать окрашенный комплекс магния бутанолом [47] \*.

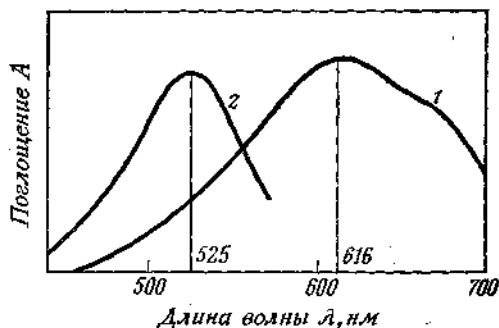


Рис. 43. Кривые поглощения водных растворов (pH 9,6).

1 — эриохром черный Т; 2 — комплекс с магнием (измерения относительно раствора реагента).

#### Реагенты и растворы

1. Эриохром черный Т, 0,02%-ный раствор в метиловом спирте; пригоден в течение недели.

2. Стандартный раствор магния, содержащий 1 мг/мл Mg. О способе приготовления см. стр. 226.

3. Буферный раствор с pH 9,6. Растворяют в воде 60 г хлорида аммония, добавляют 120 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют раствор водой до 1 л.

\* Экстракционно-фотометрический вариант разработан и для эриохром черного Т.

### Методика определения

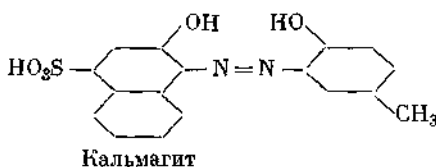
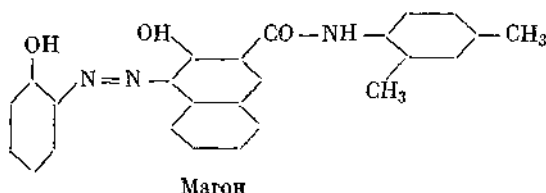
К слабо щелочному (pH 8—9) анализируемому раствору в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему не более 100 мкг магния и не содержащему металлов I—III групп, добавляют ~20 мг аскорбиновой кислоты и ~20 мг цианида калия (для маскирования следов Fe, Ni, Cu, Zn и других металлов). Спустя 5 мин приливают 5 мл буферного раствора с pH 9,6 и 5 мл раствора эриохромового черного Т. Разбавляют водой до 50 мл, перемешивают и фотометрируют при 525 мμ; в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

**Примечание.** В указанных условиях определению магния не мешает кальций в 5-кратном количестве по отношению к магнию.

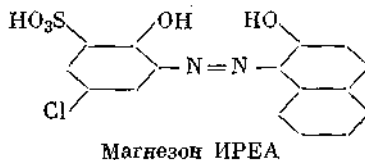
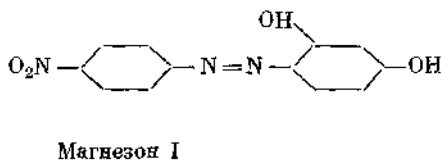
### Другие методы определения магния

В многочисленных методах определения магния используются и другие азокрасители. Основой этих методов являются окрашенные комплексы с магнием, растворимые в воде, или окрашенные адсорбционные соединения, как и в методе с титановым желтым.

Мани и Йоз [48, 49] предложили ксилидиновый синий и его сульфопроизводное. Этот реагент известен под названием «магон» [6, 50, 51].



К этой же группе реагентов относятся кальмагит [52—54], магнезоны (I, II и ИРЕА) [25, 27, 33, 55, 56], кальзон [57], пикраминазо [58], хлорфосфоназо III [59], феназо [25, 27, 60],



солевой хром черный PV [61], понтациловый фиолетовый 4BSN [62], бриллиантовый желтый [63] и другие [64—66].

Из других органических реагентов для фотометрического определения магния нашли применение метилтимоловый синий [67], бис-салицилиден-этилендиамин [68], полиметиновый краситель (продукт конденсации глутарового альдегида с барбитуровой кислотой) [69, 70], кальцихром [70a].

Особую группу составляют методы с применением 8-оксихинолина. Оксихинолинат магния, который не экстрагируется хлороформом, переходит в хлороформ в присутствии бутилцеллосольва [71—73] или бутиламина [7, 74], что и используется в экстракционно-фотометрических методах определения магния. Молярный коэффициент поглощения в методе с применением

бутилцеллосольва равен  $5,6 \cdot 10^3$  при 380 нм. Оксихинолилат магния можно экстрагировать трихлорэтаном [75]. Уилсон [76] определял магний косвенным методом, осаждая его в виде оксихинолината и определяя в выделенном осадке содержание 8-оксихинолина по реакции с железом(III) или с сульфаниловой кислотой и нитритом натрия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Graue G., Marotz R., Zöhler A., *Angew. Chem.*, **67**, 123 (1955).
2. Selzer G., Ariel M., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 496 (1958).
3. Marzenko Z., Kasiura K., *Chem. anal.*, **7**, 775 (1962).
4. Hegedüs A. J., Bali M., *Mikrochim. Acta*, **1961**, 721.
5. Marzenko Z., Stepień A., *Chem. anal.*, **5**, 247 (1960).
6. Maurice M. J., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 181 (1959).
7. Newman E. J., Watson C. A., *Analyst*, **88**, 506 (1963).
8. Challis H. J., Wood D. F., *Analyst*, **79**, 762 (1954).
9. Noddack W., Eckert G., Riedel K., *Z. anal. Chem.*, **147**, 417 (1955).
10. Abrahamczik E., *Angew. Chem.*, **61**, 96 (1949).
11. Campbell D. N., Kenner C. T., *Anal. Chem.*, **26**, 560 (1954).
12. Mann C. K., *Anal. Chem.*, **32**, 67 (1960).
13. Povondra P., Přibil R., *Talanta*, **10**, 713 (1963).
14. Fritz J. S., Waki H., *Anal. Chem.*, **35**, 1079 (1963).
15. Bradfield E. G., *Analyst*, **85**, 667 (1960); **86**, 269 (1961).
16. Кузнецов В. И., *ЖАХ*, **11**, 81 (1956).
17. Mitchell T. A., *Analyst*, **79**, 280 (1954).
18. Kenyon O. A., Oplinger G., *Anal. Chem.*, **27**, 1125 (1955).
19. Van Wesemael J. C., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 238 (1961).
20. Bradfield E. G., *Anal. Chim. Acta*, **27**, 262 (1962).
21. Hall R. J., Gray G. A., Flynn L. R., *Analyst*, **91**, 102 (1966).
- 21a. King H. G., Pruden G., *Analyst*, **92**, 83 (1967).
22. Glemser O., Dautzenberg W., *Z. anal. Chem.*, **136**, 254 (1952).
23. Young H. Y., Gill R. F., *Anal. Chem.*, **23**, 751 (1951).
24. Bussmann A., *Z. anal. Chem.*, **148**, 413 (1955).
25. Бабко А. Р., Лутوخина Н. В., *Укр. хим. ж.*, **28**, 389 (1962).
26. Hunter J. G., *Analyst*, **75**, 91 (1950).
27. Бабко А. Р., Лутوخина Н. В., *ЖАХ*, **17**, 416, 922 (1962).
28. McCann H. G., *Anal. Chem.*, **31**, 2091 (1959).
29. Chenery E. M., *Analyst*, **89**, 365 (1964).
30. Butler E. J., Forbes D. H., Munro C. S., Russell J. C., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 524 (1964).
31. Bahr H., *Chem. anal.*, **10**, 1045 (1965).
32. Shapiro L., *Chemist-Analyst*, **48**, 73 (1959).
33. Бабко А. Р., Лутوخина Н. В., *Укр. хим. ж.*, **25**, 226 (1959).
34. Jean M., *Anal. Chim. Acta*, **7**, 338 (1952).
35. Harvey A. E., Komarmy J. M., Wyatt G. M., *Anal. Chem.*, **25**, 498 (1953).
36. Dirscherl W., Breuer H., *Mikrochemie*, **40**, 322 (1953).
37. Gasser J. K., *Analyst*, **80**, 482 (1955).
38. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., *Зав. лаб.*, **21**, 20 (1955).
39. Pollard F. H., Martin J. V., *Analyst*, **81**, 348 (1956).
40. Young A., Sweet T. R., Baker B. B., *Anal. Chem.*, **27**, 356, 418 (1955).
41. Menon V. P., Das M. S., *Analyst*, **83**, 434 (1958).
42. Pohl H., *Aluminium*, **33**, 260 (1957).
43. Pohl H., *Metall*, **10**, 709 (1956); *Z. anal. Chem.*, **155**, 263 (1957).
44. Kožlicka M., Kubica M., *Chem. anal.*, **12**, 841, 1315 (1967).
45. Крот Н. Н., Смирнов-Аверин А. П., Козлов А. Г., *ЖАХ*, **14**, 352 (1959).
46. Kasiura K., *Chem. anal.*, **11**, 141 (1966).
47. Flaschka H., *Mikrochim. Acta*, **1956**, 784.
48. Mann C. K., Yoe J. H., *Anal. Chem.*, **28**, 202 (1956).
49. Mann C. K., Yoe J. H., *Anal. Chim. Acta*, **16**, 155 (1957).
50. Apple R. F., White J. C., *Talanta*, **8**, 419 (1961).
51. Abbey S., Maxwell J. A., *Anal. Chim. Acta*, **27**, 233 (1962).
52. Flaschka H., Sawyer P., *Talanta*, **9**, 249 (1962).
53. Harrison F. H., *Metallurgia*, **70**, 251 (1964).
54. Ingman F., Ringbom A., *Microchem. J.*, **10**, 545 (1966).
55. Буданова Л. М., Ненашева Л. А., Матросова Т. В., *Зав. лаб.*, **22**, 1419 (1956).
56. Chwastowska J., *Chem. anal.*, **7**, 731 (1962).
57. Reilley C. N., Hildebrand G. P., *Anal. Chem.*, **31**, 1763 (1959).
58. Гусев С. И., Соколова Е. В., Бумосм С. А., *ЖАХ*, **16**, 674 (1961).
59. Ferguson J. W., Richard J. J., O'Laughlin J. W., Banks C. V., *Anal. Chem.*, **36**, 796 (1964).

60. Кузнецов В. И., Буданова Л. М., Ненашева Л. А., Зав. лаб., 24, 1053 (1953).
61. Khalifa H., Bishara S. W., Z. anal. Chem., 184, 11 (1961).
62. Uesugi K., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 337 (1965).
63. Черкесов А. И., Пушинов Ю. В., Зав. лаб., 30, 1053 (1964).
64. Dlehl H., Olsen R., Spielholz G. I., Jensen R., Anal. Chem., 35, 1144 (1963).
65. Bezdekova A., Budešinsky B., Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 199 (1966).
66. Betteridge D., Yoe J. H., Talanta, 9, 355 (1962).
67. Metcalfe J., Analyst, 90, 409 (1965).
68. Cuttitta F., White C. E., Anal. Chem., 31, 2087 (1959).
69. Asmus E., Schnabel H., Z. anal. Chem., 200, 197 (1964).
70. Asmus E., Klank W., Z. anal. Chem., 206, 88 (1964).
- 70a. Ishit H., Einaga H., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1531 (1967).
71. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., 26, 1778 (1954); 28, 1443 (1956).
72. Jankowski S. J., Fretser H., Anal. Chem., 33, 776 (1961).
73. Athavale V. T., Bhasin R. L., Jangida B. L., Analyst, 87, 217 (1962).
74. Umland F., Hoffmann W., Anal. Chim. Acta, 17, 234 (1957).
75. Toribara T. Y., Koval L., Olive J. F., Talanta, 10, 1277 (1963).
76. Willson A. E., Anal. Chem., 23, 754 (1951).

## МАРГАНЕЦ

Марганец (Mn, ат. вес 54,94) встречается в соединениях в различных валентных состояниях — в двух-, трех-, четырех-, ~~шести-~~ и семивалентном. Гидроокись  $Mn(OH)_2$ , которая осаждается при  $pH \sim 8,5$ , не обнаруживает амфотерных свойств. Марганец(II) образует недостаточно прочные комплексы с комплексом III, цианидами, тартратами и аммиаком. Белая  $Mn(OH)_2$  под влиянием кислорода воздуха превращается в коричневую гидроокись марганца более высокой валентности. Марганец(III) встречается в комплексах, например сульфатных, цианидных, фосфатных, пирофосфатных. Известны комплексы марганца(IV), например с формальдоксимом. Коричневая  $MnO_2 \cdot aq$  с трудом растворяется в щелочах и кислотах, не обладающих восстановительными свойствами. В фиолетовом перманганат-ионе  $MnO_4^-$ , который является сильным окислителем, марганец семивалентен. При восстановлении спиртом в щелочной среде  $MnO_4^-$  превращается в зеленый  $MnO_4^{2-}$  (анион марганцовистой кислоты, где Mn шестивалентен). Соли марганцовистой кислоты при сплавлении с содой и подкислении диспропорционируют на  $MnO_4^-$  и  $MnO_2 \cdot aq$ .

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

### Осаждение

Следовые количества марганца количественно осаждают из раствора едким натром в виде двуокиси  $MnO_2 \cdot aq$ , используя в качестве носителя железо(III), лантан или магний. Можно также выделять марганец в виде  $MnO_2 \cdot aq$ , действуя избытком аммиака в присутствии перекиси водорода. Этот способ позволяет отделять марганец от титана, ванадия и других металлов, образующих растворимые перекисные комплексы. Избыток аммиака выделяет следовые количества марганца (в присутствии носителя) под влиянием кислорода воздуха, без добавления перекиси водорода или брома.

Применяя в качестве носителя железо или лантан, выделяют марганец из нейтральной или слабо аммиачной среды в виде сульфида [1].

При использовании железа(III) в качестве носителя выделяют также следы марганца в виде комплекса с 8-оксихинолином [2].

### Экстракция

Марганец(II) образует с диэтилдитиокарбаматом натрия светло-желтый осадок, который на воздухе при избытке реагента переходит в коричнево-фиолетовый комплекс состава  $Mn(ДДТК)_3$ . Последний хорошо растворяется

в хлороформе, амилацетате или смеси изоамилового спирта и четыреххлористого углерода [3—6]. Перед определением марганца другими методами экстрагируют  $Mn(ДДТК)_3$  при оптимальном pH, равном 6—8. Вместо диэтилдитиокарбамата натрия иногда используют растворимый в хлороформе диэтилдитиокарбамат диэтиламония [7, 8].

Следы марганца выделяют экстракцией хлороформом в виде 8-оксихинолината [2].

Киннунен и Мерианто [9] при анализе стали проводили экстракционное выделение марганца в виде его роданидного комплекса. Железо(III) маскировали фторидом аммония, к нейтрализованному раствору добавляли роданид аммония и экстрагировали марганец смесью (3 : 2) трибутилфосфата и эфира. Из экстракта марганец извлекали соляной кислотой.

Путем экстракции можно отделять ионы  $MnO_4^-$  от ионов  $MnO_4^{2-}$ . Из 4 н. раствора едкого натра пиридин экстрагирует только ионы  $MnO_4^-$ , а ионы  $MnO_4^{2-}$  остаются в водной фазе [10].

Марганец(VII) выделяют путем экстракции хлороформом ионной пары  $MnO_4^-$  с катионом тетрафенилбората [6].

### Другие методы отделения марганца

Из ~10 М серной кислоты в присутствии периодата калия и азотной кислоты можно легко отогнать марганцовую кислоту  $HMnO_4$  в струе двуокиси углерода [11, 12].

Среди хлоридных комплексов двухвалентных металлов (Fe, Co, Cu, Zn, Mn) хлоридные комплексы марганца оказываются наиболее прочными (неустойчивее их только комплекс никеля), что позволяет отделять марганец от перечисленных металлов с помощью аннионитов или катионитов [13].

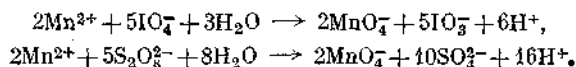
Марганец отделяют от церия, ванадия и хрома, задерживая его на катионите после связывания остальных металлов в анионные комплексы с пирокатехин-2,5-дисульфокислотой [14].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Из фотометрических методов определения марганца давно известен и часто применяется метод, в котором используется окраска ионов  $MnO_4^-$ . Этот метод отличается большой селективностью, хотя и мало чувствителен. Более чувствителен метод с формальдоксимом — реагентом, легко доступным благодаря его низкой стоимости и простоте получения. Еще более высокой чувствительностью обладает экстракционно-фотометрический двуцветный метод с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2.

### Перманганатный метод

Ионы марганца окисляются в кислой среде сильным окислителем в окрашенные фиолетовые ионы перманганата  $MnO_4^-$ , что и лежит в основе фотометрических методов определения марганца [15—18]. Реакции с периодатом калия и персульфатом аммония — реагентами, наиболее часто используемыми для окисления  $Mn^{2+}$ , — можно представить следующими уравнениями:



Применяя персульфат в качестве окислителя, необходимо добавлять небольшое количество ионов серебра или кобальта, которые катализируют реакцию окисления марганца(II) в  $MnO_4^-$ . В качестве окислителей применяют также висмутат натрия [19] и нитрат аммония-церия, действующий в присутствии ионов серебра при комнатной температуре [20]. Ван [21] окислял марганец



перксенонатом натрия  $\text{Na}_4\text{XeO}_6$ , который действует очень быстро даже на холоду в среде 0,1—0,2 н. азотной кислоты. Стрикленд и Спайсер [16] выяснили механизм окисления марганца(II) периодатом. Готшалк [18] подробно исследовал механизм и условия окисления марганца(II) персульфатом в присутствии ионов серебра.

Окисление марганца периодатом или персульфатом проводят в серно-кислой или азотнокислой среде или в смеси обеих кислот. Концентрация кислоты оказывает существенное влияние на скорость развития окраски при нагревании исследуемого раствора после введения окислителя. Если применяется периодат, можно работать при более высокой концентрации серной и азотной кислот, чем в случае с персульфатом аммония. Недостаток

кислоты, особенно при применении персульфата, значительно замедляет реакцию. В приводимой ниже методике определения указаны оптимальные концентрации кислот и других реагентов.

В случае применения периодата в качестве окислителя устойчивость растворов  $\text{MnO}_4^-$  практически не ограничена. Окрашенные растворы после окисления персульфатом менее устойчивы. В случае очень небольших количеств марганца окисление персульфатом происходит быстрее.

Определению марганца мешают присутствующие в исследуемом растворе восстановители, в том числе хлориды. Их предварительно удаляют, выпаривая исследуемый раствор с серной кислотой до появления белого дыма. Мешает

также присутствие в растворе больших количеств ионов металлов с собственной окраской, таких, как  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ . Ионы железа переводят в бесцветный комплекс с помощью фосфорной кислоты. Присутствие фосфорной кислоты препятствует осаждению  $\text{MnO}_2$  ад и периодата (или иодата) марганца и железа. В присутствии окрашенных ионов [кроме  $\text{Ce(IV)}$ ] можно измерять поглощение марганца(VII) как до, так и после добавления к исследуемому раствору небольшого количества азида (20—50 мг  $\text{NaN}_3$ ) [18]. Для восстановления (обесцвечивания) перманганата можно применять также перекись водорода или нитрит натрия [22, 23].

При использовании персульфата и ионов серебра в качестве катализатора некоторые авторы добавляли еще небольшое количество сульфата ртути(II) и этим предупреждали помутнение (образование  $\text{AgCl}$ ), обусловленное присутствующими в растворе в следовых количествах хлоридами (в присутствии ртути(II) образуется слабо диссоциирующий комплекс  $\text{HgCl}_2$  [15]).

Перманганатный метод определения марганца относится к фотометрическим методам низкой чувствительности. Молярный коэффициент поглощения при 528 нм равен  $2,4 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,044). На рис. 44 приведена кривая поглощения иона  $\text{MnO}_4^-$ . Перманганат имеет раздвоенный максимум в видимой области спектра: более интенсивный пик находится при 528 нм, менее интенсивный — при 548 нм. При длинах волн 514 и 570 нм на кривой поглощения наблюдается небольшой перегиб.

Ионы  $\text{MnO}_4^-$  с катионом тетрафениларсония образуют ионные пары  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+[\text{MnO}_4^-]$ , растворимые в хлороформе и нитробензоле. Трибала

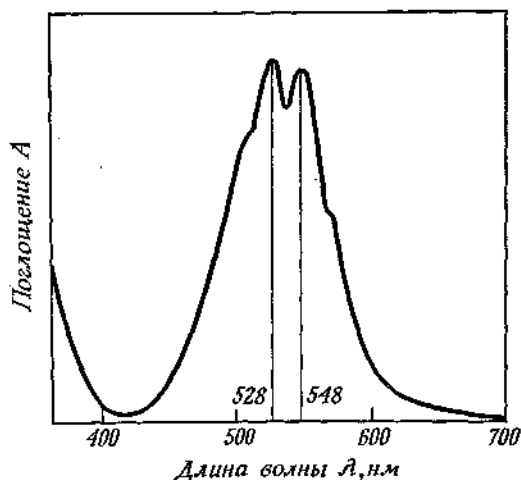


Рис. 44. Кривая поглощения иона  $\text{MnO}_4^-$  в 1 н. серной кислоте.

и Бейдон [24], а также и другие авторы [25, 26] использовали это обстоятельство в экстракционном варианте перманганатного метода определения марганца.

Шевчук и сотр. [27] экстрагировали ионы  $MnO_4^-$  из 0,1—0,2 н. раствора серной кислоты бензольным раствором ди-*n*-дециламина или ди-*n*-гексиламина. Другие исследованные амины восстанавливали марганец(VII).

Все эти методы применяются для определения марганца в чугунах и сталях [18, 23, 28—30], в сплавах алюминия и бокситах [31], сплавах магния [4], уране [21], рении и его соединениях [32], цементе [33], стекле [18, 34], рудах и доменных шлаках [35], карбонате кальция [26], органических соединениях [46], пищевых продуктах [37, 38], грунтовых водах [18].

Окраску ионов  $MnO_4^-$  используют также для определения больших количеств марганца дифференциальным фотометрическим методом [39, 40]. Перманганатный метод применяют и для автоматического определения марганца в сталях и шлаках [41, 42].

### Реагенты и растворы

1. Периодат калия  $KIO_4$ .

2. Персульфат аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ .

3. Нитрат серебра, ~0,001 н. раствор. Растворяют 85 мг нитрата серебра в 500 мл воды. Раствор хранят в склянке темного стекла.

4. а) Стандартный раствор марганца(VII), содержащий 1 мг/мл  $Mn(VII)$ . Навеску 2,8730 г  $KMnO_4$  соответствующей степени чистоты растворяют в воде с добавлением 2 мл конц.  $H_2SO_4$  и разбавляют раствором водой в мерной колбе до 1 л.

б) Стандартный раствор марганца(II), содержащий 1 мг/мл  $Mn(II)$ . Навеску 2,7490 г безводного  $MnSO_4$  растворяют в воде с добавлением 1 мл конц.  $H_2SO_4$  и разбавляют раствором водой в мерной колбе до 1 л.

Для получения безводной соли высушивают кристаллический сульфат марганца при ~150°, а затем прокалывают при ~400°.

Отбирают точно 91,0 мл строго 1 н. раствора  $KMnO_4$ , подкисляют 5 мл конц.  $H_2SO_4$  и по каплям добавляют перекись водорода до обесцвечивания. Нагревают раствор для разложения избытка перекиси водорода. Охлажденный раствор разбавляют водой в мерной колбе до 1 л.

Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

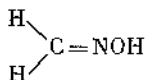
### Методика определения

**Окисление марганца периодатом.** Анализируемый раствор, содержащий не более 500 мкг марганца и свободный от хлоридов и других восстановителей, разбавляют водой в химическом стакане до объема ~35 мл. Приливают 5 мл конц.  $H_2SO_4$ , 1 мл конц.  $HNO_3$ , 2 мл конц.  $H_3PO_4$  и 0,25 г  $KIO_4$ . Полученную смесь нагревают почти до кипения и выдерживают при температуре ~90° в течение 10 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Поглощение окрашенного раствора измеряют при 528 нм (желто-зеленый фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду или раствор холостого опыта.

**Окисление марганца персульфатом.** К анализируемому раствору, как описано выше, прибавляют 1 мл конц.  $H_2SO_4$ , 1 мл конц.  $HNO_3$ , 2 мл конц.  $H_3PO_4$ , 2 мл 0,001 н. раствора  $AgNO_3$  и 0,5 г  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Нагревают раствор почти до кипения и выдерживают в этом состоянии около 5 мин. Далее поступают так же, как описано выше.

### Формальдоксимный метод

Если раствор, содержащий марганец и формальдоксим (см. стр. 57).



сделать щелочным при помощи аммиака или раствора гидроокиси щелочного металла, то получается бесцветный комплекс марганца(II), который под влиянием кислорода сразу же превращается в коричневато-красный комплекс марганца(IV).

Если в исходном растворе марганец находится в виде ионов  $\text{MnO}_4^-$  или взвеси  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ , то формальдоксим, обладая восстанавливающими свойствами, сначала восстанавливает марганец в  $\text{Mn(II)}$ , а затем уже образуется формальдоксимный комплекс.

Независимо от вида используемого для подщелачивания соединения и от соотношения реагентов (марганца и формальдоксима) в растворе образуется только один окрашенный комплекс, кривая поглощения которого представлена на рис. 20, стр. 58. Установлено [43, 44], что в окрашенном комплексе соотношение  $\text{Mn} : \text{CH}_2\text{NOH}$  равно 1 : 6. Анионному комплексу можно приписать формулу  $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ . Устойчивости формальдоксимного комплекса марганца свидетельствует тот факт, что цветной реакции не мешает присутствие тарtratов, оксалатов, фосфатов, пирофосфатов, сульфидов, цианидов и комплексона III. Восстановители (например, аскорбиновая кислота, гидроксиламин, сульфиты) не мешают быстрому образованию окрашенного комплекса марганца.

Молярный коэффициент погашения комплекса при  $\lambda_{\text{макс}} = 455 \text{ нм}$  равен  $1,12 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,20). Чувствительность формальдоксимного метода определения марганца более чем в 4 раза выше чувствительности перманганатного метода.

При нагревании окрашенного комплекса до  $90^\circ$  в течение 15 мин в среде 0,04—0,05 н. раствора едкого натра изменения в окраске не наблюдается. Устойчивость комплекса к нагреванию уменьшается в растворах едкого натра более низкой или более высокой концентрации, а также в аммиачных растворах.

Кроме марганца, формальдоксим образует интенсивно окрашенные комплексы с Se, Cu, Fe, V, Ni и Co. Формальдоксиматы церия и меди подвергаются разложению при нагревании до  $70^\circ$  даже в течение 1 мин. Фиолетовый комплекс железа разлагается при температуре  $70^\circ$  за 20 мин. Комплекс ванадия разлагается при 5-минутном нагревании до  $90^\circ$ . Формальдоксиматы кобальта и никеля наиболее устойчивы к повышенной температуре и только после 15 мин нагревания при  $90^\circ$  обнаруживают уменьшение поглощения соответственно на 40 и 4% начальной интенсивности.

Цианиды мешают образованию формальдоксиматов Ni, Co, Cu и Fe(II). Большие количества железа(III) следует отделять от марганца посредством экстракции или осаждения суспензией  $\text{Zn(OH)}_2$ . С другими металлами формальдоксим образует бесцветные или слабо окрашенные комплексы (например, с титаном, ураном, молибденом, хромом и металлами платиновой группы). При определении марганца большие количества титана и алюминия удерживают в растворе, добавляя тартраты.

Применение цианидов в качестве маскирующего агента и нагревание окрашенного раствора до  $90^\circ$  (для разложения формальдоксиматов ванадия и церия) делает этот метод специфическим для марганца [43].

Формальдоксим применяют в виде кислого раствора, полученного из формалина и гидроксиламина, или в виде твердого  $(\text{CH}_2\text{NOH})_3 \cdot \text{HCl}$ . Второй

вариант рекомендуется для определения следов марганца, когда следует ограничивать объем конечного окрашенного раствора.

Формальдоксим применяют для фотометрического определения марганца в природных водах [45], растительном [48] и другом биологическом материале [46, 47], пищевых продуктах [38], щелочах [2], олове [1], сплавах никеля [3], стекле [49], силикатных и карбонатных минералах [50].

Формальдоксимный метод используют также в анализаторах для автоматического определения марганца в воде [51].

### Реагенты и растворы

1. Формальдоксим, 1 М раствор (примерно 5%-ный). Смешивают 7,9 г формалина (38%-ный раствор  $\text{CH}_2\text{O}$ ) с раствором 7,0 г  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и разбавляют раствор водой до 100 мл. Раствор имеет кислую реакцию, соответствующую 1 н.  $\text{HCl}$ . Полученный раствор устойчив.

2. Формальдоксимхлоргидрат кристаллический  $(\text{CH}_2\text{NOH})_3 \cdot \text{HCl}$ . Растворяют 105 г  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  в 110 мл воды. Добавляют 45 г параформальдегида и перемешивают. Нагревают раствор в вакууме (25 мм рт. ст.) при температуре  $\sim 40^\circ$ . Как только начинается обильное осаждение кристаллов, нагревание прекращают, добавляют 80 мл абсолютного спирта и перемешивают. На следующий день отсасывают кристаллы на воронке Бюхнера и промывают абсолютным спиртом. Продукт перекристаллизовывают из абсолютного спирта и сушат на пористой фарфоровой тарелке.

3. Стандартный раствор марганца, содержащий 1 мг/мл  $\text{Mn}$ . О способе приготовления см. стр. 233.

4. Тартрат калия-натрия, 20%-ный раствор.

5. Суспензия  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Получение и очистку от железа, марганца и других примесей проводят следующим образом. В 50 мл воды растворяют 2 г нитрата цинка, добавляют в качестве носителя 5 мг лантана (раствор нитрата лантана), небольшое количество раствора перекиси водорода и избыток аммиака. Выпавшие в осадок гидроокиси лантана, железа, марганца и других металлов отфильтровывают. Из фильтрата удаляют избыток аммиака путем упаривания и подкисления раствора разбавленной соляной кислотой.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  осаждают добавлением разбавленного раствора едкого натра до pH 8—9. Осадок отфильтровывают и промывают водой до отрицательной реакции на ионы  $\text{Cl}^-$ . Осадок перемешивают с 100 мл воды.

### Методика определения

К слегка подкисленному раствору, содержащему не более 100 мкг марганца, добавляют раствор тартрата (если присутствуют  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{U}$ ), 20 мг аскорбиновой кислоты [в присутствии следов  $\text{Fe}(\text{III})$ ] и  $\sim 50$  мг  $\text{KCN}$  [в присутствии  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  и  $\text{Cu}$ ]. Затем добавляют 2 мл 1 М раствора формальдоксима и быстро приливают 1 н. раствор едкого натра до нейтральной реакции и 2 мл избытка. Раствор разбавляют водой в мерной колбочке до объема 50 мл. По истечении 10 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при 455 нм (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду или раствор холостого опыта.

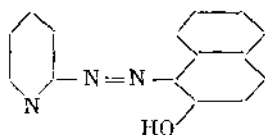
Примечания: 1. Если содержание железа в исследуемом растворе превышает концентрацию марганца, то железо удаляют либо экстракцией в виде хлоридного или роданидного комплекса, либо осаждением (вместе с алюминием и титаном) суспензией гидроокиси цинка.

2. Перед введением гидроокиси цинка pH исследуемого раствора доводят до значения 2—3 разбавленным раствором едкого натра. После добавления  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  раствор нагревают в течение 15 мин при  $70^\circ$ , после чего осадок отфильтровывают и промывают горячей водой.

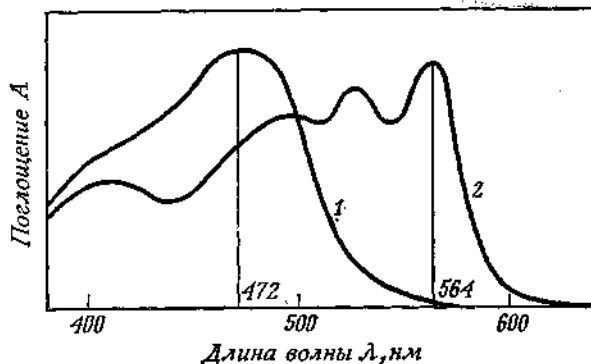
3. Если анализируемый раствор содержит следовые количества ванадия или церия, то окрашенный раствор следует нагревать при  $90^\circ$  в течение 5 мин. После охлаждения раствор может оказаться мутным, в таком случае его следует профильтровать.

### Пиридилазонафтоловый метод

1-(2-Пиридилазо)нафтол-2 (ПАН) (см. стр. 43) образует с ионами марганца



ца в слабо щелочной среде (рН 8—10) внутрикомплексное соединение  $Mn(PAN)_2$ , трудно растворимое в водной среде. При встряхивании суспензии с хлороформом в органический слой переходит красно-фиолетовый комплекс и избыток оранжевого реагента. Окрашенный экстракт является основой экстракционно-фотометрических методов определения марганца [52—56].



Р и с. 45. Кривые поглощения хлороформных растворов.  
1 — 1-(2-пиридилазо)нафтол-2; 2 — комплекс с марганцем.

Этот метод отличается высокой чувствительностью. Молярный коэффициент погашения хлороформного раствора комплекса марганца с пиридилазонафтолом равен  $5,8 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 1,05) при  $\lambda_{\text{макс}} = 564$  нм. На рис. 45 видно, что при этой длине волны избыток свободного реагента мало влияет на поглощение комплекса марганца.

Оптимальное значение рН для реакции образования и экстракции комплекса составляет  $9,2 (\pm 0,4)$  [56]; это значение рН устанавливают при помощи соответствующего аммиачного буфера. Водный раствор должен содержать гидроксидамин, который препятствует окислению марганца(II) в высшие валентности. В отсутствие восстановителя не получают воспроизводимых результатов.

Коэффициенты распределения пиридилазонафтола и его комплекса с марганцем достаточно высоки и для полной экстракции практически достаточно одной порции хлороформа. Можно экстрагировать также четыреххлористым углеродом, бензолом, этиловым эфиром или изоамиловым спиртом. В зависимости от применяемого растворителя наблюдается небольшое различие в положении максимума поглощения комплекса.

Тартраты удерживают в исследуемом растворе гидролизующиеся металлы (например, Al, Cr, Zr, In, Bi, Fe), которые не мешают, однако, реакции марганца с пиридилазонафтолом. В присутствии цитратов результаты определения марганца получаются заниженными.

Добавление к исследуемому раствору умеренных количеств цианида не мешает реакции образования комплекса марганца с пиридилазонафтолом, но цианиды маскируют ряд металлов, таких, как Cu, Ni, Cd, Fe(II), Zn, С. Фториды маскируют железо(III).

Дональдсон и Инман [56] установили, что в присутствии тартратов и цианидов (как описано в методике определения) анализируемый раствор может содержать по 1 мг следующих металлов: Ni, Cu, Cd, Cr, V, Al, Fe, In, Ti, Sn, Sb. Цинк, свинец и кобальт не мешают определению марганца, если их количества не превышают 50, 100 и 500 мкг соответственно.

Пиридилазонафтоловый метод используют для определения марганца в бериллии [55], а также в ниобии, тантале, молибдене и вольфраме [56]. Во втором случае предварительно отделяют макроколичества Nb, Ta, Mo и W экстракцией хлороформом в виде куйферонов.

#### *Реагенты и растворы*

1. 1-(2-Пиридилазо)нафтол-2, 0,1%-ный раствор в спирте. Растворяют 100 мг реагента в 100 мл спирта.
2. Стандартный раствор марганца(II), содержащий 1 мг/мл Mn. О способе приготовления см. стр. 233.
3. Тартрат натрия-калия, 10%-ный раствор.
4. Гидроксиламин хлоргидрат, 20%-ный раствор, свежеприготовленный.
5. Буферный цианидный раствор. Растворяют 10 г хлорида аммония в воде и добавляют 100 мл концентрированного раствора аммиака. В этом растворе растворяют 1,20 г цианида калия и смесь разбавляют водой до 200 мл. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.
6. Хлороформ.

#### *Методика определения*

Слабо кислый анализируемый раствор, содержащий не более 30 мкг марганца, наливают в делительную воронку. Прибавляют 1 мл раствора тартрата, 5 мл раствора гидроксиламина и разбавляют в случае необходимости водой до ~30 мл. Затем приливают 5 мл буферного цианидного раствора и 2 мл раствора пиридилазонафтола, тщательно перемешивая смесь при добавлении каждого реагента. Спустя 1 мин экстрагируют комплекс хлороформом в течение 1 мин. Хлороформный экстракт переносят в мерную колбочку емкостью 50 мл (или меньшую, в соответствии с количеством марганца) и доливают растворителем до метки. Поглощение окрашенного раствора измеряют при 564 нм (желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

#### *Другие методы определения марганца*

Растворимый в хлороформе коричневый комплекс диэтилдитиокарбамата марганца(III) используют не только при экстракционном отделении марганца, но и для его фотометрического определения [57—61]. Метод сравнительно мало чувствителен (молярный коэффициент погашения  $3,8 \cdot 10^3$  при 400 нм), но его используют для определения марганца в сталях [58, 59], галогенидах щелочных металлов [60], органических материалах [61]. Марганец определяют также в виде комплекса с N-морфолиндитиокарбаматом [61a].

Растворимые в хлороформе окрашенные комплексы марганца(III) с гидроксиамовыми кислотами тоже служат основой экстракционно-фотометрических методов определений этого элемента [62—64]. Миллер и Йоз [62] применяли бензогидроксиамовую кислоту, Датта [63] — никотингидроксиамовую и аминобензогидроксиамовую кислоты. Красновато-коричневый комплекс марганца с бензогидроксиамовой кислотой имеет молярный коэффициент погашения  $3,6 \cdot 10^3$  при  $\lambda_{\text{max}} = 500$  нм.

В других экстракционно-фотометрических методах основой определения служат окрашенные внутрикомплексные соединения марганца с теноил-

трифторацетоном [65—67], 8-оксихинальдином [68], 8-меркаптохинолином (тиооксеном) ( $\epsilon = 7,0 \cdot 10^3$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 413 \text{ нм}$ ) [69].

В 2 н. растворах хлорной, азотной или серной кислоты марганец(II) реагирует с пирофосфатом натрия в присутствии бромата в качестве окислителя; при этом уже на холоду образуется фиолетовый комплекс марганца(III). Установлено [70], что окрашенный комплекс имеет формулу  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)]^{+}$ . Интенсивность окраски соответствующего фиолетового комплекса марганца(III) с ортофосфорной кислотой [71] составляет 60% интенсивности окраски пирофосфатного комплекса. Молярный коэффициент поглощения пирофосфатного комплекса равен  $\sim 8,0 \cdot 10^3$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$ . При растворении оксидов марганца в горячей ортофосфорной кислоте образуется окрашенный комплекс, в котором часть марганца имеет валентность выше двух.

В присутствии  $\text{KBrO}_3$  образуется фиолетовый сульфатный комплекс марганца(III) [72], а также окрашенные комплексы с комплексомом  $\text{NH}_4^+$  [73] и дипиколиновой кислотой [74], на которых основываются соответствующие методы определения марганца.

Чанг и Милоан [74а] использовали для определения марганца в щелочной среде окрашенный в зеленый цвет ион  $\text{MnO}_2^{2-}$ .

В других фотометрических методах определения марганца основой определения служат зеленый комплекс марганца с триэтаноломином и перекисью водорода [75], оранжевый комплекс, образующийся при растворении свежееосажденной  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  в щелочном растворе теллурата [76], а также окрашенное пятно на бумаге, которое дает  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  [77].

В методе Густина и Сьюита [78] ионы  $\text{MnO}_2^-$  [после окисления  $\text{Mn(II)}$  висмутатом натрия] окисляют 8-аминохинолин до окрашенного в красный цвет красителя, который экстрагируют смесью бензильового спирта и хлороформа. Это очень чувствительный метод, но точность его невелика, что обусловлено неустойчивостью окрашенного продукта реакции.

Имеются высокочувствительные каталитические фотометрические методы определения марганца, в которых следовые количества  $\text{Mn(VII)}$  действуют каталитически на окисление органических веществ другими окислителями (например,  $\text{KIO}_4$ ) с образованием окрашенного продукта реакции. В этих методах степень окраски изменяется во времени.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Marczenko Z., Kaslura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
2. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
3. Eckert G., Z. anal. Chem., 148, 14 (1955).
4. Тихонов Б. Н., Никитина А. П., Зав. лаб., 28, 662 (1962).
5. Усатенко Ю. Н., Федаш Н. П., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 183 (1963).
6. Dinstl G., Hecht F., Mikrochim. Acta, 1962, 321.
7. Wyatt P. F., Analyst, 78, 656 (1953).
8. Clinch J., Guy M. J., Analyst, 83, 429 (1958).
9. Kinnunen J., Merikanto B., Chemist-Analyst, 43, 93 (1954).
10. Hornig H. C., Zimmerman G. L., Libby W. F., J. Am. Chem. Soc., 72, 3808 (1950).
11. Strickland J. D., Spicer G., Anal. Chim. Acta, 3, 543 (1949).
12. Pijck J., Hoste J., Anal. Chim. Acta, 26, 501 (1962).
13. Kraus K. A., Moore G. E., J. Am. Chem. Soc., 75, 1460 (1953).
14. Головатый П. Н., Ожандовский В. В., Укр. хим. ж., 28, 518 (1962).
15. Nydahl F., Anal. Chim. Acta, 3, 144 (1949).
16. Strickland J. D., Spicer G., Anal. Chim. Acta, 3, 517 (1949).
17. Waterbury G. R., Hayes A. M., Martin D. S., J. Am. Chem. Soc., 74, 15 (1952).
18. Gottschalk G., Z. anal. Chem., 212, 303 (1965).
19. Pribil R., Hornchova E., Chem. Listy, 44, 101 (1950).
20. Gopala Rao G., Murty K. S., Krishna Rao P. V., Talanta, 11, 955 (1964).
21. Bane R. W., Analyst, 90, 756 (1965).
22. Young J. G., Hiskey C. F., Anal. Chem., 23, 506 (1951).
23. Cooper M. D., Anal. Chem., 25, 411 (1953).
24. Tribalat S., Beydon J., Anal. Chim. Acta, 6, 96 (1952); 8, 22 (1953).

25. Matuszek J. M., Sugihara T. T., Anal. Chem., 33, 35 (1961).
26. Richardson M. L., Analyst, 87, 435 (1962).
27. Шевчук И. А., Никольская Н. Н., Симонова Т. Н., Укр. хим. ж., 32, 635 (1966).
28. Lingane J. J., Collat J. W., Anal. Chem., 22, 166 (1950).
29. Meyer S., Koch O. G., Mikrochim. Acta, 1964, 216.
30. Мальцев В. Ф., Лукьяненко Л. П., ЖАХ, 20, 394 (1965).
31. Lacroix S., Labolade M., Anal. Chim. Acta, 3, 262 (1949).
32. Рябчиков Д. И., Лазарев А. Н., Лазарева В. Н., ЖАХ, 19, 1110 (1964).
33. Diamond J. J., Anal. Chem., 28, 328 (1956).
34. Hecht F., Gottlieb A., Mikrochemie, 35, 329 (1950).
35. Neuberger A., Schöffmann E., Herkenhoff K., Arch. Eisenhüttenw., 29, 35, 547 (1958).
36. Steinke E. D., Jones R. A., Brandt M., Anal. Chem., 33, 101 (1961).
37. Tupalska M., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 13, 113 (1962).
38. Młodecki H., Chmielnicka J., Pawłowska B., Piotrowska A., Chem. anal., 10, 1267 (1965).
39. Young I. G., Hiskey C. F., Anal. Chem., 23, 506 (1951).
40. Барковский В. Ф., Второвича И. Н., ЖАХ, 17, 865 (1962).
41. Scholes P. H., Thulbourne C., Analyst, 88, 702 (1963); 89, 466 (1964).
42. Scholes P. H., Z. anal. Chem., 222, 162 (1966).
43. Marczenko Z., Chem. anal., 6, 477 (1961); Anal. Chim. Acta, 31, 224 (1964).
44. Okač A., Bartušek M., Z. anal. Chem., 178, 198 (1960).
45. Goto K., Komatsu T., Furukawa T., Anal. Chim. Acta, 27, 331 (1962).
46. Bartley W., Nottton B. M., Werkheiser W. C., Biochem. J., 67, 291 (1957).
47. Holejšovská-Kazakova H., Chem. Listy, 54, 967 (1960).
48. Bradfield E. G., Analyst, 82, 254 (1957).
49. Gottlieb A., Hecht F., Mikrochemie, 35, 337 (1950).
50. Riley J. P., Williams H. P., Mikrochim. Acta, 1959, 804.
51. Henricksen A., Analyst, 91, 647 (1966).
52. Berger W., Elvers H., Z. anal. Chem., 171, 185 (1959).
53. Shibata S., Anal. Chim. Acta, 23, 367 (1960); 25, 348 (1961).
54. Betteridge D., Fernando Q., Freiser H., Anal. Chem., 35, 294 (1963).
55. Pollock E. N., Zopatti L. P., Anal. Chim. Acta, 28, 68 (1963).
56. Donaldson E. M., Inman W. R., Talanta, 13, 489 (1966).
57. Specker H., Hartkamp H., Kuchtnier M., Z. anal. Chem., 143, 425 (1954).
58. Specker H., Hartkamp H., Z. anal. Chem., 145, 260 (1955).
59. Meyer S., Koch O. G., Mikrochim. Acta, 1958, 744.
60. Бланк А. Б., Бузакова А. М., Сизоненко Н. Т., ЖАХ, 16, 715 (1961).
61. Healy W. B., Anal. Chim. Acta, 34, 238 (1966).
- 61a. Beyer W., Wawschinek O., Ott R. D., Mikrochim. Acta, 1967, 233.
62. Miller D. O., Yoe J. H., Talanta, 7, 107 (1960); Anal. Chim. Acta, 26, 224 (1962).
63. Dutta R. L., J. Indian Chem. Soc., 34, 311 (1957); 37, 167 (1960).
64. Ksandr Z., Neuwirt J., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1381 (1962).
65. De A. K., Rahaman S., Anal. Chem., 35, 159 (1963).
66. Onishi H., Toita Y., Talanta, 11, 1357 (1964).
67. Yoshida H., Negai H., Inishi H., Talanta, 13, 37 (1966).
68. Motojima K., Hashitani H., Imahashi T., Anal. Chem., 34, 571 (1962).
69. Банковский Ю. А., Невиньш А. Ф., Лукша Э. А., ЖАХ, 14, 222 (1959).
70. Gottschalk G., Z. anal. Chem., 211, 344 (1965).
71. Schröder H., Metall, 9, 100 (1955).
72. Purdy W. C., Hume D. N., Anal. Chem., 27, 256 (1955).
73. Přibil R., Hornychova E., Chem. Listy, 44, 101 (1950); Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 456 (1950).
74. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 199, 183 (1964).
- 74a. Chung O. K., Meloan C. E., Anal. Chem., 39, 525 (1967).
75. Nightingale E. R., Anal. Chem., 31, 146 (1959).
76. Tourky A. R., Issa I. M., Hewaidy I. F., Anal. Chim. Acta, 16, 151 (1957).
77. Feldman F. J., Christian G. D., Anal. Chem., 38, 789 (1966).
78. Gustin V. K., Sweet T. R., Anal. Chem., 36, 1674 (1964).

## МЕДЬ

Медь (Cu, ат. вес 63.54) встречается в соединениях главным образом в двухвалентном состоянии, реже в одновалентном. Свойства меди(I) близки к свойствам серебра, золота(I) и галлия(I). С галогенами она дает труднорастворимые соединения. В растворах медь(I) существует только в виде комплексных ионов, например  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $[\text{CuCl}_4]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ . Гидроксид  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  начинает осаждаться при  $\text{pH} \sim 5$ ; амфотерных свойств эта гид-



роокись практически не проявляет. Медь(II) образует аммиачные, хлоридные, тартратные комплексы, а также соединения с комплексом III. В результате окислительного действия меди(II) цианидный комплекс ее превращается в комплекс меди(I), а с роданидными ионами она образует труднорастворимую соль  $\text{CuSCN}$ . Сульфид  $\text{CuS}$  растворяется в растворах цианидов.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МЕДИ

### Экстракция

Отделение меди посредством экстракции часто связано непосредственно с ее определением экстракционно-фотометрическими методами при помощи дитизона, дитиокарбаматов, купроина и родственных ему соединений, а также других реагентов, которые будут указаны ниже. Иногда сначала медь выделяют в виде дитизоната [1, 2] или дитиокарбамата [3] и определяют другим фотометрическим методом.

К числу экстракционных методов отделения меди, в которых используют реагенты, не применяемые для определения этого элемента, относятся следующие: экстракция меди(I) из растворов галогеноводородных кислот трифенилфосфином в четыреххлористом углероде [4] или в виде ассоциата с полиэтиленгликолем [5] и анионом сахариновой кислоты [5], а также экстракция меди(II) в виде салицилата [6] или в виде трифторацетилацетоната [7].

### Осаждение и другие методы

При отделении меди ее удобно осаждать в виде сульфида  $\text{CuS}$ ; осаждение проводят сероводородом, и в зависимости от того, какие металлы выпадают одновременно с медью, реакцию проводят в кислой или нейтральной среде (рН 8). В качестве носителя можно использовать металлы, образующие труднорастворимые сульфиды, например ртуть, кадмий, свинец, цинк. Следы меди выделяют количественно в виде сульфида также вместе с гидроокисным носителем, например гидроокисью лантана [8].

Используя растворимость аммиачных комплексов меди, ее отделяют от сравнительно небольших количеств металлов, которые осаждаются аммиаком в виде гидроокисей (например, железо, алюминий, титан). В случае необходимости более тщательного отделения проводят повторное осаждение.

Небольшие количества меди отделяют от неблагородных металлов электролитически, электролиз ведут в кислой среде, применяя в качестве катода платиновую проволочку или пластинку.

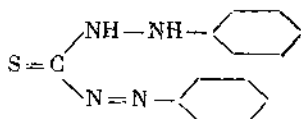
Комплексы меди и комплексы других металлов имеют различную устойчивость, поэтому медь можно также отделять от других металлов на ионообменных колонках. Например, используя различную прочность хлоридных комплексов, на колонке с анионитом отделяют медь от галлия, железа и цинка [7].

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Медь относится к числу тех металлов, которые обладают хромофорными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов определения меди имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромофорными группами, так и методы, в которых применяют бесцветные реагенты. Большинство методов обладает высокой селективностью. Это подробно описанные ниже дитизоновый, дитиокарбаматный, купроиновый и купризоновый методы или метод с применением бис-(циклогексанон)оксалилдигидразона; наибольшей чувствительностью обладает дитизоновый метод. При помощи купризона определяют медь в водной фазе, остальные перечисленные методы относятся к экстракционно-фотометрическим.

## Дитизоновый метод

В кислой среде и в присутствии избытка дитизона (см. стр. 37)



ионы меди образуют фиолетовый первичный дитизонат  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$  — устойчивое соединение, растворимое в неполярных растворителях ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Эта реакция положена в основу чувствительных фотометрических методов определения меди [9, 10]. В щелочной среде образуется менее интенсивно окрашенный желто-коричневый вторичный дитизонат  $\text{CuDz}$ , также растворимый в  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ . Вторичный дитизонат меди(II) может образоваться и в нейтральной или кислой среде при недостатке дитизона.

Молярный коэффициент поглощения раствора первичного дитизоната меди  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$  в четыреххлористом углероде равен  $4,52 \cdot 10^4$  при 550 м.м., удельное поглощение 0,71. Кривая поглощения раствора дитизоната меди показана на рис. 17.

Реакция образования дитизоната меди протекает довольно медленно, поэтому при экстракции необходимо продолжительное встряхивание и рекомендуется применять механическую качалку. На скорость экстракции благоприятное действие оказывает увеличение концентрации дитизона в органической фазе и низкая кислотность водной среды.

Оптимальная скорость экстракции наблюдается в том случае, когда кислотность анализируемого раствора соответствует pH 1. При этой кислотности и применении 0,001—0,002%-ного раствора дитизона еще не экстрагируются висмут и другие металлы, реагирующие с дитизоном. Вместе с медью дитизоном экстрагируются благородные металлы Pt, Pd, Au, Ag и Hg, реагирующие с дитизоном. Обычно содержание этих металлов (это чаще всего ртуть и серебро) в исследуемых растворах очень мало, намного меньше, чем содержание меди, и их можно удалить из экстракта в четыреххлористом углероде путем промывания раствором иодида калия (например, 1%-ного), который дает с ними прочные иодидные комплексы [11]. При наличии хлоридов в исследуемом растворе серебро не экстрагируется. Присутствие в растворе цитратов или тартратов несколько мешает экстракции меди дитизоном.

Удалить благородные металлы, мешающие определению меди, можно предварительной экстракцией их дитизоном из 1 н. раствора минеральной кислоты. Все благородные металлы, кроме палладия, образуют дитизонаты желто-оранжевого цвета, причем скорость экстракции их намного выше скорости экстракции меди. Исследуемый раствор извлекают небольшими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока органический слой перестанет быстро приобретать желтый оттенок и после продолжительного встряхивания станет фиолетовым [8].

Для фотометрического определения меди можно использовать одноцветные или двухцветные дитизоновые методы. Вымывание свободного дитизона из экстракта при одноцветном методе следует проводить сильно разбавленным раствором аммиака и встряхивать недолго, чтобы избежать частичного превращения первичного дитизоната  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$  во вторичный  $\text{CuDz}$ .

Дитизоновый метод применяют для определения меди в различных материалах, в частности в олове [8], титане и его сплавах [12], соединениях урана [13], биологических материалах [14, 15].

### Реагенты и растворы

1. Дитизон, 0,002%-ный раствор в четыреххлористом углероде. О способе приготовления см. стр. 362.

2. Стандартный раствор меди, 1 мг/мл Cu. Навеску сульфата меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  3,9280 г растворяют в воде, предварительно добавив 1 мл концентрированной серной кислоты, и доливают раствор водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают, соответственно разбавляя основной раствор водой.

3. Аммиак, разбавленный раствор. 1 каплю концентрированного аммиака вносят в 25 мл воды.

4. Четыреххлористый углерод.

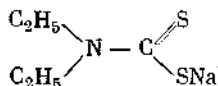
### Методика определения

К исследуемому раствору, из которого отделили благородные металлы (Pt, Pd, Au, Ag, Hg), содержащему не более 40 мкг меди, приливают аммиак до  $\text{pH} \leq 1$ , затем переносят в делительную воронку и экстрагируют многократно дитизоном (1 мл 0,002%-ного раствора дитизона соответствует 2,5 мкг меди), пока последняя порция не перестанет изменять зеленую окраску. Встряхивание следует прекратить и слить слой четыреххлористого углерода в химический стакан или в делительную воронку, когда зеленый дитизон полностью перейдет в фиолетовый  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ . Вымывание последней порцией раствора дитизона должно продолжаться не менее 3 мин. Из объединенных экстрактов удаляют свободный дитизон встряхиванием с разбавленным аммиаком. Фиолетовый раствор дитизоната разбавляют четыреххлористым углеродом в мерной колбе емкостью 50 мл или меньше в зависимости от количества меди. Раствор перемешивают и фотометрируют при 550 мμ (желто-зеленый фильтр), используя растворитель в качестве раствора сравнения.

**Примечание.** Чтобы удалить из исследуемого раствора благородные металлы, в него добавляют минеральную кислоту до ~1 н. концентрации, после чего раствор встряхивают в делительной воронке с несколькими порциями (по 0,2—0,1 мл) 0,001%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до изменения зеленой окраски в желтую. Экстракцию прекращают, когда последняя порция дитизинового раствора приобретает фиолетовую окраску. Эту порцию следует добавить к полученному описанным выше способом экстракту  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ .

### Дитиокарбаматный метод

При добавлении к раствору (при  $\text{pH}$  4—11), содержащему небольшое количество ионов меди(II), водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия (Na-ДДТК, купраль, карбамат)



раствор окрашивается в желто-коричневый цвет вследствие образования коллоидного раствора труднорастворимого комплекса меди. В этом комплексе соотношение Cu : ДДТК равно 1 : 2. Медь соединяется с молекулами реагента посредством двух атомов серы, образуя редко встречающееся внутримолекулярное соединение с четырехчленными циклами \*. Добавка к раствору защитного коллоида (например, гуммиарабика) делает псевдораствор более устойчивым и позволяет фотометрически определять медь в водной фазе.

\* См. примечание на стр. 53. — Прим. ред.

В более точном и более чувствительном, чаще используемом экстракционном варианте метода используется растворимость комплекса в органических растворителях, например четыреххлористом углероде, хлороформе, трихлорэтилене, амилацетате, изоамиловом спирте. Экстракция карбамата меди протекает легко, и полученные растворы довольно устойчивы [16, 20].

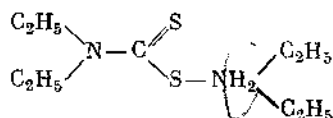
Молярный коэффициент погашения раствора комплекса в четыреххлористом углероде при  $\lambda_{\text{макс}} = 436$  нм составляет  $1,4 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,22).

Определению меди при помощи диэтилдитиокарбамата натрия мешают металлы, образующие окрашенные карбаматные комплексы, главным образом Fe, Bi, Mn, Ni, Co, Cr, Mo, U. Эффективным маскирующим веществом, значительно повышающим селективность метода, является комплексон III. В тартратной или цитратной среде при pH 8—9 этот реагент маскирует Fe, Mn, Ni, Co, а также Cd, Pb, Zn и РЗЭ, образующие с диэтилдитиокарбаматом бесцветные комплексы. Среди тех металлов, которые дают окрашенные соединения с карбаматом, не маскируются, кроме меди, только висмут и таллий(III). После восстановления таллия до Tl(I) он уже не мешает определению меди. Из экстракта, содержащего карбамат меди и висмута, 5 н. раствором соляной кислоты можно извлечь висмут (встряхивать в течение 30 сек). Цианиды разлагают карбамат меди, а комплекс висмута остается неизменным.

Определению меди, кроме цианидов, мешают также гипосульфиты, окислители и восстановители, которые могут восстановить Cu(II) до Cu(I) или окислить диэтилдитиокарбамат натрия.

Определение меди усложняется также в связи с тем, что диэтилдитиокарбамат натрия нерастворим в органических растворителях. Кроме того, этот реагент довольно легко разлагается в кислых растворах на диэтиламин и сероуглерод.

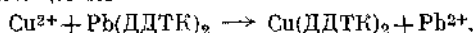
Иногда вместо диэтилдитиокарбамата натрия используют диэтилдитиокарбамат диэтиламмония



который растворяется в хлороформе и устойчив к действию кислот [21, 23].

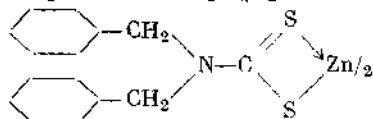
Исследуемый раствор, содержащий Cu(II), осаждают хлороформным раствором реагента.

Шедивец и Вацак [24] избежали мешающего действия некоторых металлов (например, железа, марганца, цинка) на определение меди путем замены диэтилдитиокарбамата натрия карбаматом свинца. При встряхивании раствора этого реагента в хлороформе с водным раствором, содержащим медь, происходит реакция замещения



Этой реакции могут мешать металлы, комплексы которых более прочны, чем комплекс свинца; к числу таких металлов относятся Hg, Ag, Tl(III) и частично Bi. Креймер и Ломехов [25] исследовали кинетику этой реакции.

Дибензилдитиокарбамат цинка менее селективен, чем диэтилдитиокарбамат свинца, но более устойчив в сильно кислой среде, он растворяется в четыреххлористом углероде и хлороформе [26—28].



С помощью этого реагента можно экстрагировать медь из 1—2 н. соляной или серной кислоты.

Кроме указанных дитиокарбаматов, для фотометрического определения меди рекомендуют также пирролидиндитиокарбамат натрия [29], пиперазин-бис-(дитиокарбамат) натрия [30] и диэтанолдитиокарбамат калия [31].

Диэтилдителиокарбамат натрия используют для определения меди в цинке [32, 34], кадмии [32, 34], свинце [34], сурьме [35], титане и цирконии [36] и других металлах [17, 18], графите [37], органических соединениях [38], нефти [39], сточных водах [40, 41], воде [42], почве и растительных материалах [43].

Метод с применением диэтилдителиокарбамата свинца используют для определения меди в различных металлах [44], растворах никеля и кобальта [45] и воде [46].

Дибензилдитиокарбамат цинка нашел применение при определении меди в органических соединениях [26], пищевых продуктах [27, 47], растительных материалах [28], воде [48, 49] и фосфатах [50].

### Реагенты и растворы

1. Диэтилдителиокарбамат натрия Na-ДДТК, 0,1%-ный раствор; добавляя аммиак, доводят pH раствора до 8,5.
2. Стандартный раствор меди, 1 мг/мл Cu. О способе приготовления см. стр. 242.
3. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III) 0,1 M (~3,7%-ный раствор).
4. Тартрат калия-натрия, 20%-ный раствор, очищенный от следов меди экстракцией с диэтилдителиокарбаматом натрия.
5. Четыреххлористый углерод.

### Методика определения

К исследуемому раствору, содержащему не более 150 мкг меди, прибавляют 1—5 мл раствора тартрата калия-натрия, 1—5 мл раствора комплексона III, нейтрализуют раствор аммиаком до pH 8,5 и приливают 5 мл раствора диэтилдителиокарбамата натрия. Полученный раствор экстрагируют двумя порциями четыреххлористого углерода в делительной воронке, встряхивая каждый раз примерно в течение 1 мин. Полученные экстракты помещают в мерную колбу емкостью 50 мл (или меньше, в зависимости от количества меди), доливают до метки растворителем, перемешивают и фотометрируют при 436 нм (синий фильтр), используя четыреххлористый углерод в качестве раствора сравнения.

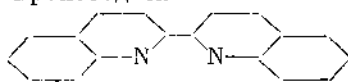
**Примечания:** 1. Количество добавляемых растворов комплексона III и тартрата зависят от содержания в исследуемом растворе тех металлов, которые следует замаскировать, чтобы помешать им вступить в реакцию с карбаматом или выпасть в осадок при повышении значения pH.

2. Если окрашенный экстракт не содержит висмута, то после взбалтывания с 1%-ным раствором KCN слой четыреххлористого углерода должен обесцветиться.

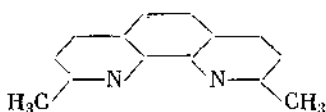
3. Если определение проводят без применения экстракции, то к исследуемому раствору еще до проведения цветной реакции следует добавить 5 мл 1%-ного раствора гуминарабика (на 50 мл конечного раствора).

### Купроиноновый, неокупроиноновый и батокупроиноновый методы

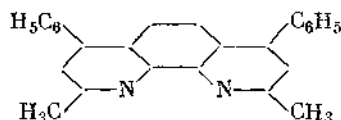
Купроин (2,2'-дихинолил) (I), неокупроин (2,9-диметил-1,10-фенантролин) (II) и батокупроин (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин) (III) являются производными



I

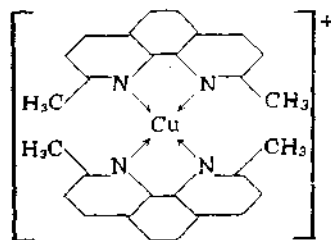


II



III

2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина. Эти реагенты образуют с медью(I) окрашенные катионные комплексы, структуру которых можно представить на примере комплекса с неокупроном



Эти реагенты содержат специфическую для меди(I) группировку, которая характеризуется наличием заместителей у атомов углерода, соседних с атомами азота.

Указанные методы специфичны для меди, но обладают сравнительно невысокой чувствительностью, особенно метод с купроном.

Хост и сотр. [51, 52] обстоятельно разработали условия экстракционно-фотометрического определения меди(I) при помощи купроина. Для экстракции комплекса меди из водного раствора пригодны в первую очередь амиловый и *n*-гексилловый спирты. В исследуемый раствор вносят восстановитель, чаще всего  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , устанавливая оптимальное значение pH (в области 4–7) и встряхивают раствор с бесцветным раствором купроина в изоамиловом спирте. Поскольку коэффициент распределения высок (выше  $10^3$ ), часто проводят извлечение только одной порцией раствора купроина.

При  $\lambda_{\text{макс}} = 546$  нм молярный коэффициент поглощения раствора комплекса меди(I) с купроином в изоамиловом спирте равен  $6,4 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,10). Окрашенные растворы отличаются устойчивостью.

На рис. 46 представлены кривые поглощения растворов комплексов меди(I) с купроином, неокупроином и батокупроном в изоамиловом спирте.

Из других катионов только  $\text{Ti}^{3+}$  дает с купроином зеленоватую окраску, которая значительно слабее по сравнению с пурпурной окраской медного комплекса. Из анионов определению меди мешают цианиды, гипосульфиты, оксалаты и комплексон III.

Хакет [53] добавляет к исследуемому раствору купроин в метанольном растворе, а экстрагирует комплекс хлороформом.

Купроин и его комплекс с медью(I) хорошо растворимы в диметилформамиде. Пфлаум и сотр. [54] определяют медь в одно-диметилформамидном

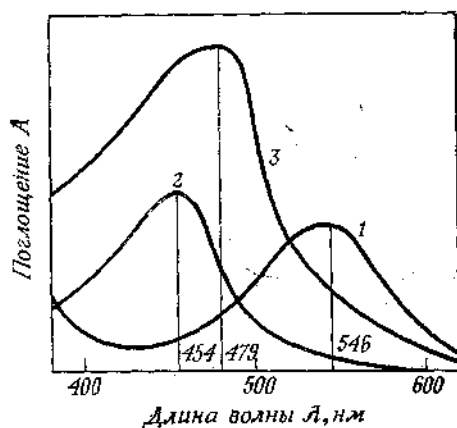


Рис. 46. Кривые поглощения растворов комплексов меди(I) в изоамиловом спирте.

1 — комплекс с неокупроином; 2 — комплекс с купроином; 3 — комплекс с батокупроином.

растворе без экстракции (соотношение растворителей 1 : 1). Положение максимума поглощения полученного комплекса и его величина такие же, как и в изоамиловом растворе. Эти авторы установили, что медный комплекс имеет высокое поглощение в близкой ультрафиолетовой области ( $\epsilon = 5,2 \cdot 10^4$  при 358 мμ); сам купроин также начинает поглощать при этой длине волны.

При помощи купроина (2,2'-дихинолила) определяют медь в стали [55, 58], никеле и кобальте [56, 58], хrome и магнии [56], алюминии и его сплавах [56, 59], почве и растительных материалах [43], силикатных материалах [60], пищевых продуктах [47, 61], биологических материалах [60], воде [42, 60], нефти [53], акрилонитриле [62].

Неокупроин, предложенный для определения меди(I) Смитом и Мак-Карди [63], вступает в реакцию с медью(I) при pH 3—10, образуя оранжевый комплекс, который можно экстрагировать *n*-амиловым, изоамиловым и *n*-гексильовым спиртом, гексоном. При использовании неокупроина реагент вводят в исследуемый раствор обычно в виде раствора в этиловом спирте, а комплекс экстрагируют хлороформом [64].

Молярный коэффициент погашения раствора комплекса в изоамиловом спирте при 454 мμ равен  $7,9 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,12).

Неокупроин такой же специфический реагент на медь(I), как и купроин. Введение в 1,10-фенантролина метильных групп в положении 2 и 9 приводит к тому, что реагент не взаимодействует с железом(II). После экстракции изоамиловым спиртом комплекса Cu(I) с неокупроином Fe(II) можно определять в водной фазе после добавления 1,10-фенантролина [65].

Высокой чувствительности достигают, экстрагируя хлороформом ионные пары, состоящие из неокупроинового комплекса меди(I) и анионного красителя, каким является розовый бенгальский (тетрахлортетрафторесцеин). Молярный коэффициент погашения раствора в хлороформе при 570 мμ равен  $6,25 \cdot 10^4$  [66].

Неокупроиновым методом определяют медь в бериллии [67, 68], титане [69], мышьяке и галлии [70], германии и кремнии [71], вольфраме [72], сплавах алюминия и сплавах свинца и олова [73], нефти [39, 74], пищевых продуктах [46, 75], биологическом материале [15], воде [42] и алюминии [75а].

Метод определения меди(I) с применением батокупроина [76] имеет в два раза более высокую чувствительность, чем методы с применением купроина и неокупроина.

Молярный коэффициент погашения раствора комплекса меди с батокупроином в изоамиловом спирте при  $\lambda_{\text{макс}} = 479$  мμ равен  $1,42 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,22).

Комплекс батокупроина с медью(I), образующийся при значениях pH 4—10, можно экстрагировать изоамиловым или *n*-гексильовым спиртом.

Батокупроиновый метод применяют для определения меди в чугунах [76], ниобии, тантале, молибдене и вольфраме [77], полупродуктах и продуктах бумажной промышленности [78].

Блар и Дил [79] предложили для определения меди батокупроиндисульфокислоту. Реагент и его комплекс с медью(I) растворяются в воде. Чувствительность метода такая же, как и при применении батокупроина.

### Реагенты и растворы

1. Купроин, 0,03%-ный раствор в изоамиловом спирте. В 250 мл спирта растворяют 75 мг реагента.

2. Стандартный раствор меди, 1 мг/мл Cu. О способе приготовления см. стр. 242.

3. Ацетатный буферный раствор, pH ~ 4,5. Растворяют в воде 80 г ацетата натрия и 60 мл концентрированной уксусной кислоты, затем разбавляют раствором водой до 500 мл. 4. Изоамиловый спирт.

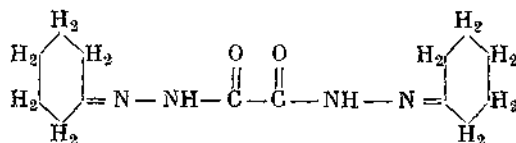
## Методика определения

К кислому исследуемому раствору, содержащему не более 300 мкг меди, добавляют около 0,2 г  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , прибавляя аммиак, доводят pH раствора до 3 и приливают 10 мл буферного ацетатного раствора. Полученный раствор переносят в делительную воронку и встряхивают с 2—3 порциями раствора купроина. Последняя порция должна быть бесцветной. Продолжительность встряхивания каждой порции 2 мин. Объединенные экстракты помещают в мерную колбу объемом 50 мл (или меньше в соответствии с количеством меди), доливают изоамиловым спиртом до метки и фотометрируют при 546 мμ (желтый фильтр), используя растворитель в качестве раствора сравнения.

**Примечание.** Если экстракт в изоамиловом спирте непрозрачен, его осветляют добавкой небольшого количества метилового спирта или фильтруют раствор через сухой бумажный фильтр.

**Метод с применением бис-(циклогексаноноксалил)дигидразона (купризонный метод)**

Бесцветный бис-(циклогексаноноксалил)дигидразон (купризон)



образует с медью(II) в слабо щелочной среде (оптимальное значение pH 8—9,5) синий, растворимый в воде комплекс. Эта реакция лежит в основе очень селективного фотометрического метода определения меди в водной фазе [80—84]. При значениях pH ниже 6,5 комплекс не образуется, а при значениях pH выше 12 интенсивность окраски снижается.

Молярный коэффициент поглощения при 595—600 мμ равен  $1,6 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,25).

Определение меди проводят обычно в аммиачно-цитратной среде, в которой большинство металлов находится в растворе. Присутствие цитратов в исследуемом растворе несколько замедляет развитие максимальной интенсивности окраски. Окраска комплекса меди с купризоном с течением времени не изменяется.

Определению меди по этому методу мешают большие количества (порядка 10 мг) никеля, кобальта, железа, хрома, урана. В присутствии цитратов железо даже в количестве, в 500 раз превышающем содержание меди, не мешает ее определению. Цветной реакции меди с купризоном мешают цианиды. Тартраты и оксалаты, как и цитраты, не мешают проведению анализа.

При помощи бис-(циклогексаноноксалил)дигидразона определяют медь в чугунах и сталях [1, 81—83, 85], свинце и его сплавах [3, 86], олове, алюминии, цинке и их сплавах [86], титане и цирконии [36], сплавах платины [87], растительном материале [88, 89], биологических материалах [15], воде [42].

Родственным купризону реагентом является бис-(ацетальдегидоксалил)дигидразон, который также используют для фотометрического определения меди [83, 84, 90—92]. При работе с этим реагентом чувствительность метода выше; молярный коэффициент поглощения равен  $2,36 \cdot 10^4$ . Метод этот нашел применение при определении меди в уране [91], сталях [83], воде [42, 92].



### Реагенты и растворы

1. бис-(Циклогексаноноксалил)дигидразон (купризон), 0,1%-ный раствор. Растворяют 100 мг реагента в 20 мл горячего 20%-ного этилового спирта и доливают раствор 50%-ным спиртом до 100 мл.

2. Стандартный раствор меди, 1 мг/мл Cu. О способе приготовления см. стр. 242.

3. Цитрат аммония, 10%-ный раствор.

### Методика определения

К исследуемому раствору, помещенному в мерную колбу емкостью 50 мл, содержащему не более 150 мкг меди, приливают 1—5 мл раствора цитрата (соответственно количеству металлов в растворе, которые при повышении pH могут выпасть в осадок) и доводят pH раствора аммиаком до 8—9. Добавляют 5 мл раствора купризона, доливают водой до метки, перемешивают и через 10 мин измеряют поглощение синего раствора при 600 нм (оранжевый фильтр), используя воду как раствор сравнения.

### Другие методы определения

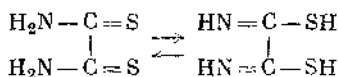
Дифенилкарбазид, известный реактив на хром(VI), используется также в высокочувствительном методе определения меди [93, 94]. Максимальное окрашивание развивается в щелочном водном растворе через 3—5 мин, а затем интенсивность окрашивания быстро уменьшается. Медь(II) можно экстрагировать бензольным раствором дифенилкарбазида, при этом окраска комплекса ( $\lambda_{\text{макс}} = 545$  нм) не изменяется во времени. Молярный коэффициент поглощения комплекса в бензоле выше  $8,0 \cdot 10^4$ . В щелочном растворе молярный коэффициент поглощения не достигает этой величины. Для определения меди применяют также родственный реагент — дифенилкарбазон [95, 95а].

К чувствительным методам определения меди относятся методы с применением таких азосоединений, как 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [7, 96], аминометилазо III [97], прочный серый РА [98], кислый аливаринный черный SN ( $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4$ ) [99], реагент азоаокси БН [100], 6-(2-тиазолилазо)-3-диметиламинофенол ( $\epsilon = 3,9 \cdot 10^4$ ) [101], цинкон [102], кальцихром [102а].

Ряд методов определения меди основывается на применении оксимов:  $\alpha$ -фурилдиоксима [103],  $\alpha$ -бензоиндиоксима (купрон) [104], салицилальдиоксима [105], диоксима ацетилацетона [106], пиридин-2,6-диацетоксима [107], метил-2-пиридилкетоксима [108], *n*-амил-2-пиридилкетоксима [108а], 6-метилпиридил-2-альдиоксима [109], диметилглиоксима с добавкой пиридина [110]. В большинстве этих методов окрашенные комплексы можно экстрагировать хлороформом.

Большая группа методов основывается на применении органических реагентов, в состав которых в качестве атома-лиганда входит сера (к ним следует отнести описанные выше методы с применением дитизона и диэтилдитиокарбамата натрия). Михял и Зыка [111—113] предлагают тетраэтилтиурам (дикупраль). Метод отличается высокой селективностью и чувствительностью ( $\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$ ). В некоторых методах [114, 115] используют производные дикупрала.

Рубеановая кислота (рубеановодородная, дитиооксамид) существует в двух таутомерных формах — аминной и иминной



Она дает с ионами меди в слабо кислой среде труднорастворимое соединение, которое при небольшой концентрации меди образует оливково-зеленый псевдоразтвор в присутствии защитного коллоида. Рубеановую кислоту довольно часто используют для фотометрического определения меди [5, 116—118].

В других методах применяют следующие серусодержащие органические реагенты: 2,3-димеркаптопропанол [119], меркаптохинолин (тиоокспин) [120], дисульфид 8,8'-дихинолила [121], димеркаптотиопирон [122], тиоамид 6-метилпикколиновой кислоты [123], производное тиазолидинтиона-2 [124], диэтилдитиофосфат [125], 2-тио-4-амино-5-нитрозо-6-оксипиримидин [126].

Для определения меди применяют также некоторые  $\beta$ -дикетоны: ацетил-ацетон [127], 2-фурилтрифторацетон [128], теноилтрифторацетон [129].

Окрашенные соединения меди с комплексом III [130, 131], комплексом IV [132], этилендиаминодипропионовой кислотой [133], диэтилентриаминопентауксусной кислотой [134] применяют в менее чувствительных методах определения меди.

Сравнительно высокие концентрации меди определяют фотометрированием ее синего аммиачного комплекса (молярный коэффициент поглощения  $1,2 \cdot 10^3$ ) [5, 135, 136], комплексов меди с этилендиамином [137] и триэтилен-тетрамином [138].

В других менее чувствительных методах используют комплексы меди с бромистоводородной кислотой [139], азидами [140, 141], роданидами с добавкой пиридина [142] или 3,5-диметилпиразола [143] и с пирофосфатами [144].

Кроме перечисленных методов, авторы предлагают для фотометрических методов определения меди ряд других органических реагентов: алюминон [145], производное тимолового синего [146], тайрон [147], оксиновый синий [148], DAXIM [149], сульфонамидин Т [150], натриевую соль 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфо-кислоты [151], дицинохонинговую кислоту [152, 153], вариамин-овый синий (на основе окислительно-восстановительного действия) [154].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Elliott C. R., Preston P. F., Thompson J. H., *Analyst*, 84, 237 (1959).
2. Marczenko Z., *Mikrochim. Acta*, 1965, 281.
3. Thompson J. H., Ravenscroft M. J., *Analyst*, 85, 735 (1960).
4. Handley T. H., Dean J. A., *Anal. Chem.*, 33, 1087 (1961).
5. Ziegler M., Holland J., *Z. anal. Chem.*, 194, 249 (1963).
6. Scribner W. G., Traat W. J., Weis J. D., Mosher R. W., *Anal. Chem.*, 37, 1136 (1965).
7. Schwedow W. P., Klug O. N., *Chem. anal.*, 11, 237, 831 (1966).
8. Marczenko Z., Kasiura K., *Chem. anal.*, 10, 449 (1965).
9. Getger R. W., Sandell E. B., *Anal. Chim. Acta*, 8, 197 (1953).
10. Tremillon B., *Bull. Soc. chim. France*, 1954, 1156, 1160.
11. Friedeberg H., *Anal. Chem.*, 27, 305 (1955).
12. Pender H. W., *Anal. Chem.*, 30, 1915 (1958).
13. Mareček J., Singer E., *Z. anal. Chem.*, 203, 336 (1964).
14. Mastak M., Gradiński A., Sierawski S., *Chem. anal.*, 5, 763 (1960).
15. Butler E. J., Forbes D. H., *Anal. Chim. Acta*, 33, 59 (1965).
16. Jewsbury A., *Analyst*, 78, 363 (1953).
17. Cluley H. J., *Analyst*, 79, 561 (1954).
18. Pohl H., *Anal. Chim. Acta*, 12, 54 (1955).
19. Claassen A., Bastings L., *Z. anal. Chem.*, 153, 30 (1956).
20. Gottschalk G., *Z. anal. Chem.*, 194, 321 (1963).
21. Wyatt P. F., *Analyst*, 78, 656 (1953).
22. Abson D., Lipscomb A. G., *Analyst*, 82, 152 (1957).
23. Analytical Methods Committee, *Analyst*, 88, 253 (1963).
24. Šedivec V., Vašák V., *Chem. Listy*, 45, 435 (1951).
25. Креймер С. Е., Ломехов А. С., *ЖАХ*, 18, 567 (1963).
26. Martens R. I., Githens R. E., *Anal. Chem.*, 24, 991 (1952).
27. Abbott D. C., Polhill R. D., *Analyst*, 79, 547 (1954).
28. Andrus S., *Analyst*, 80, 514 (1955).
29. Kovacs E., Guyer H., *Z. anal. Chem.*, 186, 267 (1962); 209, 388 (1965).

30. Hulanicki A., Shishkova L., Chem. anal., 10, 837 (1965).
31. Тулюпа Ф. М., Беклеюсова Г. Е., Виткина М. А., ЖАХ, 21, 783 (1966).
32. Кладнищкая К. Б., Гривеевич А. Н., Укр. хим. ж., 27, 802 (1961).
33. Ogioldo K., Chem. anal., 10, 611 (1965).
34. Cyrankowska M., Downarowicz J., Chem. anal., 10, 1015 (1965).
35. Provaznik J., Kuizek M., Chem. Listy, 55, 79 (1961).
36. Wood D. F., Clark R. T., Analyst, 83, 509 (1958).
37. Gorczyńska K., Ciecierska D., Walecki H., Chem. anal., 2, 52 (1957).
38. Marczenko Z., Pacewska I., Przem. Chem., 34, 253 (1955).
39. Howard J. M., Spauschus H. O., Anal. Chem., 35, 1016 (1963).
40. Committee Methods Analysis of Effluents, Analyst, 81, 59 (1956).
41. Dozanska W., Roczniki Państw. Zakl. Hig., 12, 403 (1961).
42. Tuck B., Osborn E. M., Analyst, 85, 105 (1960).
43. Cheng K. L., Bray R. H., Anal. Chem., 25, 655 (1953).
44. Adamiec I., Rudy Metale, 5, 409 (1960).
45. Калинин Н. П., Семикозов Г. С., Зав. лаб., 27, 17 (1961).
46. Kovarik M., Vinš V., Z. anal. Chem., 147, 401 (1955).
47. Russell G., Hart P. J., Analyst, 83, 202 (1958).
48. Abbott D. C., Harris J. R., Analyst, 87, 497 (1962).
49. Wilson A. L., Analyst, 87, 884 (1962).
50. Kocher J., Chim. analyt., 44, 161 (1962).
51. Hoste J., Gillis J., Heiremans A., Mikrochemie, 36/37, 349 (1951).
52. Hoste J., Eeckhout J., Gillis J., Anal. Chim. Acta, 9, 263 (1953).
53. Hackett C. E., Anal. Chim. Acta, 12, 358 (1955).
54. Pflaum R. T., Popov A. I., Goodspeed N. C., Anal. Chem., 27, 253 (1955).
55. Elwell W. T., Analyst, 80, 508 (1955).
56. Leeb A. J., Hecht F., Z. anal. Chem., 168, 101 (1959).
57. Shanahan C. E., Jenkins R. H., Analyst, 86, 166 (1961).
58. Gräbner H. J., Z. anal. Chem., 182, 401 (1961).
59. Гептухис А. Я., Башкетов Ю. Б., Зав. лаб., 23, 787 (1957).
60. Riley J. P., Sinhaseni P., Analyst, 83, 299 (1958).
61. Reynaud E., Chim. analyt., 36, 187 (1954).
62. Maute R. L., Owens M. L., Slate J. L., Anal. Chem., 27, 1614 (1955).
63. Smith G. F., McCurdy W. H., Anal. Chem., 24, 371 (1952).
64. Gahler A. R., Anal. Chem., 26, 577 (1954).
65. Zak B., Ressler N., Anal. Chem., 28, 1158 (1956).
66. Bailey B. W., Dagnall R. M., West T. S., Talanta, 13, 753 (1966).
67. Hibbits J. O., Davis W. F., Menke M. R., Talanta, 4, 101 (1960).
68. Pollock E. N., Zopatti L. P., Anal. Chim. Acta, 28, 68 (1963).
69. Frank A. J., Goulston A. B., Deacutis A. A., Anal. Chem., 29, 750 (1957).
70. Книжек М., Печенкова В., ЖАХ, 21, 260 (1966).
71. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., 25, 1588 (1953).
72. Norwitz G., Gordon H., Anal. Chem., 37, 417 (1965).
73. Fulton J. W., Hastings J., Anal. Chem., 28, 174 (1956).
74. Zall D. M., McMichael R. E., Fischer D. W., Anal. Chem., 29, 88 (1957).
75. Jones P. D., Newman E. J., Analyst, 87, 637 (1962).
- 75a. Stefan A., Turkiewicz E., Rydy Metale, 12, 76 (1967).
76. Smith G. F., Wilkins D. H., Anal. Chem., 25, 510 (1953).
77. Penner E. M., Inman W. R., Talanta, 10, 407 (1963).
78. Borchardt L. G., Butler J. P., Anal. Chem., 29, 414 (1957).
79. Blair D., Diehl H., Talanta, 7, 163 (1960).
80. Peterson R. E., Bollier M. E., Anal. Chem., 27, 1195 (1955).
81. Haywood L. J., Sutcliffe P., Analyst, 81, 651 (1956).
82. Wetlesen C. U., Anal. Chim. Acta, 16, 268 (1957).
83. Capelle R., Chim. analyt., 42, 69, 127, 181 (1960).
84. Jacobsen E., Langmyhr F. J., Selmer-Olsen A. R., Anal. Chim. Acta, 24, 579 (1961).
85. Meyer S., Koch O. G., Arch. Eisenhüttenw., 32, 67 (1961).
86. Rohde R. K., Anal. Chem., 38, 911 (1966).
87. Forbes J. S., Dalladay D. B., Analyst, 86, 418 (1961).
88. Middleton K. R., Analyst, 90, 234 (1965).
89. Sharp R. B., Analyst, 91, 212 (1966).
90. Gran G., Anal. Chim. Acta, 14, 150 (1956).
91. Stevančević D. B., Z. anal. Chem., 165, 348 (1959).
92. Capelle R., Chim. analyt., 43, 280 (1961); 48, 498 (1966).
93. Turkington R. W., Tracy F. M., Anal. Chem., 30, 1699 (1958).
94. Stoner R. E., Dasler W., Anal. Chem., 32, 1207 (1960).
95. Ланун Л. Н., Пеуц Н. Б., ЖАХ, 13, 426 (1958).
- 95a. Geering H. R., Hodgson J. F., Anal. Chim. Acta, 36, 537 (1966).
96. Pease B. F., Williams M. B., Anal. Chem., 31, 1044 (1959).
97. Budešinsky B., Haas K., Z. anal. Chem., 214, 325 (1965).

98. Khalifa H., Z. anal. Chem., 158, 103 (1958).
99. Hosain M., West T. S., Anal. Chim. Acta, 33, 164 (1965).
100. Minczewski J., Wieteska E., Chem. anal., 9, 365 (1964).
101. Minczewski J., Kasiura K., Chem. Anal., 10, 719 (1965).
102. Rush R. M., Yoe J. H., Anal. Chem., 26, 1345 (1954).
- 102a. Ishii H., Einaga H., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1416 (1965); 39, 1154 (1966).
103. Венедиктова Н. В., ЖАХ, 18, 1322 (1963).
104. Madera J., Anal. Chem., 27, 2003 (1955).
105. Simonsen S. H., Burnett H. M., Anal. Chem., 27, 1336 (1955).
106. Ben-Bassat A. H., Saat Y., Sarel Y. S., Bull. Soc. chim. France, 1960, 948.
107. Gagliardi E., Presinger P., Mikrochim. Acta, 1965, 1047.
108. Banerjee D., Tripathi K. K., Anal. Chem., 32, 1196 (1960).
- 108a. Trusell F., Lieberman K., Anal. Chim. Acta, 30, 269 (1964).
109. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 176, 185 (1960).
110. Пешкова В. М., Лесонтин М. Э., Лутвин К. Н., ЖАХ, 3, 161 (1948).
111. Michal J., Zyka J., Coll. Czech. Chem. Comm., 20, 305 (1955).
112. Мухля Я., Зыка Я., ЖАХ, 14, 422 (1959).
113. Bilikova A., Zyka J., Chem. Listy, 58, 91 (1965).
114. Musil A., Wawschinek O., Leitner J., Mikrochim. Acta, 1963, 355.
115. Wawschinek O., Taggar H. H., Anal. Chim. Acta, 35, 109 (1966).
116. Jacobs W. D., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 20, 332, 435 (1959).
117. McCann D. S., Burcar P., Boyle A. J., Anal. Chem., 32, 547 (1960).
118. Paul A., Anal. Chem., 35, 2119 (1963).
119. Casassas E., Chim. analyt., 47, 419 (1965).
120. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., ЖАХ, 13, 643 (1958).
121. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лукша Э. А., Бочканс П. Я., ЖАХ, 16, 150 (1961).
122. Усатенко Ю. И., Аришкевич А. М., Данилевская А. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 88 (1965).
123. Wawschinek O., Mikrochim. Acta, 1965, 860.
124. Corbett J. A., Talanta, 13, 1089 (1966).
125. Бусев А. И., Борзенкова Н. П., Зав. лаб., 27, 13 (1961).
126. Przeszlakowski S., Waksmundski A., Chem. anal., 9, 919 (1964).
127. Ben-Bassat A. H., Frydman-Kupfer G., Chemist-Analyst, 51, 44 (1962).
128. Berg E. W., Day M. C., Anal. Chim. Acta, 18, 578 (1958).
129. Khopkar S. M., De A. K., Z. anal. Chem., 171, 241 (1959).
130. Nielsch W., Böltz G., Z. anal. Chem., 143, 1 (1954).
131. Gottschalk G., Z. anal. Chem., 193, 1 (1963).
132. Nielsch W., Mikrochim. Acta, 1959, 419.
133. Da Silva J. J., Calado J. C., De Moura M. L., Talanta, 12, 467 (1965).
134. Bermejo-Martinez F., Rodriguez-Campos J., Microchem. J., 11, 331 (1966).
135. Macher K., Nadziakiewicz H., Chem. anal., 7, 599 (1962).
136. Малкина Т. Г., Подчайнова В. Н., ЖАХ, 19, 668 (1964).
137. Tomic E. A., Bernard J. L., Anal. Chem., 34, 632 (1962).
138. Cheng K. L., Anal. Chem., 34, 1392 (1962).
139. Nielsch W., Böltz G., Z. anal. Chem., 142, 94 (1954).
140. Kapitańczyk K., Kurzawa Z., Prymiski Z., Chem. anal., 6, 23 (1961).
141. Clem R. G., Huffman E. H., Anal. Chem., 38, 926 (1966).
142. Ayres G. H., Baird S. S., Talanta, 7, 237 (1961).
143. Janik B., Gawron H., Weyers J., Mikrochim. Acta, 1965, 1142.
144. Keattch C. J., Talanta, 3, 351 (1960).
145. Mukherji A. K., Dey A. K., Anal. Chim. Acta, 18, 546 (1958).
146. Koch M., Svoboda V., Körbl J., Talanta, 5, 141 (1960).
147. Majumdar A. K., Savariar C. P., Anal. Chim. Acta, 21, 53 (1959).
148. Wronski M., Chem. anal., 5, 597 (1960).
149. Burger K., Talanta, 8, 77 (1961).
150. Billman J. H., Chernin R., Anal. Chem., 36, 552 (1964).
151. Толмачев В. Н., Тульчинская А. Я., ЖАХ, 14, 272 (1959).
152. Мустафин И. С., Фрумина Н. С., Ковалева В. С., Зав. лаб., 29, 782 (1963).
153. Тихонов В. Н., Мустафин И. С., Гранкина М. Я., ЖАХ, 20, 390 (1965); 21, 1016 (1966).
154. Gregorowicz Z., Z. anal. Chem., 171, 246 (1959).

## МОЛИБДЕН

Молибден (Мо, ат. вес 95,94) — амфотерный элемент с преобладанием кислотных свойств. Молибден встречается главным образом в шестивалентном состоянии в виде ионов молибдата  $\text{MoO}_4^{2-}$ , способных переходить в полимерные формы (в кислой среде). В сильно кислых растворах Мо(VI) нахо-

дится в виде ионов молибденила  $\text{MoO}_3^{2+}$ . В зависимости от восстановителя и условий восстановления молибден(VI) восстанавливается до Mo(V) или Mo(III). Молибден(VI) образует фторидные, пероксидные, цитратные, оксалатные и хлоридные комплексы, а также гетерополикислоты с Si, P, V, As(V), Ge и некоторыми другими элементами.  $\text{MoO}_3$  (белого цвета) летуч при температуре  $>550^\circ$ .

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

### Осаждение

Молибден соосаждается из кислого раствора сероводородом в виде сульфида  $\text{MoS}_3$  совместно с сурьмой, мышьяком или медью (2—4 мг), применяемыми в качестве носителей. Этим путем молибден отделяют от Cr, V, Ti, U и многих других элементов. В присутствии винной кислоты молибден можно отделить от вольфрама и ниобия [1—3]. Вместо сероводорода применяют также тиацетамид под давлением [4, 5].

8-Оксихинолин в присутствии комплекса III осаждает молибден из уксуснокислых растворов, что позволяет отделить его от Fe(III), Al, Zn, Ni, Co, Mn, Pb, Cd, Bi и Cu [6].

Следы молибдена выделяют с помощью танинна и метилового фиолетового [7, 8], а также в виде ассоциата, образуемого анионным роданидным комплексом молибдена с катионом метиленового голубого [9] и соосаждением с  $\alpha$ -бензоинноксимом [10].

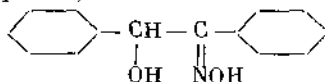
Следы молибдена выделяют также в виде  $\text{PbMoO}_4$ , соосаждая это соединение с носителем — фосфатом или арсенатом свинца [11].

При осаждении двуокиси марганца из разбавленной азотной кислоты (при взаимодействии  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ) следы молибдена соосаждаются совместно с Sb, Sn, Au, Bi и Tl(III) [12].

Молибден можно отделить от Fe, Ti и многих других металлов (присутствующих примерно в вдвое большем количестве) осаждением их избытком NaOH. При выщелачивании водой содового плава молибден переходит в раствор.

### Экстракция

Экстракция молибдена хлороформом из кислой среды (0,01—2 н. HCl) в виде  $\alpha$ -бензоинноксимата  $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$  является селективным методом его отделения [3, 13—17]. В условиях экстракции комплекса молибдена с  $\alpha$ -бензоинноксимом (купроном)



могут экстрагироваться только W, V, Cr и Pd. В присутствии фосфорной кислоты и железа(II) вольфрам и ванадий не экстрагируются [14].

Из среды 6—7 н. HCl молибден экстрагируется в виде хлоридного комплекса диэтиловым эфиром, метилизобутилкетонем, изоамиловым спиртом [18—22]. Совместно с молибденом полностью или в значительной мере экстрагируются также Fe(III), Au, As(III), Ga, Sb(V), Ge, Tl(III), Sn(IV) и W. В присутствии фосфорной кислоты вольфрам не экстрагируется [21].

Из разбавленной соляной кислоты (pH ~ 1) молибден экстрагируется в виде купфероната хлороформом [16, 23] или изоамиловым спиртом [24]. При этом экстрагируются также Fe(III), Ti, V, Sn, Cu и W. Мак-Кэвени и Фрайзер [25] отделяют молибден от Cu, Cr(III) и W смесью (1 : 1) ацетилацетона с хлороформом. Для отделения молибдена применяют также теноилтрифторацетон [25a].

Экстракция молибдена в виде дитиолового или роданидного комплекса сочетается непосредственно с его фотометрическим определением.

### Ионный обмен

Холл и Брайсон [26] отделяют Mo, Cr и V от других компонентов сталей, пропуская исследуемый уксуснокислый раствор (pH 2,5—3) через сильно основной анионит. Из колонки последовательно вымывают ванадий (6 н. NaOH), хром (8 н. HCl) и молибден (1 н. HCl).

В виде отрицательно заряженных фторидных комплексов на колонке с анионитом задерживаются Mo, W, Ti, Zr, Nb и Ta [27, 28]. Отдельные металлы вымывают с помощью соответствующим образом подобранных элюентов, содержащих HCl, HF,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{F}$ .

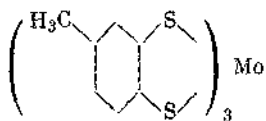
После поглощения молибдена (в виде  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) совместно с другими катионами на катионите его элюируют раствором перекиси водорода [12, 29]. Большинство металлов при этом остается на колонке. Молибден можно отделить от многих металлов пропусканием раствора лимонной кислоты через колонку с катионитом. В виде отрицательно заряженного комплекса молибден переходит в элюат [30].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Предложено много методов фотометрического определения молибдена с применением реагентов, принадлежащих к различным классам органических соединений. Ниже подробно рассмотрены два метода: широко применяемый классический роданидный метод и более чувствительный и избирательный метод с применением дитиола. Оба метода наиболее часто применяются в экстракционном варианте. Другие методы, о которых только кратко упоминается, не обладают какими-либо преимуществами.

#### Метод с применением дитиола

Дитиол (3,4-димеркаптотолуол) образует с молибденом(VI) в сильно кислой среде (4—12 н. HCl, 6—14 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) зеленый труднорастворимый комплекс, экстрагируемый как полярными (сложные эфиры), так и неполярными (петролейный эфир, бензол, четыреххлористый углерод) растворителями. Джилльберт и Сендел [31] показали, что комплекс молибдена с дитиолом соответствует формуле



Присутствие в растворе железа(II) ускоряет реакцию дитиола с молибденом и переход дитиолата молибдена в органическую фазу при экстракции его органическими растворителями.

Дитиол как в чистом виде (т. пл.  $31^\circ$ ), так и в растворах неустойчив и легко окисляется кислородом воздуха [32]. Хранить дитиол необходимо в запаянных стеклянных ампулах. Водные растворы дитиола стабилизируют, добавляя восстановитель, например тиогликолевую или аскорбиновую кислоту, и хранят при пониженной температуре. В качестве реагента используют также устойчивый дитиолат цинка (в виде взвеси в воде) [33, 33a].

При определении молибдена его экстрагируют в виде дитиолата органическими растворителями (чаще всего амилацетатом, изоамилацетатом или бутилацетатом) и измеряют оптическую плотность экстракта [34, 35]. На кривой светопоглощения дитиолата молибдена (рис. 47) имеется два максимума в видимой части спектра: один при 440 мμ и другой, более интенсивный — при 675 мμ. Молярный коэффициент поглощения комплекса при 675 мμ составляет  $2,1 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,22).

Грейнджер [36] определяет молибден без экстракции в водно-бутанольных растворах, в которых растворяется как дитиолат молибдена, так и сам дитиол. Эльшлегер [37] предлагает измерять светопоглощение дитиолата молибдена в водном растворе в присутствии защитного коллоида.

Вольфрам реагирует с дитиолом подобно молибдену. При определении молибдена в присутствии вольфрама последний маскируют лимонной или винной кислотой [35] (см. ниже «Методику определения»).

Джеффри [3] экстрагирует и одновременно определяет в виде дитиолатов и молибден, и вольфрам, измеряя оптическую плотность экстракта при двух длинах волн — 680 и 630 нм.

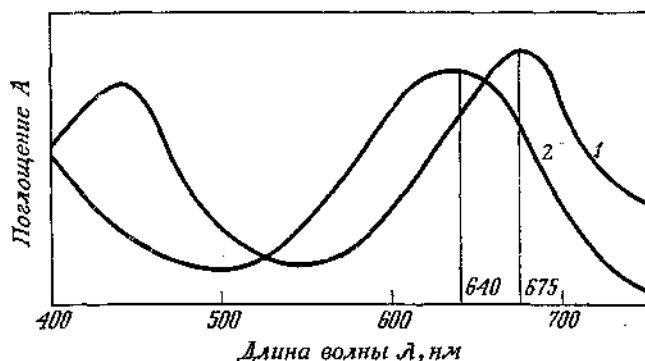


Рис. 47. Кривые поглощения комплексов дитиола в амилацетате.  
1 — комплекс с молибденом; 2 — комплекс с вольфрамом.

Бусс и сотр. [5, 38] при определении малых количеств молибдена в вольфраме и его соединениях осаждают молибден в виде сульфида в присутствии винной кислоты с помощью ацетамида под давлением с добавлением сурьмы в качестве носителя.

Олово(II) реагирует с дитиолом и экстрагируется амилацетатом, но не мешает определению молибдена, поскольку дитиолат олова слабо окрашен и поглощает в другой части спектра.

Железо(III), которое мешает определению молибдена, восстанавливают до Fe(II) иодидом, а выделившийся свободный иод восстанавливают тиосульфатом.

Большинство тяжелых металлов образует с дитиолом труднорастворимые соединения [39], которые не экстрагируются в условиях экстракции дитиолата молибдена. Небольшие количества тяжелых металлов можно отделять от молибдена экстракцией с применением дитизона.

Определению молибдена с помощью дитиола мешают окислители: они окисляют дитиол. С применением дитиола молибден определяют в почвах и минералах [3, 33, 35, 40], вольфраме и его соединениях [5, 38], уране и его соединениях [36, 41], ниобии [36, 42, 43], титановых пигментах [44], меди [45], биологических материалах [12, 37] и природных водах [12].

### Реагенты и растворы

1. Дитиол, 0,2%-ный раствор в 1%-ном растворе NaOH. В 100 мл 0,2 н. раствора NaOH растворяют 0,2 г дитиола и 0,2 г аскорбиновой кислоты. Раствор неустойчив и может применяться в течение 2 дней.

2. Стандартный раствор молибдена, 1 мг/мл Mo.

а) В 25 мл 2 н. раствора NaOH растворяют 1,5000 г MoO<sub>3</sub>, раствор слегка подкисляют соляной кислотой и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л.

б) Растворяют 2,5220 г  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в воде, предварительно добавив в нее 1 мл конц.  $\text{HCl}$ , полученный раствор разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л.

Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Лимонная кислота, 20%-ный раствор.

4. Амилацетат.

#### Методика определения

К слабо кислому анализируемому раствору, объемом до 20 мл, содержащему не более 100 мкг Мо, прибавляют 10 мл конц.  $\text{HCl}$ , 5 мл 20%-ного раствора иодида калия, перемешивают, дают 5-минутную выдержку и затем по каплям добавляют 0,1 н. раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания реакционной смеси. В обесцвеченный раствор вводят 5 мл раствора лимонной кислоты и 5 мл раствора дитиола и спустя 10 мин экстрагируют двумя порциями амилацетата ( $2 \times 15$  мл). Длительность каждой экстракции 30 сек. Экстракт разбавляют амилацетатом до метки в мерной колбе емкостью 50 мл и измеряют оптическую плотность раствора при 675 нм (красный светофильтр) относительно амилацетата.

**Примечание.** Если анализируемый раствор не содержит железа, то его добавляют в количестве ~5 мкг.

#### Роданидный метод

В кислых растворах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) молибден(VI) реагирует с роданидом в присутствии восстановителей с образованием оранжево-красного комплекса, используемого для фотометрического определения молибдена [46—49].

В условиях проведения реакции может образоваться ряд комплексов Мо(V) [50, 51]. Перрин [52] показал, что в окрашенном комплексе (в водном растворе ацетона) соотношение Мо : SCN равно 1 : 3 и нейтральной молекуле комплекса соответствует формула  $\text{MoO}(\text{SCN})_3$ . Комплекс с соотношением компонентов 1 : 2 окрашен в желтый цвет, а комплекс с соотношением компонентов 1 : 1 бесцветен. Поскольку механизм цветной реакции довольно сложен, то для обеспечения хорошей воспроизводимости получаемых результатов необходимо строго соблюдение оптимальных условий реакции. Существенное значение имеют концентрации роданида, восстановителя и кислоты.

Наиболее часто в качестве восстановителя применяют хлорид олова(II). При его использовании в анализируемый раствор необходимо вводить железо(III), иначе результаты определения, как правило, бывают заниженными и плохо воспроизводимыми. Кроме  $\text{SnCl}_2$ , для восстановления Мо(VI) применяют также аскорбиновую кислоту [47, 53], гидразин, тиомочевину [54] и иодид калия в присутствии  $\text{Cu(I)}$  [55]. При применении этих более слабых восстановителей образуется более интенсивно окрашенный комплекс.

Предполагается, что хлорид олова(II) как более сильный восстановитель восстанавливает часть молибдена(V) и восстановленный молибден не участвует в образовании окрашенного комплекса.

Под каталитическим действием следов меди сам роданид также восстанавливает молибден(VI), и за 3—5 мин в среде 2,5—3 н.  $\text{HCl}$  развивается та же самая окраска [56]. Вольфрам в этих условиях не дает цветной реакции. Цветная реакция молибдена с роданидами протекает также при фотохимическом действии солнечного света [57].

Фотометрировать можно окрашенный водный раствор, а также растворы, содержащие ацетон (который может выполнять роль восстановителя) [48], или экстракты, получаемые при встряхивании водного раствора с соответствующим органическим растворителем. Наиболее часто для этой цели при-



меняют изоамиловый спирт, метилизобутилкетон [58] и изопропиловый эфир. Для экстракции удобно применять смесь изоамилового спирта с четыреххлористым углеродом, имеющую больший удельный вес, чем вода [59, 60]. В присутствии четвертичных аминов возможна экстракция роданидного комплекса молибдена с помощью хлороформа [47, 61]. Экстрагируют также роданидный комплекс молибдена в виде ионной пары с диантипирилметаном [62].

Роданидный метод менее чувствителен, чем метод с применением дитиола. Максимум поглощения растворов роданидного комплекса молибдена находится при 470 нм (см. кривую светопоглощения, рис. 32); молярный коэффициент погашения составляет  $2,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,21).

Железо(III) не мешает определению молибдена, если в условиях реакции оно полностью восстанавливается до Fe(II). Вольфрам можно маскировать лимонной или винной кислотой, а титан — фторидами. Определению молибдена мешают относительно большие количества Re, U, V, Co, Cu, Bi. Перед определением роданидным методом молибден часто отделяют от других элементов экстракцией или осаждением.

Роданидным методом определяют молибден в сталях [16, 49, 63, 64], вольфраме и его соединениях [16, 53, 55], тантале и ниобии [16], перренате калия [53], медных рудах и концентратах [17, 65], свинце [11], соединениях урана [66, 67], алюминиевых сплавах [68], бериллии [69], рудах и минералах [56, 70], почвах [71], растительных материалах [59] и пищевых продуктах [72].

Роданидный метод используется для определения молибдена методом дифференциальной спектрофотометрии при большом его содержании в вольфрамовых [73] и ниобиевых сплавах [73а].

#### *Реагенты и растворы*

1. Роданид калия, 10%-ный раствор.
2. Стандартный раствор молибдена, 1 мг/мл Мо. О способе приготовления см. стр. 254.
3. Хлорид олова(II), 10%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в HCl (1 : 9).
4. Железо-аммонийные квасцы, 0,5%-ный раствор  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
5. Лимонная кислота, 20%-ный раствор.
6. Изоамиловый спирт.
7.  $\alpha$ -Бензоинноксим (купрон), 0,2%-ный раствор в хлороформе.

#### *Методика определения*

Отделение молибдена  $\alpha$ -бензоинноксिमом. Анализируемый раствор (~1 н. по HCl) встряхивают в делительной воронке с двумя порциями раствора  $\alpha$ -бензоинноксима в  $\text{CHCl}_3$ ; объем органической фазы может быть в 3—4 раза меньше объема водной фазы. Длительность встряхивания с каждой порцией 2 мин. Объединенные экстракты промывают ~1,5 н. соляной кислотой, экстракт помещают в стакан, прибавляют 0,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и выпаривают хлороформ. Органические вещества разлагают нагреванием после добавления нескольких капель конц.  $\text{HNO}_3$ . Остаток после охлаждения разбавляют 10—20 мл воды, нагревают до кипения и охлаждают. Для определения молибдена в зависимости от его содержания используют весь раствор или его аликвотную часть.

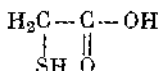
Определение молибдена. Анализируемый слабо кислый (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) раствор объемом ~30 мл, содержащий не более 100 мкг Мо, помещают в делительную воронку, прибавляют 5 мл конц. HCl, 5 мл раствора лимонной кислоты, 2 мл соли железа(III), 5 мл раствора роданида и при

перемешивании 5 мл раствора хлорида олова(II) и через 5 мин экстрагируют двумя порциями изоамилового спирта. Объединенный экстракт разбавляют изоамиловым спиртом до метки в мерной колбе емкостью 50 или 25 мл и измеряют оптическую плотность раствора при 470 нм (голубой светофильтр) относительно растворителя.

### Другие методы определения молибдена

Для фотометрического определения молибдена, кроме дитиола и роданида, используют ряд других соединений, содержащих реакционноспособный атом серы.

Тиогликолевая (меркаптоуксусная, тиоуксусная) кислота



образует с молибденом желтый комплекс [74, 75], экстрагируемый метилеи-хлоридом в виде ионного ассоциата с катионом трибутиламина [76]. Бусев и сотр. [77—79] экстрагируют комплекс различными растворителями в присутствии дифенилгуанидина и его производных.

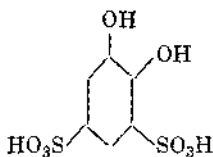
8-Меркаптохинолин (тиооксин), соединение, родственное



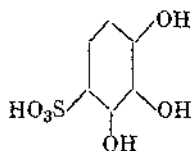
8-оксихинолину, образует окрашенный комплекс  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NS})_2$ , экстрагируемый из кислой среды толуолом или ксилолом [80—83].

В других методах с применением серосодержащих реагентов используют различные дитиокарбаматы [84—86], меркаптопропионовую кислоту и ее производные [87, 88], димеркаптопропансульфоновую кислоту (натриевую соль называют унитиолом) [89], тиояблочную кислоту [90] и 2-амино-4-хлорбензотиол [91].

В качестве реагентов, дающих цветные реакции с молибденом, используются фенолы, содержащие две гидроксильные группы в *орто*-положении: пирокатехин [92], тайрон (I) (динатриевая соль пирокатехин-3,5-дисульфокислоты) [93, 94], пирогаллолсульфокислота (1,2,3-триоксисензолсульфокислота) (II) [95—97] и 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислота [97].



I



II

Анионный комплекс молибдена с тайроном можно экстрагировать смесью изоамилового спирта с хлороформом в присутствии дифенилгуанидина [94].

К высокочувствительным методам определения молибдена принадлежат методы с применением флуоронов: метилфлуорона [98], фенилфлуорона [99], *о*-нитрофенилфлуорона (молярный коэффициент поглощения  $5,6 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 584 \text{ нм}$ ) [100, 101], а также флавонов: морина [102], кверцетина [103] и диоксикверцетина [104].

Эберль и Лернер [105] установили, что из сернокислых растворов с  $\text{pH} 3,85 \pm 0,1$  в отсутствие галогенидов хлороформным раствором 8-оксихиноли-

на экстрагируется только молибден (максимум светопоглощения экстракта при 368 мμ). Молибден можно определять с применением 8-оксихинолина в водно-ацетоновой среде [106], а также в водном растворе с помощью родственного соединения — 8-оксихинолин-5-сульфокислоты [107].

Азосоединения используются в ряде фотометрических методов определения молибдена, обладающих высокой чувствительностью, но характеризующихся малой избирательностью. К ним можно отнести стильбазо [108], стильбазогалл I ( $\epsilon = [6,5 \cdot 10^4]$ ) [109], прочный серый RA [110], сульфохлорфенол C [110a], солохром фиолетовый R [111] и другие [112].

Из органических реагентов других классов для определения молибдена нашли применение фенилгидразин [113, 114], комплексон III [115, 116], хлораниловая кислота [20], ксиленоловый оранжевый [117], 1,10-фенантролин [118], дифенилкарбазон [119], 3-окси-1-(*p*-сульфопенил)-3-фенилтриазин [120], хлорид 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия [121], мальтол (2-метил-3-окси-γ-пирон) [122].

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Henrickson R. B., Sandell E. B.*, Anal. Chim. Acta, 7, 57 (1952).
2. *Norwitz G., Codell M.*, Anal. Chem., 25, 1438 (1953).
3. *Jeffery P. G.*, Analyst, 81, 104 (1956); 82, 558 (1957).
4. *McNerney W. N., Wagner W. F.*, Anal. Chem., 29, 1177 (1957).
5. *Buss H., Kohlschütter H. W., Miedtank S.*, Z. anal. Chem., 178, 1 (1960).
6. *Přibil R., Malat M.*, Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 120 (1950).
7. *Кузнецов В. И., Маседова Г. В.*, Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 9, 89 (1958).
8. *Кузнецов В. И., Головина Л. Г., Маседова Г. В.*, ЖАХ, 13, 453 (1958).
9. *Марченко П. В., Ужвий В. Н.*, Укр. хим. ж., 31, 612 (1965).
10. *Weiss H. V., Ming Gon Lai*, Talanta, 8, 72 (1961).
11. *Устинов А. М., Гладышев В. П.*, Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 275 (1965).
12. *Chan K. M., Riley J. P.*, Anal. Chim. Acta, 36, 220 (1966).
13. *Jones G. B.*, Anal. Chim. Acta, 10, 584 (1954).
14. *Hoenes H. J., Stone K. G.*, Talanta, 4, 250 (1960).
15. *Peng P. Y., Sandell E. B.*, Anal. Chim. Acta, 29, 325 (1963).
16. *Luke C. L.*, Anal. Chim. Acta, 29, 325 (1963).
17. *Adamiec I.*, Chem. anal., 11, 1175, 1183 (1966).
18. *Алимарин И. П., Полянский В. Н.*, ЖАХ, 8, 266 (1953).
19. *Codell M., Mikula J. J., Norwitz G.*, Anal. Chem., 25, 1442 (1953).
20. *Waterbury G. R., Bricker C. F.*, Anal. Chem., 29, 129 (1957).
21. *Жаровский Ф. Г.*, ЖНХ, 2, 623 (1957); Укр. хим. ж., 23, 767 (1957).
22. *Бусев А. И., Фролкина В. А.*, Вестн. МГУ, 1965, № 4, 69.
23. *Healy W. B., McCabe W. J.*, Anal. Chem., 35, 2117 (1963).
24. *Allen S. H., Hamilton M. B.*, Anal. Chim. Acta, 7, 483 (1952).
25. *McKaveney J. P., Freiser H.*, Anal. Chem., 29, 290 (1957).
- 25a. *De A. K., Rahaman M. S.*, Anal. Chem., 36, 685 (1964).
26. *Hall F. M., Bryson A.*, Anal. Chim. Acta, 24, 138 (1961).
27. *Dixon E. J., Headridge J. B.*, Analyst, 89, 185 (1964).
28. *Sugawara K. F.*, Anal. Chem., 36, 1373 (1964).
29. *Fritz J. S., Dahmer L. H.*, Anal. Chem., 37, 1272 (1965).
30. *Klement R.*, Z. anal. Chem., 136, 17 (1952).
31. *Gilbert T. W., Sandell E. B.*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1087 (1960).
32. *Bode H., Schaaff G.*, Z. anal. Chem., 159, 182 (1958).
33. *Степанова Н. А., Якунина Г. А.*, ЖАХ, 17, 858 (1962).
- 33a. *Stanton R. E., Hardwick A. J.*, Analyst, 92, 387 (1967).
34. *Allen S. H., Hamilton M. B.*, Anal. Chim. Acta, 7, 483 (1952).
35. *Clark L. J., Azley J. H.*, Anal. Chem., 27, 2000 (1955).
36. *Granger C. O.*, Analyst, 83, 609 (1958).
37. *Oelschläger W.*, Z. anal. Chem., 188, 190 (1962).
38. *Buss H., Kohlschütter H. W., Walter L.*, Z. anal. Chem., 191, 273 (1962).
39. *Clark R. E.*, Analyst, 83, 396 (1958).
40. *North A. A.*, Analyst, 81, 660 (1956).
41. *Ashbrook A. W.*, Chemist-Analyst, 48, 5 (1959).
42. *Pietrzak I.*, Chem. anal., 3, 991 (1958).
43. *Hobart E. W., Hurley E. P.*, Anal. Chim. Acta, 27, 144 (1962).
44. *Stonhill L. G.*, Chemist-Analyst, 47, 68 (1958).

45. Zopatti L. P., Pollock E. N., Anal. Chim. Acta, 32, 178 (1965).
46. Гунзбург Л. Б., Лупье Ю. Ю., Зав. лаб., 14, 538 (1948).
47. Wilson A. M., Farland O. K., Anal. Chem., 36, 2488 (1964).
48. Crouthamel C. E., Johnson C. E., Anal. Chem., 26, 1284 (1954).
49. Lounam N., Anal. Chim. Acta, 33, 21 (1965).
50. Бабко А. К., Драко О. Ф., ЖАХ, 12, 342 (1957).
51. Набизанец Б. И., Укр. хим. ж., 24, 635 (1958).
52. Perrin D. D., J. Am. Chem. Soc., 80, 3540 (1958).
53. Лазарев А. И., Лазарев В. И., Зав. лаб., 24, 798 (1958).
54. Потрохов В. К., Лебедева Л. И., ЖАХ, 21, 182 (1966).
55. Норе Р. Р., Anal. Chem., 29, 1053 (1957).
56. Резник Б. Е., Ганзбург Г. М., Сачко В. В., Зав. лаб., 28, 277 (1962).
57. Prasad J., Suryanarayana M., Z. anal. Chem., 219, 346 (1966).
58. Hibbits J. O., Williams R. T., Anal. Chim. Acta, 26, 363 (1962).
59. Johnson C. M., Arkley T. H., Anal. Chem., 26, 572 (1954).
60. Bermejo-Martinez F., Prieto-Bouza A., Chemist-Analyst, 46, 66 (1957).
61. Kolling O. W., Anal. Chem., 37, 436 (1965).
62. Танаайко М. М., Бяукке Л. А., Укр. хим. ж., 29, 974 (1963).
63. Wrangell L. J., Bernam E. C., Kuemmel D. F., Perkins O., Anal. Chem., 27, 1966 (1955).
64. Boulton R., Jaudon E., Chim. analyt., 47, 290 (1965).
65. Duczynińska E., Kunz K., Ostachowska J., Rudy Metale, 10, 28 (1965).
66. Gołkowska A., Chem. anal., 3, 986 (1958).
67. Kuehn P. R., Howard O. H., Weber C. W., Anal. Chem., 33, 740 (1961).
68. Stross W., Clark J., Metallurgia, 67, 47 (1963).
69. Hibbits J. O., Davis W. F., Menke M. R., Kallmann S., Talanta, 4, 104 (1960).
70. Ward F. N., Anal. Chem., 23, 788 (1951).
71. Grigg J. L., Analyst, 78, 470 (1953).
72. Bernstein I., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 10, 263 (1959).
73. Мамютина Т. М., Добкина Б. М., Писарева В. А., Зав. лаб., 31, 648 (1965).
- 73а. Прицалова М. М., Тулина М. Д., Зав. лаб., 33, 16 (1967).
74. Will F., Yoe J. H., Anal. Chem., 25, 1363 (1953).
75. Otterson D. A., Graab J. W., Anal. Chem., 30, 1282 (1958).
76. Ziegler M., Horn H. G., Z. anal. Chem., 166, 362 (1959).
77. Бусев А. И., Чжан Фань, ЖАХ, 16, 39 (1961).
78. Бусев А. И., Рудзит Г. П., Чипен Г. И., Гринштейн В. Я., ЖАХ, 20, 76 (1965).
79. Бусев А. И., Рудзит Г. П., Дзинтарникс М. Я., ЖАХ, 21, 176 (1966).
80. Банковский Ю. А., Шварц Е. М., Невиньш А. Ф., ЖАХ, 14, 313 (1959).
81. Голубцова Р. Б., ЖАХ, 14, 493 (1959).
82. Агринская Н. А., Петрашень В. И., ЖАХ, 16, 701 (1961).
83. Magee R. J., Witwit A. S., Anal. Chim. Acta, 29, 27 (1963).
84. Sudo E., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 77, 1446 (1956).
85. Бусев А. И., Бурко В. М., Грандберг Н. И., Вестн. МГУ, 1960, № 2, 76.
86. Haas W., Schwarz T., Mikrochim. Acta, 1963, 253.
87. Бусев А. И., Наку А., Рудзит Г. П., ЖАХ, 19, 337, 767 (1964).
88. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузнецова З. П., ЖАХ, 16, 695 (1961).
89. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузнецова З. П., Talanta, 9, 113 (1962).
90. Бусев А. И., Чжан Фань, ЖАХ, 16, 171 (1961).
91. Kirkbright G. F., Yoe J. H., Talanta, 11, 415 (1964).
92. Haight G. P., Paragamian V., Anal. Chem., 32, 642 (1960).
93. Yoe J. H., Will F., Anal. Chim. Acta, 6, 450 (1952); 8, 547 (1953).
94. Бусев А. И., Рудзит Г. П., ЖАХ, 19, 569 (1964).
95. Vajda-Braun M., Jarabin Z., Hung. Chim. Acta, 27, 441 (1961).
96. Horak J., Okač A., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 188 (1964).
97. Buchwald H., Richardson E., Talanta, 9, 631 (1962).
98. Majumdar A. K., Savariar C. P., Anal. Chim. Acta, 22, 158 (1960).
99. Black A. H., Bonfiglio J. D., Anal. Chem., 33, 431 (1961).
100. Шустова М. Б., Назаренко В. А., ЖАХ, 18, 964 (1963).
101. Шустова М. Б., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 111 (1965).
102. Almasy G., Vigvari M., Hung. Chim. Acta, 20, 243 (1959).
103. Goldstein G., Manning D. L., Menis O., Anal. Chem., 30, 539 (1958).
104. Chan F. L., Moshier R. W., Talanta, 3, 272 (1960).
105. Eberle A. R., Lerner M. W., Anal. Chem., 34, 627 (1962).
106. Бусев А. И., Чжан Фань, ЖАХ, 15, 455 (1960).
107. Бусев А. И., Чжан Фань, Talanta, 9, 107 (1962).
108. Бусев А. И., Чжан Фань, Вестн. МГУ, 1961, № 4, 55.
109. Пушиков Ю. В., Черкесов А. И., Изв. высш. учебн. зав., хим. и хим. технол., 8, 559 (1965).
110. Khalifa H., Farag A., Anal. Chim. Acta, 17, 423 (1957).
- 110а. Елунсон С. В., Саваин С. Б., Нежнова Т. И., ЖАХ, 22, 531 (1967).
111. Korkisch J., Osman M., Z. anal. Chem., 171, 349 (1959).

112. Korkisch J., Mikrochim. Acta, 1961, 564.
113. Жаровский Ф. Г., Газрилова Е. Ф., Зав. лаб., 23, 143 (1957).
114. Bozsai I., Talanta, 10, 543 (1963).
115. Lassner E., Scharf R., Z. anal. Chem., 168, 30 (1959).
116. Поляк Л. Я., Ваширова И. С., ЖАХ, 21, 682 (1966).
117. Будешинский Б., ЖАХ, 18, 1071 (1963).
118. Havertmans E., Verbeek F., Hoste J., Anal. Chim. Acta, 26, 326 (1962).
119. Бабко А. К., Гетьман Т. Е., Укр. хим. ж., 27, 807 (1961).
120. Sogani N. C., Bhattacharyya S. C., Anal. Chem., 33, 1273 (1961).
121. Бусев А. И., Чжан Фань, ЖАХ, 16, 578 (1961).
122. Jungnickel H. E., Klinger W., Z. anal. Chem., 202, 107 (1964).

## МЫШЬЯК

Мышьяк (As, ат. вес 74,92) в соединениях встречается как трехвалентный электроотрицательный (арсин,  $\text{AsH}_3$ ), трехвалентный электроположительный (арсениды) и пятивалентный электроположительный (арсенаты). Соединения мышьяка (трех- и пятивалентного электроположительного) амфотерны, с некоторым преобладанием кислотных свойств. Характерным для мышьяка (трех- и пятивалентного электроположительного) является образование растворимых сульфидных комплексов (тиосолей). Мышьяк(V) образует гетерополикислоты.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

#### Отгонка

Отделение мышьяка в виде арсина прежде всего связано с методом Гутцайта и с методом определения мышьяка при помощи диэтилдитиокарбамата серебра. Эти методы подробно описаны ниже. После выделения мышьяка в виде  $\text{AsH}_3$  его определяют в виде мышьяковомолибденовой сини [1—6]. Наиболее часто восстанавливают соединения мышьяка до  $\text{AsH}_3$  водородом в момент выделения при растворении цинка в 3—6 н. соляной кислоте. Можно также восстанавливать мышьяк водородом, получаемым электролитически [5, 7]. Уносимый током водорода арсин поглощается щелочным раствором иода. Дифверман и Бонниксен [4] предложили сжигать арсин и выделять мышьяк в виде зеркала, которое затем растворяют в гипобромите. В работе Оливера и Фаннела [3]  $\text{AsH}_3$  поглощался твердым иодидом ртути, из которого затем мышьяк извлекался раствором иода. Выделение мышьяка в виде  $\text{AsH}_3$  применимо к растворам, не содержащим больших количеств тяжелых металлов, восстанавливающихся в условиях реакции до элементарного состояния.

Часто для отделения мышьяка применяют способ отгонки его в виде хлорида  $\text{AsCl}_3$  [8—14]. Перед отгонкой из среды довольно концентрированной  $\text{HCl}$  (5—7 н.) необходимо восстанавливать As(V) до As(III). Обычно для этой цели применяют гидразин. Восстановлению благоприятствует присутствие бромидов. Вместе с  $\text{AsCl}_3$  (т. кип.  $130^\circ$ ) отгоняется только  $\text{GeCl}_4$  (т. кип.  $86^\circ$ ) и оксихлориды селена и теллура. Хлорид олова(IV) (т. кип.  $115^\circ$ ) не отгоняется вместе с  $\text{AsCl}_3$ , если в смеси находится фосфорная кислота. В присутствии  $\text{SbCl}_3$  (т. кип.  $220^\circ$ ) необходимо отгонять  $\text{AsCl}_3$  при более низкой температуре (не выше  $110^\circ$ ). Обычно из дистилляционной колбы отгоняют половину ее содержимого. Иногда отгонку проводят в токе азота или двуокиси углерода [12, 13]. Дистиллят поступает в холодную воду, разбавленную  $\text{HNO}_3$ , щелочной раствор иода или перекись водорода.

Мышьяк(III) можно отгонять также из среды бромистоводородной кислоты [15].

### Экстракция

Хлорид мышьяка  $\text{AsCl}_3$  хорошо экстрагируется четыреххлористым углеродом [16], хлороформом [17] или бензолом [18, 19] из 8—12 н.  $\text{HCl}$ . Мышьяк(V) восстанавливают перед экстракцией с помощью  $\text{KI}$ . Вместе с  $\text{AsCl}_3$  экстрагируется только  $\text{GeCl}_4$  [20]. Другие элементы извлекаются незначительно (например,  $\text{Se}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ). Мышьяк и германий можно разделить экстракцией после окисления мышьяка до  $\text{As(V)}$  [16]. Мышьяк извлекают из органической фазы разбавленной соляной кислотой, водой или разбавленным раствором аммиака.

Для отделения мышьяка(III) экстракцией используют также подид  $\text{AsI}_3$  и бромид  $\text{AsBr}_3$  [21—23].

Хлороформный раствор диэтилдитиокарбамата диэтиламмония (1%-ный) количественно экстрагирует из 1—10 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  мышьяк(III), а также  $\text{Sn(II)}$  и  $\text{Sb(III)}$  [2, 24—29]. Медь, висмут и ртуть, которые также экстрагируются при этом, можно отделить предварительной экстракцией в присутствии перекиси водорода. Мышьяк(V), а также  $\text{Sn(IV)}$  и  $\text{Sb(V)}$  не реагируют с диэтилдитиокарбаматом. После экстракции  $\text{Cu}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{Hg}$  к водному раствору прибавляют подид и аскорбиновую кислоту и экстрагируют мышьяк. Экстрагируя мышьяк в виде диэтилдитиокарбамата, его отделяют от германия в присутствии щавелевой кислоты [25, 26]. Лоунамаа [30] при определении следов мышьяка в силикатах экстрагировал мышьяк в виде диэтилдитиокарбамата из фтористоводородной кислоты; все операции производились в полиэтиленовой посуде.

Лидерман и сотр. [10] выделяли соединения мышьяка из продуктов перегонки нефти, обрабатывая их смесью концентрированной серной кислоты с перекисью водорода.

От многих элементов мышьяк(V) можно отделить, экстрагируя его бутанолом из кислой среды в виде мышьяковомолибденовой кислоты [31].

Применяют также отделение мышьяка путем экстрагирования в виде комплекса с ксантогенатом [32, 33] и тионалидом [34].

### Осаждение

Следы мышьяка(V) количественно осаждаются в виде арсената железа вместе с  $\text{Fe(OH)}_3$  в качестве носителя при добавлении к раствору аммиака (до pH 8—9) [32, 35, 36].

Мышьяк(V) можно также выделить осаждением вместе с фосфатом магния-аммония в качестве носителя [37, 38].

Портмен и Райли [39] соосаждали следы мышьяка вместе с тионалидом а Мейер и Кох [39a] выделяли мышьяк(V) осаждением в виде молибдоарсената хинолина.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Наиболее часто применяют метод, в основе которого лежит измерение интенсивности окраски мышьяковомолибденовой сини в водном растворе или в бутанольном экстракте. Метод прост в выполнении и обладает высокой чувствительностью, особенно при измерении поглощения с помощью спектрофотометра при  $\lambda = 800 \text{ нм}$ . В видимой области спектра (650—750 нм) чувствительность метода в 2—3 раза ниже. Примерно такой же чувствительностью, как метод мышьяковомолибденовой сини в видимой области спектра, обладает метод, основанный на использовании цветной реакции арсина с диэтилдитиокарбаматом серебра.

В некоторых случаях удобен классический метод Гутцайта, в котором сравнивается интенсивность окрашенных пятен на бумаге, образующихся в результате реакции  $\text{AsH}_3$  с  $\text{HgBr}_2$ .

Для фотометрического определения относительно больших концентраций мышьяка могут быть использованы методы, основанные на фотометрировании желтой окраски гетерополиокислот мышьяка.

### Метод мышьяковомолибденовой сини

Мышьяк, выделенный одним из описанных выше методов, окисляют до  $As(V)$ , например выпариванием с азотной кислотой досуха, и при соответствующей кислотности (0,25—0,5 н.  $H_2SO_4$ ) реакцией с молибдатом аммония его переводят в комплексную мышьяковомолибденовую гетерополиокислоту, обладающую желтой окраской. При взаимодействии с восстановителями мышьяковомолибденовая кислота восстанавливается (атомы молибдена, связанные с мышьяком, переходят в низшие валентные состояния); при этом

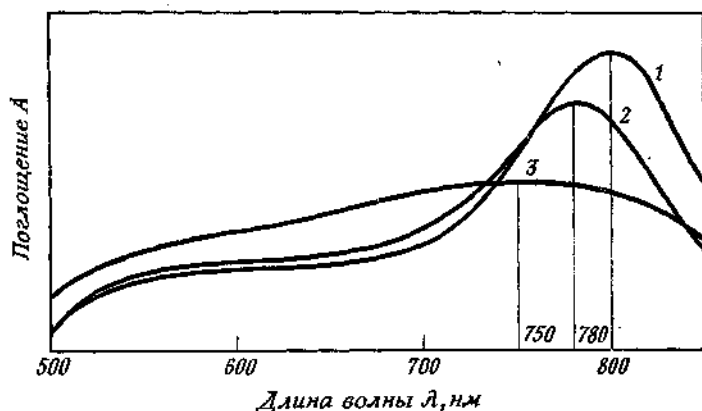


Рис. 48. Кривые поглощения.

1 — мышьяковомолибденовая синь; 2 — фосформолибденовая синь после восстановления гидразином и экстракции бензолом; 3 — кремнемолибденовая синь после экстракции пентанолом и восстановления хлоридом олова в органической фазе.

образуется интенсивно окрашенный в голубой цвет продукт реакции, называемый мышьяковомолибденовой синью, который можно фотометрировать в водном растворе или после экстракции органическими кислородсодержащими растворителями [1, 8, 11, 12, 40]. Условия реакции подбирают таким образом, чтобы не восстанавливались ионы молибдата, не связанные с мышьяком.

В качестве восстановителей применяют гидразинсульфат, хлорид олова и аскорбиновую кислоту. С гидразином реакцию проводят при нагревании. При определении мышьяка рассматриваемым методом рекомендуется применять молибденовый реагент, содержащий молибдат аммония, гидразин и серную кислоту в соответствующих количествах (см. ниже).

Лучшими экстрагентами мышьяковомолибденовой сини являются *n*- и изобутанол. Применяют также амиловые спирты, простые эфиры, этилацетат.

Молярный коэффициент поглощения мышьяковомолибденовой сини в бутанольном растворе составляет  $3,0 \cdot 10^4$  при  $\lambda = 800$  нм (удельное поглощение 0,40). При длине волны  $\sim 650$  нм чувствительность метода снижается примерно в 3 раза (см. кривую поглощения 1 на рис. 48). В водной среде интенсивность окраски мышьяковомолибденовой сини примерно такая же, но максимум поглощения несколько сдвинут в сторону более длинных волн. Молярный коэффициент поглощения и  $\lambda_{\text{макс}}$  мышьяковомолибденовой сини несколько изменяются в зависимости от примененного восстановителя и экстрагента.

Перечисленными выше растворителями можно экстрагировать мышьяк в виде мышьяквомолибденовой кислоты, а голубая окраска будет появляться в экстракте после добавления к нему подходящего восстановителя [31, 41].

В условиях образования желтой мышьяквомолибденовой кислоты и мышьяквомолибденовой сини появляются также соответствующие соединения фосфора. В несколько измененных условиях образуются подобные же соединения кремния и германия. В работе Де Сеса и Роджерса [42] приводятся условия определения мышьяка, фосфора и кремния в их смеси.

Условия определения мышьяка(V) в присутствии мышьяка(III) указаны в работе Даниэльса [31].

Фотометрическое определение мышьяка в виде мышьяквомолибденовой сини находит широкое применение. Метод используется для определения мышьяка в чугунах и сталях [13, 34, 40, 43], меди и ее сплавах [17, 23, 44], сплавах серебра [45], в олове [16], сурьме [2, 14, 17, 47], висмуте [5], свинце [8, 22, 23], цинке [23, 33], ниобии, ванадии, галлии, индии и таллии [2], кремнии [2, 25], германии [25], селене [29, 48], теллуре [28], боре [19], в силикатных минералах [1, 30], нефтепродуктах [10], угле [9], азотной кислоте [49], морской воде [39], органических веществах [15, 24, 27, 50] и биологических материалах [3, 4, 32, 51, 52].

#### Реагенты и растворы

1. Молибдатный реагент. а) Растворяют 1 г молибдата аммония в 100 мл 4 н.  $H_2SO_4$  (1 : 8). б) Отдельно растворяют 0,1 г гидразинсульфата в 100 мл воды. Непосредственно перед применением смешивают 10 мл раствора а с 10 мл раствора б и разбавляют водой до 100 мл. Растворы а и б не следует хранить более 3—4 дней.

2. Стандартный раствор мышьяка(III), 1 мг/мл As. Растворяют 1,3200 г трехоксида мышьяка в 20 мл 2 н. раствора NaOH, раствор немного разбавляют водой, подкисляют 2 н. соляной кислотой и разбавляют водой до 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением исходного раствора водой.

3. Концентрированная соляная кислота, не содержащая мышьяка. К 20 мл концентрированной соляной кислоты прибавляют 1 каплю 1%-ного раствора иодида калия и через 5 мин экстрагируют бензолом — тремя порциями по 5 мл. При этом мышьяк в виде  $AsCl_3$  количественно переходит в органическую фазу.

4. Иодид калия, 1%-ный раствор.

5. Бензол.

6. *n*-Бутиловый или изобутиловый спирт.

#### Методика определения

Экстракционное отделение мышьяка. Анализируемый раствор, содержащий до 150 мкг As, выпаривают досуха с азотной кислотой (при температуре ниже 130°) или с серной кислотой (в этом случае раствор не должен содержать галогенидов). К остатку после охлаждения прибавляют 10 мл конц. HCl, очищенной от мышьяка, 2 капли раствора KI, перемешивают и оставляют на 5 мин. Раствор переносят в делительную воронку и встряхивают с 5 мл бензола. Экстрагирование повторяют еще дважды. Экстракты объединяют и реэкстрагируют мышьяк водой — двумя порциями по 5 мл.

Определение мышьяка. В стакан с водным реэкстрактом добавляют 2 мл конц.  $HNO_3$  и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 25 мл раствора молибдатного реагента и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. По охлаждении раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют кремнемольбденовую синь бутиловым спиртом — двумя



порциями по 10—15 мл. Экстракт в мерной колбе емкостью 50 мл разбавляют бутиловым спиртом до метки и измеряют оптическую плотность при 800 нм (пурпурно-красный светофильтр) относительно бутилового спирта.

Можно фотометрировать также водный раствор мышьяковомолибденовой сини после разбавления в мерной колбе до метки раствором молибдатного реагента.

### Метод с применением диэтилдитиокарбамата серебра

Карбаматный метод Вашака и Шедивеца [53] в основной части совпадает с хорошо известным методом Гутцайта (см. ниже). Мышьяковистый водород, образующийся при восстановлении водородом в момент выделения, не задерживается бумагой, пропитанной  $\text{HgBr}_2$ , а поглощается пиридиновым раствором диэтилдитиокарбамата серебра. Образующийся при этом растворимый продукт реакции  $\text{AsH}_3$  с диэтилдитиокарбаматом серебра обладает интенсивной фиолетовой окраской. Пиридиновый раствор самого реагента окрашен в светло-желтый цвет [53—55].

Молярный коэффициент погашения окрашенного продукта реакции  $\epsilon = 1,4 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,19) при  $\lambda_{\text{макс}} = 535$  нм. Реагент поглощает при меньших длинах волн, начиная от  $\lambda = 500$  нм.

Для определения мышьяка служит простой прибор, изображенный на рис. 49.

Значение каждого из реагентов, применяющихся для восстановления мышьяка, а именно соляной кислоты, хлорида никеля, хлорида олова(II) и иодида калия, рассматривается ниже при обсуждении метода Гутцайта.

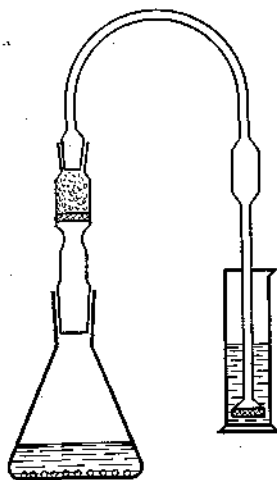


Рис. 49. Стекланный прибор для определения мышьяка фотометрическим методом с применением диэтилдитиокарбамата серебра.

Фрезениус и Шнайдер [56] для восстановления соединений мышьяка применяли серную кислоту и сплав цинка с медью.

Сероводород, мешающий определению мышьяка, отделяют от мышьяковистого водорода с помощью ваты, пропитанной ацетатом свинца.

Рассматриваемым методом нельзя определять мышьяк в материалах, содержащих значительные количества тяжелых металлов, восстанавливающихся цинком до элементарного состояния, вследствие чего количественное восстановление соединений мышьяка до арсина становится невозможным.

Методом с применением диэтилдитиокарбамата серебра определяют мышьяк в нефтепродуктах [57, 59], пищевых продуктах [60], воде [56], органических веществах [61], двуокиси германия [62, 63], чугуна [64], соединениях вольфрама [65], плавиковой кислоте [65а], меди [38] (в последнем случае мышьяк предварительно отделяют от меди соосаждением с фосфатом магния — аммония).

### Реагенты и растворы

1. Раствор диэтилдитиокарбамата серебра в пиридине. 1 г реагента растворяют в 100 мл пиридина. Для ускорения растворения пиридин после добавления диэтилдитиокарбамата серебра слегка нагревают (до 50—60°). Для получения кристаллического диэтилдитиокарбамата серебра 1,8 г нитрата серебра растворяют в 20 мл воды, отдельно растворяют 2,6 г диэтилдитиокарбамата натрия  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC(S)SNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл воды и медленно

(в течение 15—20 мин) при энергичном перемешивании прибавляют раствор  $\text{AgNO}_3$  к раствору диэтилдитиокарбамата натрия. Образовавшийся осадок диэтилдитиокарбамата серебра отфильтровывают в стеклянном тигле с пористым дном (№ 3), промывают его  $\sim 10$  мл воды и высушивают при температуре  $100^\circ$  до постоянного веса. Выход  $\sim 2,4$  г (или 90%, считая на  $\text{AgNO}_3$ ).

2. Стандартный раствор мышьяка(III), 1 мг/мл As. О приготовлении см. стр. 263.

3. Цинк (не содержащий мышьяка). Гранулированный цинк расплавляют в кварцевом тигле и выливают тонкой струей в высокий стакан с водой соответствующей чистоты. Полученные мелкие гранулы цинка высушивают и хранят в закрытом сосуде.

4. Иодид калия, 10%-ный раствор.

5. Хлорид олова, 10%-ный раствор в  $\text{HCl}$  (1 : 1).

6. Хлорид никеля, 10%-ный раствор.

7. Вата, пропитанная ацетатом свинца. О приготовлении см. стр. 266.

### Методика определения

В коническую колбу емкостью 50 мл (см. рис. 49) наливают анализируемый раствор, содержащий до 150 мкг As, разбавляют водой до объема 10 мл и последовательно прибавляют 5 мл конц.  $\text{HCl}$ , 5 мл раствора  $\text{KI}$ , 4 капли раствора  $\text{SnCl}_2$ , 2 капли раствора  $\text{NiCl}_2$  и 1,5 г цинка. Колбу закрывают насадкой, заполненной ватой, которая пропитана ацетатом свинца, и соединяют ее с трубкой, погруженной в приемник, где содержится 10 мл пиридинового раствора диэтилдитиокарбамата серебра.

Спустя 30 мин (не обращая внимания на то, что растворение цинка может быть не закончено) приемник отсоединяют и ополаскивают трубку пиридином. Окрашенный раствор разбавляют пиридином в мерной колбе емкостью 50 мл или меньше (в зависимости от количества As) до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 535$  нм (желто-зеленый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

### Метод Гутцайта

Метод [66—68] основан на восстановлении следовых количеств мышьяка, содержащихся в анализируемом растворе, до летучего арсина с помощью водорода в момент выделения. Образующийся арсин вместе с избытком водорода проходит через кружок бумаги, пропитанной бромидом ртути. При взаимодействии  $\text{AsH}_3$  с  $\text{HgBr}_2$  могут образовываться следующие окрашенные соединения: желтый  $\text{H}(\text{HgBr})_2\text{As}$ , коричневый  $(\text{HgBr})_3\text{As}$  и черный  $\text{Hg}_3\text{As}_2$ . Окрашенное пятно сравнивают со стандартными пятнами, соответствующими известным количествам мышьяка. Метод характеризуется высокой чувствительностью и позволяет определять 0,2—5 мкг As.

Водород в момент выделения для восстановления соединений мышьяка получают взаимодействием цинка с  $\sim 4$  н. соляной кислотой. Применяемый цинк не должен содержать мышьяка и должен быть измельчен до частиц соответствующих размеров, поскольку от этого зависит скорость его растворения и образования водорода. Добавляемые в небольших количествах ионы никеля ускоряют растворение цинка. В присутствии хлорида олова(II) происходит количественное восстановление следов мышьяка. Аналогичную роль играет подид калия.

Выделяющийся мышьяковистый водород до его соприкосновения с бумагой, пропитанной  $\text{HgBr}_2$ , очищают от примеси сероводорода, который также дает цветную реакцию с бромидом ртути. Сероводород поглощается, проходя через вату и бумагу, пропитанные ацетатом свинца.

Кроме сероводорода, определению мышьяка мешают  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  и  $\text{GeH}_4$ . Из фосфорсодержащих соединений в условиях определения мышьяка могут восстанавливаться до фосфина только фосфиты и гипофосфиты. Фосфаты и сульфаты не мешают.

Известно несколько модификаций метода Гутцайта. По одной из них бумагу, пропитанную бромидом ртути, помещают параллельно, а не перпендикулярно потоку газов, выделяющихся в реакции. Кроме этого, имеются различия в размерах и монтаже аппаратуры для проведения реакции.

Бабко и сотр. [69] восстанавливали соединения мышьяка до  $\text{AsH}_3$  электролитически, а для образования пятен на бумаге использовали метол. Вследствие более высокой чувствительности этот метод позволяет определять до 0,1 мкг мышьяка в 25 мл раствора.

Методом Гутцайта определяют мышьяк в германии и его соединениях [26, 70], кремнии [70, 71], горных породах [72], свинце [35], нефтепродуктах [68] и пищевых продуктах [73].

### Реагенты, растворы и аппаратура

1. Бумага, пропитанная бромидом ртути. В свежеприготовленный 5%-ный спиртовой раствор  $\text{HgBr}_2$  погружают на 30 мин кружочки (диаметр ~20 мм) тонкой и плотной фильтровальной бумаги. Затем их вынимают из раствора и высушивают на воздухе, помещая на часовое стекло. При хранении в банках из темного стекла ими можно пользоваться в течение 1 недели.

2. Стандартный раствор мышьяка(III), 1 мг/мл As. О приготовлении см. стр. 263.

3. Бумага и вата, пропитанные уксусной кислотой. Кружочки бумаги ( $2,5 \times 4$  см) выдерживают в течение 30 мин в 10%-ном растворе уксусной кислоты, затем высушивают при температуре  $105^\circ$  и складывают в виде гармошек. Вату обрабатывают подобным же образом.

4. Прибор для определения мышьяка (рис. 50) состоит из склянки темного стекла 1 емкостью 50 мл с резиновой пробкой 2, через которую проходит стеклянная трубка 3 внутренним диаметром 6—7 мм. Сбоку в трубке имеется отверстие 4, назначение которого предупреждать закуривание трубки жидкостью, уносимой газовым потоком. Суженная часть трубки над пробкой удерживает вставленную в трубку гармошку 5 из бумаги, пропитанной уксусной кислотой. Над бумажной гармошкой помещают вату 6, пропитанную уксусной кислотой. Выше, между хорошо притертыми частями трубки, вкладывают бумажный кружок, пропитанный  $\text{HgBr}_2$ . Концы обеих частей трубки вставлены в резиновые пробки, с помощью которых обеспечивается плотное соединение. Через пробку проходит стеклянные палочки, которые соединяются резиновыми кольцами, прижимающими концы трубок.

Рис. 50. Прибор Гутцайта.

5. Цинк (не содержащий мышьяка). О способе измельчения см. стр. 265.

6. Растворы  $\text{KI}$ ,  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$ , см. стр. 265.

### Методика определения

В склянку прибора для определения мышьяка наливают нейтральный анализируемый раствор, содержащий 0,5—5 мкг As, и разбавляют водой до объема 10 мл. Добавляют 10 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), 5 мл раствора  $\text{KI}$ , 4 капли раствора  $\text{SnCl}_2$ , 2 капли раствора  $\text{NiCl}_2$  и перемешивают. Затем вводят 1,5 раздробленного цинка и тотчас же закрывают склянку насадкой, в которой

закреплен кружок фильтровальной бумаги, пропитанной раствором бромида ртути.

По окончании выделения водорода (30—60 мин) из прибора извлекают кружок бумаги с образовавшимся окрашенным пятном и сравнивают его с одновременно приготовленной серией стандартов. Серия должна включать следующие количества мышьяка: 0, 0,5, 1, 2, 3, 5 мкг. Нулевой стандарт представляет холостой опыт.

### Другие методы определения мышьяка

Кроме мышьяковомолибденовой сини (восстановленная форма мышьяковомолибденовой гетерополиокислоты), для фотометрического определения мышьяка используют мышьяковомолибденовую кислоту, обладающую не очень интенсивной желтой окраской. Бутанольный раствор мышьяковомолибденовой кислоты имеет молярный коэффициент поглощения  $\epsilon = 5,1 \cdot 10^3$  при длине волны 370 нм [74]. В водно-ацетоновом растворе мышьяковомолибденовая кислота имеет меньшую интенсивность окраски [75]. Бабко и сотр. [76] флотировали эфиром соединение, образуемое мышьяковомолибденовой кислотой с бутилродамином. Окрашенное соединение растворяли в смеси эфира с ацетоном и полученный раствор фотометрировали.

Из других гетерополиокислот для фотометрического определения мышьяка применяют мышьяковованадиевомолибденовую кислоту [77, 78].

При пропускании мышьяковистого водорода через щелочной раствор *n*-сульфамидобензоата серебра в результате восстановления образуется желто-коричневый золь, что используется для определения мышьяка [79].

Для определения следовых количеств мышьяка в аккумуляторном свинце Цырановская [80] фотометрировала окрашенный золь элементарного мышьяка, образующегося в результате восстановления гипофосфитом натрия. Гани [81] поглощал  $AsH_3$  раствором иода и затем определял мышьяк в виде золя после восстановления гипофосфитом натрия.

В других методах мышьяк определяют с применением кверцетина [82], куркумина [83] и пирролидиндитиокарбамата [84].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Onishi H., Sandell E. B., Mikrochim. Acta, 1953, 34.
2. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Лебедева Н. В., Зав. лаб., 23, 891 (1957).
3. Oliver W. T., Funnell H. S., Anal. Chem., 31, 259 (1959).
4. Dyfverman A., Bonnichsen R., Anal. Chim. Acta, 23, 491 (1960).
5. Jackwerth E., Z. anal. Chem., 211, 254 (1965).
6. Pavelka F., Mikrochim. Acta, 1965, 117.
7. Rogers D., Heron A. E., Analyst, 71, 414 (1946).
8. Pohl H., Z. anal. Chem., 134, 177 (1951).
9. Edgcombe L. J., Gold H. K., Analyst, 80, 115 (1955).
10. Liederman D., Bowen J. E., Milner O. I., Anal. Chem., 30, 1543 (1958).
11. Финкельштейн Д. Н., Крючкова Г. Н., ЖАХ, 12, 196 (1957).
12. Бутенко Г. А., Корж В. П., Родионова Е. М., ЖАХ, 16, 692 (1961).
13. Бутенко Г. А., Родионова Е. М., Корж В. П., Зав. лаб., 27, 808 (1961).
14. Kowalczyk M., Chem. anal., 9, 331 (1964).
15. Bartlett J. C., Wood M., Chapman R. A., Anal. Chem., 24, 1821 (1952).
16. Fischer W., Harre W., Angew. Chem., 66, 165 (1954).
17. Кристалева Л. Б., Кристалев П. В., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 279 (1963).
18. Beard H. C., Lyerly L. A., Anal. Chem., 33, 1781 (1961).
19. Marzenko Z., Chem. anal., 9, 1093 (1964).
20. Brink G. O., Kafalas P., Sharp R. A., Weiss E. L., Irvine J. W., J. Am. Chem. Soc., 79, 1303 (1957).
21. Tanaka K., Japan Analyst, 9, 574, 700 (1960).
22. Муляев С. М., Ворошнина К. П., Зав. лаб., 29, 410 (1963).
23. Niviere P., Chim. analyt., 47, 448 (1965).
24. Wyatt P. F., Analyst, 80, 368 (1955).
25. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., 25, 1588 (1953).

26. Payne S. T., Analyst, 77, 278 (1952).
27. Analytical Methods Committee, Analyst, 85, 629 (1960).
28. Ishihara Y., Komuro H., Japan Analyst, 12, 380 (1963).
29. Ebner E., Z. anal. Chem., 206, 106 (1964).
30. Lounamaa K., Z. anal. Chem., 146, 422 (1955).
31. Daniels M., Analyst, 82, 133 (1957).
32. Sugawara K., Tanaka M., Kanamori S., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 670 (1956).
33. Dreulle N., Chim. analyt., 43, 165 (1961).
34. Nakava S., Japan Analyst, 12, 483 (1963).
35. Лурье Ю. Ю., Микенко А. Н., Зав. лаб., 23, 785 (1957).
36. Плотников В. И., Усатова Л. П., ЖАХ, 19, 1183 (1964).
37. Назаренко В. А., Бук Г. И., Укр. хим. ж., 22, 234 (1956).
38. Meyer J., Z. anal. Chem., 210, 84 (1965).
39. Portmann J. E., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 31, 509 (1964).
- 39a. Meyer S., Koch O. G., Z. anal. Chem., 158, 434 (1957); 160, 252 (1958).
40. Jean M., Anal. Chim. Acta, 14, 172 (1956).
41. Каранов П. А., Каранов А. Н., ЖАХ, 20, 639 (1965).
42. De Sesa M. A., Rogers L. B., Anal. Chem., 26, 1381 (1954).
43. Bohnstedt U., Budenz R., Z. anal. Chem., 159, 95 (1957).
44. Scholes I. R., Waterman W. R., Analyst, 88, 374 (1963).
45. Skorko-Trybula Z., Chwastowska J., Chem. anal., 8, 859 (1963).
46. Coppins W., Price J. W., Metallurgia, 46, 52 (1952).
47. Norwitz G., Cohen J., Everett M. E., Anal. Chem., 32, 1132 (1960).
48. Reed J. F., Anal. Chem., 30, 1122 (1958).
49. Marczenko Z., Chem. anal., 8, 849 (1963).
50. Tuckerman M. M., Hodecker J. H., Southworth B. C., Fleischer K. D., Anal. Chim. Acta, 21, 463 (1959).
51. Kingsley G. R., Schaffert R. R., Anal. Chem., 23, 914 (1951).
52. Evans R. J., Bandemer S. L., Anal. Chem., 26, 595 (1954).
53. Vašak V., Šedivec V., Chem. Listy, 46, 341 (1952).
54. Martin F., Floret A., Bull. Soc. chim. France, 1965, 404.
55. Dubois L., Teichman T., Monkman J. L., Mikrochim. Acta, 1966, 415.
56. Fresenius W., Schneider W., Z. anal. Chem., 203, 417 (1964).
57. Powers G. W., Martin R. L., Piehl F. J., Griffin J. M., Anal. Chem., 31, 1589 (1959).
58. Albert D. K., Granatelli L., Anal. Chem., 31, 1593 (1959).
59. Liederman D., Bowen J. E., Milner O. I., Anal. Chem., 31, 2052 (1959).
60. Szymczak J., Żechałko A., Roczniki Państw. Zaki. Hig., 14, 239 (1963).
61. Jureček M., Jeník J., Chem. Listy, 49, 264 (1955).
62. Ржезая З., Думс Ю., Зав. лаб., 29, 1176 (1963).
63. Fowler E. W., Analyst, 88, 380 (1963).
64. Večera Z., Bieber B., Giessereitechnik, 3, 61 (1957).
65. Blechta J., Chem. Průmysl, 14, 373 (1964).
- 65a. Meyer J., Z. anal. Chem., 229, 409 (1967).
66. Satterle H. S., Biedgett G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 400 (1944).
67. Berton A., Bull. Soc. chim. France, 12, 296 (1945).
68. Maranowski N. C., Snyder R. E., Clark R. O., Anal. Chem., 29, 353 (1957).
69. Бабко А. К., Пилипенко А. Т., Розенфельд А. Л., Зав. лаб., 30, 1060 (1964).
70. Туманов А. А., Сидоренко А. Н., Тарасенкова Ф. С., Зав. лаб., 30, 652 (1964).
71. Ригин В. И., Медыниченко Н. Н., Зав. лаб., 32, 394 (1966).
72. Almond H., Anal. Chem., 25, 1766 (1953).
73. Tupalska M., Roczniki Państw. Zaki. Hig., 5, 39 (1954).
74. Wadelin C., Mellon M. G., Analyst, 77, 708 (1952).
75. Chalmers R. A., Sinclair A. G., Anal. Chim. Acta, 33, 384 (1965).
76. Бабко А. К., Чалаа З. И., Михитченко В. Ф., Зав. лаб., 32, 270 (1966).
77. Gullstrom D. K., Mellon M. G., Anal. Chem., 25, 1809 (1953).
78. Baghurst H. C., Norman V. J., Anal. Chem., 29, 778 (1957).
79. Ciuhandu G., Rocsin M., Z. anal. Chem., 172, 268 (1960).
80. Cyrankowska M., Chem. anal., 8, 679 (1963).
81. Gann W., Z. anal. Chem., 221, 254 (1966).
82. Tanaka T., Hiro K., Japan Analyst, 11, 1180 (1962).
83. Hiro K., Tanaka T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 83, 1258 (1962).
84. Kovacs E., Guyer H., Lüscher W., Z. anal. Chem., 208, 321 (1965).

## НИКЕЛЬ

Никель (Ni, ат. вес 58,71) чаще всего встречается в двухвалентном состоянии ( $Ni^{2+}$ ). Однако в некоторых комплексах никель присутствует в трех- и четырехвалентном состоянии. Сульфид двухвалентного никеля

осаждается при  $\text{pH} \sim 4$ . Гидроокись никеля, осаждающаяся при  $\text{pH} \sim 7$ , не растворяется в избытке  $\text{NaOH}$ , но растворяется в аммиаке с образованием комплексной соли. Никель(II) образует также прочные комплексы с цианидами, оксалатами и комплексонам III.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

### Экстракция

Трудно растворимый в воде диметилглиоксимат никеля растворяется в хлороформе, что часто используют для экстракционного отделения небольших количеств никеля перед проведением фотометрического определения [1—4]. Экстракция является специфическим способом отделения никеля. Ее проводят обычно в слабоаммиачной среде в присутствии цитратов или тартратов, которые препятствуют выделению гидролизующихся металлов [например,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al}$ ]. Большие количества марганца мешают экстракции диметилглиоксимата никеля, так как марганец(II) легко переходит в высшие валентности и окисляет никель в комплексе с диметилглиоксимом, в результате чего никель не извлекается хлороформом. Этот процесс предотвращается в присутствии в анализируемом растворе гидроксиламина. Медь и кобальт, которые могут в небольшом количестве перейти в экстракт, отмываются путем встряхивания экстракта с разбавленным раствором аммиака. Пешкова и сотр. [5] провели сравнительное исследование условий выделения никеля экстракцией при помощи диметилглиоксима и некоторых других диоксимов.

Раствором дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе экстрагируют никель вместе со следовыми количествами некоторых тяжелых металлов [6—8]. Используя различную устойчивость дитизонатов к действию разбавленной соляной кислоты, отделяют никель от цинка и кадмия [9].

### Осаждение

Специфическим методом осадительного выделения никеля является осаждение и отделение в виде диметилглиоксимата [10, 11]. Для более полного отделения никеля от кобальта и меди осаждение диметилглиоксимата никеля проводят дважды. Диметилглиоксимат никеля растворяют в кислоте, а затем добавляют аммиак. В случае следовых количеств никеля в качестве носителя можно применять палладий.

Хиббятс и Кальман [12] выделяли никель бензотриазолом в присутствии кадмия как носителя.

Действием раствора роданидного комплекса серебра (при  $\text{pH} 5$ ) Крафт [13] отделял небольшие количества никеля от окиси никеля, поскольку растворяется только металлический никель.

При выщелачивании водой содового плава анализируемого образца никель остается количественно в нерастворившемся остатке [14].

В присутствии цианида калия едкий натр или едкое кали, взятые в избытке, осаждают никель в виде  $\text{Ni(OH)}_2$ , а кобальт остается в растворе ( $\text{pH} 13\text{--}14$ ) в виде комплекса с цианидом. Носителями для никеля могут быть  $\text{Mg(OH)}_2$  или  $\text{Ca(OH)}_2$ .

### Ионный обмен

Хлоридные комплексы никеля значительно менее устойчивы, чем соответствующие комплексы  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и других металлов, и это свойство используется для отделения никеля от перечисленных металлов на колонках с ионообменниками [12, 15, 16]. Пропуская раствор в 8—9 н. соляной

кислоте через сильно основной анионит, например дауэкс-1, получают в элюате только никель, а остальные металлы задерживаются на колонке.

Кемуля и Брайтер [17] адсорбировали анионитом анионные комплексы никеля с пикотиновой кислотой. Медь и железо(III), комплексы которых заряжены положительно, переходят в элюат.

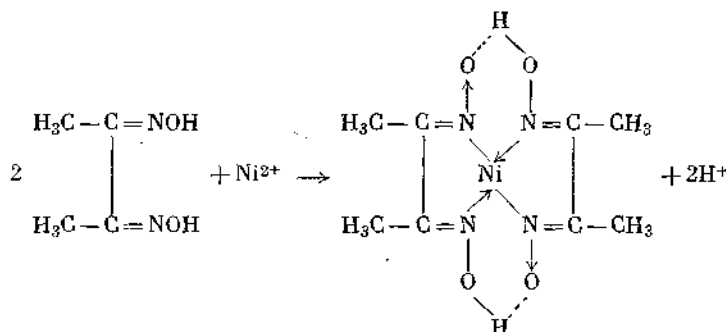
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Никель обладает хромоформными свойствами и дает цветные реакции со многими реагентами. В наиболее важных фотометрических методах определения никеля используют реакции с диоксимами. Эти методы специфичны и довольно чувствительны. Разработаны и более чувствительные методы, например с дитизоном, но они уступают методам с применением оксимов в отношении селективности.

Ниже более подробно описаны два метода: с применением диметилглиоксима в присутствии окислителя для водных растворов и экстракционный метод с применением  $\alpha$ -фурилдиоксима.

#### Метод с применением диметилглиоксима

Диметилглиоксим (диацетилдиоксим, реактив Чугаева) дает с ионами никеля в нейтральной или аммиачной среде розовый хлопьевидный осадок, на основе чего уже давно разработан точный весовой метод определения никеля. Внутриклеточное соединение — диметилглиоксимат никеля — растворяется в хлороформе и других неполярных органических растворителях.



Нилин [18, 19] в ряде работ использовал желтый, не слишком сильно окрашенный раствор диметилглиоксимата никеля в хлороформе для фотометрического определения сравнительно больших количеств никеля.

На рис. 51 приведена кривая 1 светопоглощения раствора диметилглиоксимата никеля в хлороформе. Молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 360 \text{ нм}$  равен  $3,4 \cdot 10^3$ , а при  $\lambda = 400 \text{ нм}$  составляет  $1,8 \cdot 10^2$ .

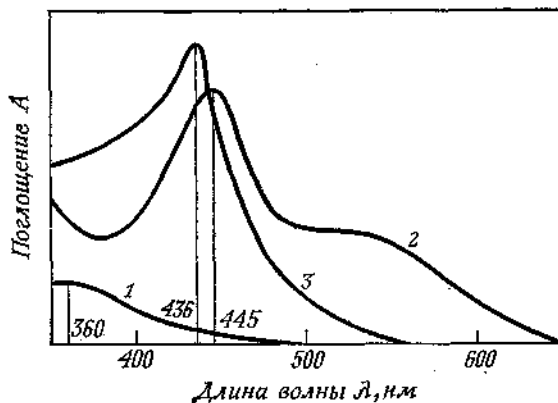
Этим методом определяют никель в меди и ее сплавах [18, 20], ниобии, тантале, молибдене и вольфраме [21], а также в кобальте [18]. В последнем случае перед экстракцией диметилглиоксимата никеля кобальт переводят в прочный дианидный комплекс.

В щелочной среде и в присутствии окислителя никель образует с диметилглиоксимом коричнево-красный растворимый в воде комплекс; на этом свойстве основывается широко применяемый фотометрический метод определения никеля [2, 3, 11]. В результате многочисленных исследований установлено [22—26], что в красном растворимом в воде комплексе никель четырехвалентен, а анионному комплексу можно приписать формулу  $[\text{Ni}(\text{Dm})_3]^{2-}$ , где Dm — диметилглиоксим.

В качестве окислителя чаще всего применяют бромную воду, персульфат или иод. Вид окислителя не оказывает влияния на интенсивность и оттенок появляющейся окраски. Поскольку реакция образования окрашенного комплекса протекает не мгновенно, рекомендуется измерять светопоглощение спустя несколько минут. Окрашенные растворы неустойчивы во времени. Очень важен порядок добавления реагентов, а именно: диметилглиоксим, окислитель, аммиак.

На рис. 51 светопоглощение комплекса  $[\text{Ni}(\text{Dm})_3]^{2-}$  представлено кривой 2. Молярный коэффициент погашения при  $\lambda_{\text{макс}} = 445 \text{ нм}$  равен  $1,5 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,26).

Определению никеля по этому методу мешают окрашенные ионы и ионы металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), которые дают с диметилглиоксимом окрашенные



Р и с. 51. Кривые поглощения комплексов;

1 — комплекс никеля(II) с диметилглиоксимом в хлороформном растворе; 2 — комплекс никеля(IV) с диметилглиоксимом в щелочном водном растворе; 3 — комплекс никеля(II) с  $\alpha$ -фурилдиоксимом в растворе четыреххлористого углерода.

и растворимые в воде комплексы. Последние разлагаются комплексом III. Предварительная экстракция никеля хлороформом в виде диметилглиоксимата  $\text{Ni}(\text{HDm})_2$  позволяет отделять его от больших количеств  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{Mn}$ . В присутствии гидроксилamina происходит количественный переход никеля в фазу органического растворителя и устраняется отрицательное влияние меди и марганца.

При встряхивании хлороформного экстракта с разбавленной 0,5 н. соляной кислотой диметилглиоксимат никеля разрушается и никель количественно переходит в водную фазу. К реэкстракту после удаления хлороформа добавляют диметилглиоксим, окислитель и аммиак (или раствор едкого натра); при этом получается окрашенный комплекс  $[\text{Ni}(\text{Dm})_3]^{2-}$ . Диметилглиоксим добавляют в виде раствора в спирте или в разбавленном (0,2 н.) едком натре.

Коудхари и Дас Сарма [27] выделяли никель в виде диметилглиоксимата, экстрагируя его смесью бензола с амиловым спиртом. В результате окислительного действия воздуха никель переходит в водную фазу в виде комплекса  $[\text{Ni}(\text{Dm})_3]^{2-}$ , окрашенного в красный цвет.

Этим методом определяют никель в сталях [11, 28], сплавах алюминия [28], олове [29], свинце [30], бериллии [12], цирконии [31], уране и его соединениях [32, 33], вольфраме и его соединениях [34, 35], в рудах и концентратах железа, кобальта и меди [15, 36, 37], почвах [27], катализаторах крекинга [38], морской воде [39], воздухе [40], пищевых продуктах [7, 10].

Большие количества никеля (до 26%) в легированных сталях определяют дифференциальным фотометрическим методом [41].



### Реагенты и растворы

1. Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этиловом спирте.
2. Стандартный раствор никеля с содержанием Ni 1 мг/мл. Растворяют 6,7300 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде, добавляют 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют раствор в мерной колбе до 1 л. Можно приготовить раствор соли никеля (сульфат, нитрат или хлорид) с концентрацией Ni более 1 мг/мл, определить в нем весовым методом концентрацию никеля в виде диметилглиоксимата, после чего разбавить раствор водой до содержания Ni 1 мг/мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением водой основного раствора.
3. Бромная вода, насыщенный водный раствор брома.
4. Персульфат калия, 4%-ный раствор, свежеприготовленный.

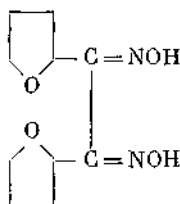
### Методика определения

**Экстракционное отделение никеля.** К анализируемому раствору, содержащему не более 100 мкг никеля, добавляют 20%-ный раствор тартрата калия-натрия (1—5 мл, в зависимости от содержания в анализируемом растворе способных гидролизаться металлов), 2 мл 10%-ного раствора  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , 2 мл раствора диметилглиоксима и раствор аммиака до  $\text{pH} \sim 9$ . В делительной воронке обрабатывают раствор двумя порциями хлороформа (встряхивают в течение 30 сек). Объединенные экстракты промывают разбавленным раствором аммиака (1 + 50). Реэкстрагируют никель 0,5 н. соляной кислотой в течение 1 мин. Хлороформный слой выбрасывают.

**Определение никеля.** Полученный в разбавленной соляной кислоте раствор переносят количественно в мерную колбу емкостью 50 мл и добавляют к нему последовательно: 1 мл раствора диметилглиоксима, 2 мл бромной воды (или раствора персульфата) и 5 мл концентрированного раствора аммиака; доливают водой до метки и размешивают. Через 10 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при 445 нм (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду.

### Метод с применением $\alpha$ -фурилдиоксима

$\alpha$ -Фурилдиоксим (иногда называемый неониклоном) реагирует с ионами никеля подобно диметилглиоксиму и другим



$\alpha$ -диоксимами с образованием трудно растворимого в воде внутрикомплексного соединения; последний экстрагируется хлороформом и другими растворителями, образуя окрашенный в желтый цвет раствор. На этом основывается специфический фотометрический метод определения никеля [42—44], который имеет преимущества перед методом с применением диметилглиоксима и окислителя. Чувствительность их одинакова, но при конечной экстракции в случае  $\alpha$ -фурилдиоксима никель переводят из водной фазы в меньший объем органического растворителя. Кроме того, отпадает операция предварительного выделения никеля при помощи диметилглиоксима.

Образование комплекса никеля с  $\alpha$ -фурилдиоксимом протекает количественно, а сам комплекс можно экстрагировать в довольно широком диапазоне значений pH — от 7,5 до 9,0. Устанавливать нужное значение pH рекомендуется путем добавления к слабо кислому раствору небольших порций бикарбоната натрия.

Можно также внести в анализируемый раствор несколько капель 1%-ного раствора фенолфталеина и затем осторожно добавлять аммиак до первого устойчивого окрашивания индикатора. Для экстрагирования комплекса применяют хлороформ, четыреххлористый углерод, 1,2-дихлорэтан, этилацетат.

Максимум светопоглощения  $\alpha$ -фурилдиоксимата никеля в четыреххлористом углероде находится при 436 м.м. Молярный коэффициент погашения равен  $1,82 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,31). Коэффициент  $\epsilon$  возрастает до  $2,2 \cdot 10^4$ , если экстракцию проводят из водного раствора, содержащего 25% этилового спирта [45].

Замечено, что иногда при экстракции  $\alpha$ -фурилдиоксимата никеля хлороформом или четыреххлористым углеродом получают заниженные и невоспроизводимые результаты. Объясняется это, вероятно, присутствием следовых количеств продуктов разрушения хлороформа или четыреххлористого углерода, которые имеют окислительные свойства. Промывание растворителей перед их употреблением раствором гипосульфита обеспечивает получение правильных и воспроизводимых результатов.

Из металлов, близких по своим свойствам к никелю, его определению с применением  $\alpha$ -фурилдиоксима мешает медь, которая также образует окрашенные и переходящие в экстракт комплексы. Ее маскируют добавлением тиомочевины.

Чтобы избежать выпадения из раствора гидролизующихся в условиях реакции металлов, добавляют тартраты [5].

Метод с применением  $\alpha$ -фурилдиоксима используют для определения никеля в индии и алюминии [45], серебре [46], олове [9], гидроокислах щелочных металлов [8, 47], бериллии [48], рении [49], нефтепродуктах [50].

Фрийер с сотр. [51] указали на возможность присутствия в некоторых препаратах  $\alpha$ -фурилдиоксима (*анти*-изомера) двух других стереоизомеров —  $\beta$  (*син*-изомер) и  $\gamma$  (*амфи*-изомер), которые реагируют с ионами никеля в соотношении 1:1. Комплексы этих изомеров с никелем различаются по окраске и растворимы в этиловом спирте. Температура плавления  $\alpha$ -фурилдиоксима равна 192°,  $\gamma$ -изомера 182°,  $\beta$ -изомера 151°. Следовательно, интенсивность окраски зависит также от качества используемого препарата  $\alpha$ -фурилдиоксима.

#### Реагенты и растворы

1.  $\alpha$ -Фурилдиоксим, 0,5%-ный раствор в спирте. Если раствор окрашен, его очищают встряхиванием с активированным углем.
2. Стандартный раствор никеля, содержащий 1 мг/мл Ni. О способе приготовления см. стр. 272.
3. Тартрат калия-натрия, 20%-ный раствор.
4. Тиомочевина, 5%-ный раствор.
5. Бикарбонат натрия, насыщенный раствор (около 10%).
6. Четыреххлористый углерод. Растворитель промывают разбавленным (примерно 0,1 н.) раствором гипосульфита натрия, а затем водой.

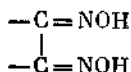
#### Методика определения

Слабо кислый (pH  $\sim$  1) анализируемый раствор, содержащий не более 100 мкг никеля, помещают в делительную воронку, добавляют раствор тартрата (0,2—1 мл в зависимости от количества ионов металлов, выпадающих

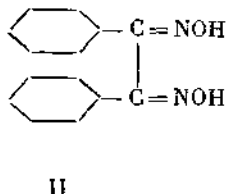
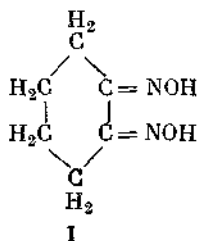
в осадок при повышении pH), 1 мл раствора тиомочевины и 1 мл раствора  $\alpha$ -фурилдиоксима. При размешивании добавляют небольшими порциями раствор бикарбоната до тех пор, пока не прекратится выделение двуокиси углерода. Образовавшийся комплекс никеля экстрагируют двумя порциями четыреххлористого углерода. Объединенные экстракты помещают в мерную колбу емкостью 50 мл (или меньше, сообразно с количеством никеля), доливают растворитель до метки и измеряют поглощение раствора при 436 мμ (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют растворитель.

### Другие методы определения никеля

Многочисленную группу реагентов для определения никеля составляют диоксимы, содержащие специфическую для никеля группировку



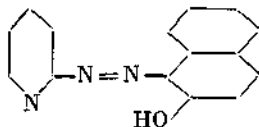
Кроме диметилглиоксима и  $\alpha$ -фурилдиоксима, для колориметрического определения никеля предложены ниоксим (диоксим циклогексантиона-1,2) (I) [52, 53] и его производные: 4-метилниоксим [54], 4-изопропилниоксим [55], 4-бутилниоксим [56], карбоксиниоксим [57], а также гептоксим (диоксим циклогептантиона-1,2) [52, 58, 59], триоксим циклогексантирона-1,2,3 [60] и  $\alpha$ -бензилдиоксим (дифенилглиоксим, никлон) (II) [61, 65].



Из других соединений ряда оксимов для фотометрического определения никеля применяют никотинамидоксим [66], пиридин-2,6-диацетоксим и син-фенил-2-пиридилкетоксим [67]. В качестве реагента на никель заслуживает внимания формальдоксим [68, 69] (см. стр. 57), применяемый главным образом для определения марганца; в щелочной среде формальдоксим образует интенсивно окрашенный в коричневый цвет комплекс с никелем ( $\epsilon = 1,84 \cdot 10^4$ ).

Ионы никеля дают цветные реакции с органическими реагентами, содержащими серу в качестве атома-лиганда. К этой группе фотометрических реагентов на никель относятся дитизон [6], диэтилдитиокарбамат натрия [70, 71], меркаптобензотиазол [72], тиогликолевая (меркаптоуксусная) кислота [73],  $\beta$ -меркаптопропионовая кислота [74], 2,3-хиноксалиндитиол [75—78], производные дитиооксамида [79—81],  $\beta$ -меркаптогидрокориновая кислота и ее производные [82].

Из азокрасителей применяют 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [14, 83, 83a] ( $\epsilon = 5,3 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\max} = 565$  мμ),



солохром красный ERS [84], этил-бис-(5-тетразолилазо)-уксусную кислоту [85], пиридил-2-азохромотроповую кислоту [86].

Дюкра и Пато [87] определяли никель в присутствии железа и кобальта путем экстрагирования дихлорэтаном трихлорацетата никеля, связанного с 1,10-фенантролином. Форсайт и сотр. [88] фотометрировали хлороформный экстракт никеля, связанного в комплекс с пиридином и роданидом.

Очень чувствительный косвенный метод определения никеля ( $\varepsilon > 3,0 \times 10^5$ ) [89] основан на выделении никеля в виде диметилглиоксимата  $Ni(HDm)_2$ , обработке дифенилборной кислотой, разрушении органической части и определении бора куркуминовым методом.

Кроме того, имеются фотометрические методы определения никеля с применением различных органических реагентов: 8-оксихинолина [90], теноилтрифторацетона [91], мурексида [92], бис-циклогексаноксалилдигидразона [93], 3-нитрозосалициловой кислоты [94], 2-нитрозонафтол-1-4-сульфонокислоты [95], комплексона III [96, 97], диэтилентриамина [98], 2-пирролальдегидэтилендиамина [99],  $N,N'$ -бис-(*o*-аминобензильден)этилендиамина [100].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Christopherson H., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 10, 1 (1954).
2. Claassen A., Bastings L., Rec. trav. chim., 73, 783 (1954).
3. Oelschläger W., Z. anal. Chem., 146, 339, 346 (1955).
4. Pontet M., Chim. analyt., 37, 338 (1955).
5. Пешкова В. М., Савостина В. М., Астахова Е. К., Минаева Н. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 104 (1965).
6. Sherwood R. M., Chapman F. W., Anal. Chem., 27, 88 (1955).
7. Kenigsberg M., Stone I., Anal. Chem., 27, 1339 (1955).
8. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
9. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
10. Hoffman I., Analyst., 87, 650 (1962).
11. Claassen A., Bastings L., Analyst, 91, 725 (1966).
12. Hibbits J., Kallmann S., Talanta, 10, 181 (1963).
13. Kraft G., Z. anal. Chem., 209, 150 (1965).
14. Püschel R., Lassner E., Mikrochim. Acta, 1965, 17, 751.
15. Liberman A., Analyst, 80, 595 (1955).
16. Hazan I., Korkisch J., Anal. Chim. Acta, 32, 46 (1965).
17. Kemula W., Brajter K., Chem. anal., 11, 373 (1966).
18. Nielsch W., Z. anal. Chem., 140, 267 (1953); 143, 272 (1954); 150, 114 (1956); Z. Metallk., 50, 234 (1959).
19. Nielsch W., Gießer L., Mikrochim. Acta, 1956, 522.
20. Penner E. M., Inman W. R., Talanta, 10, 997 (1963).
21. Dozinet C. M., Chim. analyt., 44, 436 (1962).
22. Hooreman M., Anal. Chim. Acta, 3, 635 (1949).
23. Бабко А. К., ЖАХ, 3, 284 (1948); ЖНХ, 1, 485 (1956).
24. Яцужирский К. В., Графова З. М., ЖАХ, 23, 935 (1953).
25. Okač A., Šimek M., Chem. anal., 3, 253 (1958); Chem. Listy, 52, 1903, 2285 (1958).
26. Šimek M., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 337 461 (1962).
27. Chowdhury A. N., Das Sarma B., Anal. Chem., 32, 820 (1960).
28. Cooper M. D., Anal. Chem., 23, 875, 880 (1951).
29. Coppins W. C., Price J. W., Metallurgia, 48, 149 (1953).
30. Андреев А. С., Азрельян О. П., Поспелова Е. С., ЖАХ, 6, 375 (1951).
31. Чернухов Ю. А., Добкина Б. М., Зав. лаб., 22, 1019 (1956).
32. Haslam J., Russell F. R., Wilkinson N. T., Analyst, 77, 464 (1952).
33. Nowicka-Jankowska T., Pietrzak I., Chem. anal., 3, 978 (1958).
34. Norwitz G., Gordon H., Anal. Chem., 37, 417 (1965).
35. Green T. E., Anal. Chem., 37, 1595 (1965).
36. Чехович М. Д., Щербов Д. П., Зав. лаб., 16, 405 (1950).
37. Kunz K., Duczynińska E., Ostachowska J., Rudy Metale, 9, 35 (1964).
38. Blackwell A. T., Daniel A. M., Miller J. D., Anal. Chem., 28, 1209 (1956).
39. Forster W., Zeitlin H., Anal. Chim. Acta, 35, 42 (1966).
40. Беляков А. А., Зав. лаб., 26, 158 (1960).
41. Барковский В. Ф., Вторыгина И. Н., Зав. лаб., 28, 275 (1962).
42. Gahler A. R., Mitchell A. M., Mellon M. G., Anal. Chem., 23, 500 (1951).
43. Пешкова В. М., Гончарова Г. А., Грибова Е. А., Пуздренкова И. В., ЖАХ, 8, 114 (1953).
44. Taylor C. G., Analyst, 81, 369 (1956).
45. Пешкова В. М., Бочкова В. М., Лазарева В. И., ЖАХ, 15, 610 (1960).

46. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 9, 87 (1964).
47. Mains F., Raggett R. E., Chemist-Analyst, 50, 4 (1961).
48. Pollock E. N., Zepatti L. P., Anal. Chim. Acta, 28, 68 (1963).
49. Рябчиков Д. И., Лазарев А. И., Лазарева В. И., ЖАХ, 19, 1110 (1964).
50. Forrester J. S., Jones J. L., Anal. Chem., 32, 1443 (1960).
51. Fryer F. A., Galliford D. J., Yardley J. T., Analyst, 88, 188 (1963).
52. Ferguson R. C., Banks C. V., Anal. Chem., 23, 448, 1486 (1951).
53. Monnier D., Haerdi W., Anal. Chim. Acta, 20, 444 (1959).
54. Blundy P. D., Stimpson M. P., Analyst, 83, 558 (1958).
55. McDowell B. L., Meyer A. S., Feathers R. E., White J. C., Anal. Chem., 31, 931 (1959).
56. Barling M. M., Banks C. V., Anal. Chem., 36, 2359 (1964).
57. Banks C. V., Laplante J. P., Anal. Chim. Acta, 27, 101 (1962).
58. Пешкова В. М., Игнатьева Н. Г., ЖАХ, 17, 1086 (1962).
59. Gillis J., Hoste J., Van Moffaert Y., Chim. analyt., 36, 43 (1954).
60. Frierson W. J., Marable M., Anal. Chem., 34, 210 (1962).
61. Uzumasa Y., Washizuka S., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 403 (1956).
62. Gregorowicz Z., Hung. Chim. Acta, 18, 79 (1959).
63. Пешкова В. М., Бочкова В. М., Астахова Е. Р., ЖАХ, 16, 596 (1961).
64. Stanton R. E., Analyst, 87, 134 (1962).
65. Magee R. J., Nasouri F., Microchem. J., 9, 324 (1965).
66. Tripathi K. K., Banerjee D., Z. anal. Chem., 176, 91 (1960).
67. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 178, 19 (1960).
68. Okač A., Bartušek M., Z. anal. Chem., 178, 198 (1960).
69. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 6, 353 (1961); Anal. Chim. Acta, 31, 224 (1964).
70. Rohrer K. L., Anal. Chem., 27, 1200 (1955).
71. Cluett M. L., Yoe J. H., Anal. Chem., 29, 1265 (1957).
72. Walliczek E. G., Talanta, 11, 573 (1964).
73. Christopher P. C., Hamme H. W., Appl. Spectroscopy, 13, 7 (1959).
74. Lear J. B., Mellon M. G., Anal. Chem., 25, 1411 (1953).
75. Skoog D. A., Lai M., Furst A., Anal. Chem., 30, 365 (1958).
76. Burke R. W., Yoe J. H., Anal. Chem., 34, 1378 (1962).
77. Ayres G. H., Annand R. R., Anal. Chem., 35, 33 (1963).
78. Forster W., Zeitlin H., Anal. Chem., 38, 649 (1966).
79. Jacobs W. D., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 20, 332, 435 (1959).
80. Cameron A. J., Gibson N. A., Anal. Chim. Acta, 24, 360 (1961).
81. Janssens A. A., Van de Cappel G. L., Herman M. A., Anal. Chim. Acta, 31, 325 (1964).
82. Бyceв А. И., Вунь Д. X., ЖАХ, 21, 1311, 1082 (1966).
83. Nakagawa G., Wada H., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 84, 636 (1963).
- 83a. Püschel R., Lassner E., Katzengruber K., Z. anal. Chem., 223, 414 (1966).
84. Janauer G. E., Korkisch J., Z. ana. Chem., 177, 407 (1960); 179, 241 (1961).
85. Jonassen H. B., Chamblin V. C., Wagner V. L., Henry R. A., Anal. Chem., 30, 1660 (1958).
86. Majumdar A. K., Chatterjee A. B., Talanta, 13, 821 (1966).
87. Ducret L., Pateau L., Anal. Chim. Acta, 20, 568 (1959).
88. Forsythe J. H., Magee R. J., Wilson C. L., Talanta, 1, 249 (1958).
89. Umland F., Thierig D., Z. anal. Chem., 197, 151 (1963).
90. Mukhedkar A. J., Deshpande N. V., Anal. Chem., 35, 47 (1963).
91. De A. K., Rahaman M. S., Anal. Chim. Acta, 27, 591 (1962).
92. Shanupo M. Я., ЖАХ, 14, 365 (1959).
93. Omang S. H., Selmer-Olsen A. R., Anal. Chim. Acta, 27, 335 (1962).
94. Perry M. H., Serfass E. J., Anal. Chem., 22, 565 (1950).
95. Толмачев В. И., Коробка Л. А., ЖАХ, 9, 134 (1954).
96. Nielsch W., Böltz G., Anal. Chim. Acta, 11, 367 (1954).
97. Brake L. D., McNabb W. M., Hazel J. F., Anal. Chim. Acta, 19, 39 (1958).
98. Whealy R. D., Colgate S. O., Anal. Chem., 28, 1897 (1956).
99. Wauschinek O., Weiss E., Mikrochim. Acta, 1964, 690.
100. Berge H., Mennenga H., Z. anal. Chem., 213, 346 (1965).

## НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Ниобий (Nb, ат. вес 92,91) и тантал (Ta, ат. вес 180,95) в растворах соответствующих 1 н. соляной кислоте и 1 н. едкому натру, могут существовать только в виде комплексных соединений. Полимеризованные гидроокисы (или кислоты) ниобия(V) и тантала(V) образуют псевдорастворы или выпадают в виде белого осадка. Окислы  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$ , сплавленные с  $KOH$  дают ниобаты и танталаты, которые растворяются в сильно щелочной среде.

Ниобий(V) и тантал(V) образуют прочные растворимые фторидные, тартратные, бисалатные, перекисные комплексы, а также неустойчивые сульфатные комплексы, причем комплексы ниобия прочнее соответствующих соединений тантала. Хлоридные комплексы ниобия получаются в растворах соляной кислоты ( $>5$  н.) [1, 2].

Ниобий(V) и тантал(V) (последний значительно труднее) восстанавливаются до трех- и четырехвалентного состояния и приобретают окраску. Металлический цинк в кислой среде восстанавливает ниобий(V), а тантал(V) при этом не изменяется.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

### Осаждение

При нагревании кислых растворов (или псевдоразтворов) происходит гидролиз и коагуляция ниобия и тантала, причем они выделяются в виде гидроокисей (гидратированных кислот) [3—6]. В случае следовых количеств этих элементов носителями могут быть  $Zr(OH)_4$ ,  $MnO_2 \cdot aq$  в кислых растворах, а также  $Fe(OH)_3$  и  $Mg(OH)_2$  в щелочных растворах.

При выщелачивании щелочного плава ( $Na_2CO_3$  и  $NaOH$ ) ниобий и тантал переходят в осадок, а в растворе остаются вольфрам, молибден, ванадий и рений [7].

Из растворов, недостаточно сильно закомплексованных щавелевой или винной кислотой либо комплексоном III, можно выделять одновременно ниобий и тантал или только один из этих металлов, используя в качестве осадителей купферон [8], бензоилфенилгидроксиламин [9], гидроксамовую [10] и арсоновую кислоты [11—13]. При соосаждении ниобия и тантала в качестве носителя используют цирконий.

Если к раствору фторидных комплексов Nb, Ta, W, Mo и Zr прибавить борной кислоты, то бор, образуя  $BF_4^-$ , извлекает фторид из комплексов Nb, Ta и W, и эти металлы выпадают в осадок в виде гидратированных гидроокисей. Цирконий и молибден, фторидные комплексы которых достаточно прочны, остаются в растворе [13a].

Малисса [14] показал, что ниобий можно отделить от тантала, используя некоторые дитиокарбаматы.

### Экстракция

Ниобий и тантал образуют прочные фторидные комплексы, которые экстрагируются кислородсодержащими растворителями; на этом основывается отделение данных металлов от многих других (например, Ti, Zr, Sn, Mo, V, W, Fe [15—21]). Путем подбора концентрации фтористоводородной и других кислот (соляной, серной) можно отделять тантал от ниобия [15, 16] и наоборот [15—17]. Для экстрагирования фторидных комплексов чаще всего применяют гексон (метилизобутилкетон) [15—17], а также диизопропилкетон [18], циклогексанон [19], трибутилфосфат [20]. Ниобий и тантал можно реэкстрагировать из органического растворителя раствором перекиси водорода.

Алимарин и Макарова [21] отделяли тантал от ниобия, титана и циркония, экстрагируя хлороформом ионную пару, образованную танталофторидным анионом  $[TaF_6]^-$  с катионом тетрафениларсония.

Ниобий и тантал отделяли посредством экстракции хлороформом в виде купферонатов [22, 23]. Ниобий можно отделить от тантала и некоторых других металлов экстракцией бензоилфенилгидроксиламином [24, 25], 8-оксихинолином [26], пирролидиндитиокарбаматом [27], роданидами [28], оксала-тами [28a].

## Ионный обмен

Методы отделения ниобия и тантала от других металлов и их взаимное разделение часто основываются на образовании отрицательно заряженных фторидных комплексов [29, 32]. В этих методах на колонке (как правило, полиэтиленовой) с анионитом задерживаются фторидные комплексы ниобия, тантала и иногда других металлов, после чего поочередно вымывают отдельные металлы соответствующими элюентами. Так, в работе Диксона и Хидриджа [29], пропускавших через сильно щелочной анионит раствор в  $\text{HF}$  и  $\text{HCl}$ , на колонке задерживались  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$ , а в элюат переходили  $\text{Al}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Cu}$ . Затем производили последовательное вымывание: титана и циркония при помощи 0,01 н.  $\text{HF}$  и 9 н.  $\text{HCl}$ , вольфрама — 3 н.  $\text{HF}$  и 10 н.  $\text{HCl}$ , ниобия — 0,2 н.  $\text{HF}$  и 7 н.  $\text{HCl}$ , молибдена — 3 н.  $\text{HF}$  и 3 н.  $\text{HCl}$ , тантала — 1 н.  $\text{NH}_4\text{F}$  и 4 н. раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

В ряде работ [30—32] описаны разделения ниобия и тантала. Из среды  $\text{HCl}$  —  $\text{HF}$  при высокой концентрации первой анионит адсорбирует ниобий, а цирконий переходит в раствор [33].

Спик и Хост [34] разделяли ниобий и тантал на анионитах дауэкс-1 и дауэкс-2, используя щавелевокислую и солянокислую среды. Из адсорбированных на колонке металлов раствор 0,01  $M$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  + 2 н.  $\text{HCl}$  вымывает сначала ниобий, а элюент, состоящий из 0,5  $M$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 1 н.  $\text{HCl}$ , сначала вымывает тантал. Этот метод применяется при определении примесей ниобия в тантале или примесей тантала в ниобии.

Фрид и Дамер [35] использовали катионит дауэкс-50 для разделения  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$ . Эти металлы адсорбируют на колонке из раствора в 0,5—1 н. серной кислоте и 1,5—2%-ной перекиси водорода, после чего их вымывают поочередно раствором разбавленной  $\text{HNO}_3$  и перекисью водорода.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

Большой интерес к ниобию, проявляемый повсеместно, обуславливает разработку многочисленных фотоколориметрических методов его определения, сообщения о которых появились в последние годы. Пилипенко и Еременко [36] дали сравнительную характеристику этих методов, основанных на применении неорганических и органических реагентов. Ниже описаны наиболее широко применяемый экстракционный роданидный метод, чувствительный и достаточно селективный, а также недавно опубликованный метод с использованием бромпиригаллолового красного, отличающийся высокой чувствительностью и селективностью. Заслуживают внимания и методы с применением азокрасителей.

### Роданидный метод

В результате реакции ниобия(V) с роданидами в солянокислой среде получается желтый комплекс анионного характера; образование этого комплекса лежит в основе чувствительного фотометрического метода определения ниобия, применяемого в течение 20 лет. Ниобий определяют в фазе органического растворителя после экстракции комплекса [37—41] или в водно-ацетоновой среде (20—60% ацетона) [42—45]. Чувствительность в обоих случаях одинакова, но значительно выше, чем в водном растворе. В экстракционном методе определения ниобия влияние других металлов меньше, чем в методе с применением ацетона. После опубликования работы Алимарина и Подвальной [37] в качестве растворителя чаще стали использовать диэтиловый эфир. Выход экстракции равен 98% [41]. Кроме диэтилового эфира из кислородсодержащих растворителей можно использовать кетоны, сложные эфиры, высшие спирты, а также другие простые эфиры.

Эфирный раствор роданидного комплекса ниобия имеет максимум поглощения при длине волны 385 нм. Молярный коэффициент погашения комплекса при этом равен  $3,5 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,38).

Ниобий экстрагируют в присутствии хлорида олова. Этот реагент восстанавливает железо(III) и другие присутствующие в исследуемом растворе окислители. Кроме того, он увеличивает интенсивность окраски эфирного экстракта. Подобно  $\text{SnCl}_2$ , поглощение увеличивают и другие хлориды металлов (например,  $\text{ZnCl}_2$ ), которые экстрагируются эфиром из водной фазы вместе с окрашенным комплексом ниобия. На интенсивность окраски экстрактов, кроме концентрации  $\text{SnCl}_2$ , существенное влияние оказывает концентрация соляной кислоты и роданида в водной фазе. Эти концентрации не должны быть ниже 4% для  $\text{SnCl}_2$ , 2 н. для  $\text{HCl}$  и 10% для  $\text{KSCN}$ .

Очень удобна для экстракции смесь эфира с хлороформом (1 : 1), выход экстракции при этом достигает 92%. Роданидный комплекс ниобия можно экстрагировать хлороформом в присутствии трибутилфосфата или трибутиламина [41, 46].

Поскольку эфир экстрагирует из водной фазы часть роданистоводородной кислоты, что приводит к снижению выхода экстракции второй порцией эфира, некоторые авторы предлагают предварительно насыщать эфир роданистоводородной кислотой.

Чтобы удержать ниобий в водном растворе, прибавляют винную кислоту, которая образует с ним комплекс [47]. Присутствие винной кислоты препятствует гидролизу тантала, который мог бы при осаждении увлечь часть ниобия и этим помешать его взаимодействию с роданидом и экстракции. Концентрация винной кислоты должна быть одинаковой в исследуемых и стандартных растворах.

Определению ниобия роданидным методом мешает присутствие вольфрама, молибдена и ванадия. Щавелевая кислота разлагает роданидный комплекс ниобия, но не действует на комплекс вольфрама [48]. Железо, уран, титан и тантал не мешают определению, если их содержание превышает количество ниобия не более чем в 100 раз [49]. Цветная реакция ниобия с роданидами невозможна в присутствии фторидов, фосфатов и оксалатов.

Роданидный метод в различных вариантах применяют для определения ниобия в рудах и минералах [7, 45, 50—53], в рудах, содержащих молибден, ванадий и хром, и в молибденидах [6, 54], в тантале и его соединениях [18, 55, 56], сталях [41, 48, 57, 58], сплавах кобальта [48] и уране [59].

Дифференциальным фотометрическим методом определяют ниобий в технических солях ниобия (в водно-ацетоновой среде) [60].

#### Реагенты и растворы

1. Роданид калия, 30%-ный раствор.
2. Стандартный раствор ниобия, содержащий 1 мг/мл Nb. Сплавляют 0,1430 г пентоксида ниобия соответствующей чистоты с 4 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  в кварцевом или платиновом тигле. Плав растворяют в 5%-ной винной кислоте. Охлажденный раствор разбавляют тем же раствором винной кислоты в мерной колбе емкостью 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора 2%-ным раствором винной кислоты.
3. Хлорид олова, 20%-ный раствор в 2 н. соляной кислоте.
4. Диэтиловый эфир, не содержащий перекисей.

#### Методика определения

К исследуемому раствору, содержащему не более 100 мкг ниобия в виде комплекса с винной кислотой, добавляют конц.  $\text{HCl}$ , раствор  $\text{SnCl}_2$  и раствор роданида в таком количестве, чтобы их концентрация в водном растворе перед экстракцией составляла: около 3 н.  $\text{HCl}$ , 5%  $\text{SnCl}_2$  и 12%  $\text{KSCN}$ . Через

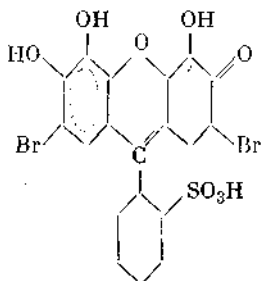


5 мин дважды экстрагируют эфиром роданидный комплекс ниобия. Переносят экстракт в мерную колбу емкостью 50 мл (или меньше, в зависимости от содержания ниобия), разбавляют эфиром до метки, перемешивают и измеряют поглощение окрашенного раствора при 385 мμ (фиолетовый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

**Примечание.** Соотношение объемов каждой порции эфира, применяемой для экстракции, и водной фазы должно быть постоянным; это относится и к исследуемым, и к стандартным растворам.

### Метод с применением бромпирогаллолового красного

Бромпирогаллоловый красный образует с ниобием



в тартратной среде при pH около 6 в присутствии комплексона III окрашенный в синий цвет комплекс с соотношением краситель : ниобий, равным 2 : 1. Ниобий соединяется с реагентом за счет двух соседних гидроксильных групп.

Чувствительность бромпирогаллолового метода, разработанного Белчером, Рамакришной и Уэстом [61, 62], выше чувствительности других фотометрических методов определения ниобия. При длине волны 610 мμ молярный коэффициент погашения окрашенного комплекса равен  $4,75 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,51). Сам реагент имеет максимум поглощения при длине волны 560 мμ.

Комплекс ниобия с бромпирогаллоловым красным не растворяется в воде. Для стабилизации его коллоидного раствора прибавляют немного желатины.

Поскольку цветная реакция протекает очень медленно, система достигает максимальной окраски через 90 мин, после чего уже не изменяется. Максимальная чувствительность реакции достигается в растворах при pH 5,8—6,6, забуференных ацетатом аммония.

О большой устойчивости комплекса бромпирогаллолового красного с ниобием свидетельствует тот факт, что на цветную реакцию не влияет присутствие таких анионов, как оксалатные, фторидные и фосфатные, даже если их количество превышает в 1000 раз содержание ниобия.

Большинство мешающих реакции катионов маскируют добавкой комплексона III. Тартраты маскируют миллиграммовые количества Ta, Ti, W, Mo, Sb(V) и Sn(IV). Уран(IV) и цирконий следует маскировать фосфатами, алюминий и торий — фторидами. Серебро, которое также взаимодействует с реагентом, маскируют цианидами. Отрицательное влияние церия(IV) и ванадия(V) устраняется добавлением аскорбиновой кислоты, которая восстанавливает эти металлы до Ce(III) и V(IV).

Таким образом, при использовании соответствующих маскирующих средств этот метод является специфическим для ниобия.

Если в анализируемом растворе, кроме ниобия, не содержится других металлов, то определение его проводят без добавления маскирующих веществ, особенно без комплексона III и тартратов. В этом случае чувствительность реакции ниобия с бромпирогаллоловым красным выше, а молярный коэффициент погашения равен  $6,0 \cdot 10^4$ .

Уильямс [62а] использовал комплекс с бромпирогаллоловым красным для определения ниобия в различных металлах и сплавах.

### Реагенты и растворы

1. Бромпирогаллоловый красный, 0,02%-ный раствор. Растворяют 20 мг реагента в 50 мл этилового спирта и доливают раствор водой в мерной колбочке емкостью 100 мл. Раствор пригоден в течение недели.

2. Стандартный раствор ниобия, содержащий 1 мг/мл Nb. О способе приготовления см. стр. 278.

3. Ацетатный буфер, pH 6,0. Растворяют 80 г ацетата аммония в воде, добавляют 6 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до 1 л.

4. Комплексон III, 0,1 М раствор. Растворяют 37,2 г двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в воде и разбавляют раствор водой до 1 л.

5. Желатина, 1%-ный раствор. Растворяют 1 г желатины в горячей воде и после охлаждения разбавляют до 100 мл.

6. Тартрат калия-натрия, 20%-ный раствор.

### Методика определения

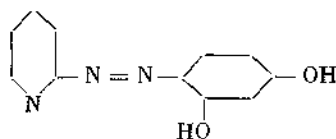
К анализируемому раствору в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему не более 60 мкг ниобия (в объеме около 5 мл) в виде комплекса, например оксалатного, нейтрализованному до pH 6, приливают 5 мл раствора тартрата, 5 мл раствора комплексона III, 4 мл раствора бромпирогаллолового красного, 5 мл ацетатного буферного раствора и 0,5 мл раствора желатины. После перемешивания оставляют раствор стоять в течение 90 мин. Затем его доливают водой до метки, перемешивают и измеряют поглощение при длине волны 610 нм (оранжево-красный фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

Примечание. Если в анализируемом растворе присутствуют алюминий и торий, следует добавлять NaF, если уран и цирконий —  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , если серебро — KCN.

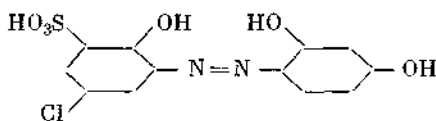
### Другие методы определения ниобия

За последнее время опубликовано довольно много сообщений о методах определения ниобия с применением азо- и бисазокрасителей [63, 64]. Цветные реакции ниобия с этими реагентами проводят в присутствии третьего компонента (щавелевой, винной, лимонной кислот, комплексона III, перекиси водорода), задача которого — удерживать ниобий в растворе или маскировать мешающие определению металлы. В результате реакции чаще всего получают соответствующий тройной комплекс ниобия.

4-(2-Пиридилазо)резорцин (ПАР), примененный для фотометрического определения ниобия Белчером с сотр. [65], а затем и другими авторами [66—71] \*, в зависимости от условий реакции (pH, маскирующее соединение) образует с ниобием в слабо кислой среде окрашенный комплекс, имеющий молярный коэффициент поглощения  $2,3 \cdot 10^4$ — $3,8 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 520$ —590 нм.



4-(2-Пиридилазо)резорцин

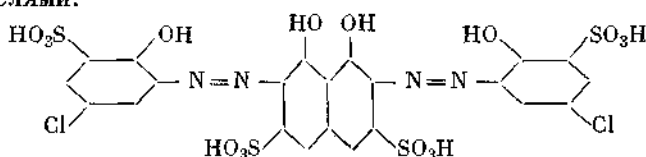


Люмогаллион

\* Реагент был одновременно использован для определения ниобия Алимариным и Хань Си-И [66], Елинсоном и Побединой [67], Белчером, Рамакришной и Уэстом [65].— Прим. ред.

Для определения ниобия предложены и другие азокрасители, а именно: люмогаллион [68, 72, 73], арсеназо [74, 75], пикрамин Р [76], антраценохромовый фиолетовый [77], тиазолилазорезорцин [71, 78], 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [78a].

Из бисазосоединений, применяемых для определения ниобия, можно назвать сульфохлорфенол С [79, 80, 80a] и нитросульфохлорфенол С [81]. Чувствительность методов с бисазокрасителями в целом выше, чем методов с азокрасителями.



Сульфохлорфенол С

Характерными для ниобия являются органические реагенты с двумя гидроксильными группами в *о*-положении в ароматическом кольце, а именно: пирокатехин [82, 82a], пирокатехиновый фиолетовый [83], гидрохинон [8, 17, 30, 84], тайрон [85], пирогаллол [86—90], трибромпирогаллол [91], пирогаллолсульфокислота [115]. Чувствительность методов с этими реагентами не очень высока. Молярные коэффициенты поглощения находятся в пределах  $2,0 \cdot 10^3$ — $6,0 \cdot 10^3$ . Аккерманн и Кох [91] рекомендуют для определения ниобия применять трибромпирогаллол.

В других фотометрических методах определения ниобия, основанных на органических реагентах, используются ксиленоловый оранжевый ( $\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$  при длине волны 535 нм) [92—94], метилтимоловый синий [94a], 8-оксихинолин ( $\epsilon = 1,0 \cdot 10^4$  при  $\lambda = 345$  нм) [5, 95], гематоксилин [96], госипол [97], аскорбиновая кислота [98], салицилгидроксамовая кислота [99], нитрофенилфлуорон [100], пирролидиндитиокарбамат [101], бутилпродамин С [102].

Желтый перекисный комплекс ниобия применяют в методе с низкой чувствительностью ( $\epsilon = 1,0 \cdot 10^3$ ) [103—106]. В среде концентрированной серной кислоты светопоглощение комплекса ниобия с перекисью водорода больше, чем аналогичных комплексов титана и тантала. С понижением концентрации серной кислоты светопоглощение ниобия понижается и смещается в ультрафиолетовую область, а поглощение комплекса титана в видимой области увеличивается.

Ниобий образует с фосфатными и молибденовыми ионами желтую гетерополиокислоту, которую при соответствующей кислотности среды селективно восстанавливают хлоридом олова до ниобиевофосформолибденовой сини. Эта цветная реакция также нашла применение для фотометрического определения ниобия [107—110].

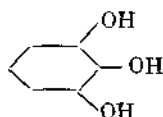
## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА

Наиболее известен пирогаллоловый метод определения тантала — достаточно селективный, но невысокой чувствительности и поэтому непригодный для определения следов. Для следовых количеств можно рекомендовать метод с применением метилового фиолетового или других основных красителей. Обзор фотоколориметрических методов определения тантала посвящены две работы [36, 111].

### Пирогаллоловый метод

Пирогаллол в солянокислой или сернокислой среде образует с танталом окрашенный в желтый цвет комплекс с максимумом поглощения в близкой УФ-области; эта реакция является основой давно применяемого простого

и селективного, хотя и малочувствительного метода фотометрического определения тантала [45, 86, 91, 112].



В зависимости от реакции среды изменяется кривая поглощения комплекса тантала, а также изменяется и влияние близких к нему элементов — ниобия и титана. Обычно работают с раствором 4 н. соляной кислоты и 0,02 М оксалата аммония [112]. В этих условиях поглощение комплексов пирогаллола с ниобием и титаном незначительно по сравнению с поглощением комплекса с танталом. В системе образуются тройной комплекс тантала с пирогаллолом и щавелевой кислотой, а также бесцветный оксалатный комплекс ниобия [113].

В растворе 4 н. по HCl и 0,02 М по  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  молярный коэффициент погашения комплекса тантала с пирогаллолом равен  $2,4 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,013) при  $\lambda_{\text{макс}}$  335 нм. Рекомендуется измерять поглощение при несколько больших длинах волн, с тем чтобы снизить влияние поглощения избытка пирогаллола, который имеет максимум поглощения при 315 нм.

Для уменьшения влияния ниобия на определение тантала вместо оксалата добавляют тартрат [114].

Цветную реакцию тантала проводят в восстановительной среде; в противном случае пирогаллол легко окисляется кислородом воздуха и темнеет. Количество взятого для реакции пирогаллола влияет на интенсивность получаемой окраски.

Хорак и Окач [115] для определения тантала применяли вместо пирогаллола пирогаллолсульфоокислоту, которая устойчива в растворе и труднее окисляется.

Определению тантала пирогаллолом мешают молибден, вольфрам, сурьма, уран и фториды. Последние можно маскировать борной кислотой.

Имеются сообщения об экстракции комплекса тантала с пирогаллолом [116, 117].

При помощи пирогаллола определяют тантал в рудах и минералах [45, 52, 88, 112], в ниобии [16, 118], сталях [4, 12, 119], сплавах циркония [87], сплавах титана [120], в бериллии и его окисле [3].

### Реагенты и растворы

1. Пирогаллол, 20%-ный раствор. Растворяют в воде 20 г свежеевозогнанного пирогаллола, добавляют 10 мл конц. HCl, 2 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (растворенного в 5 мл конц. HCl) и доливают водой до 100 мл.

2. Стандартный раствор тантала, содержащий 1 мг/мл Та. Сплавляют 0,1230 г пятиоксида тантала с 4 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  в кварцевом или платиновом тигле, растворяют плав в 4%-ном растворе оксалата аммония и разбавляют этим же раствором в мерной колбочке до 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора 2%-ным раствором оксалата аммония.

3. Раствор оксалата аммония и соляной кислоты, содержащий 15 г  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 760 мл конц. HCl в 1 л.

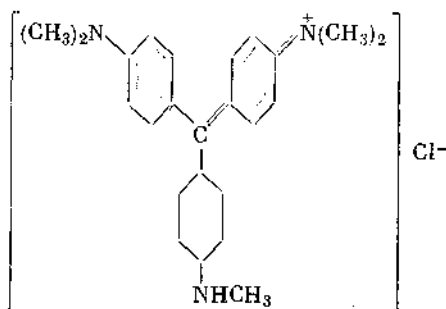
### Методика определения

К анализируемому раствору в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему менее 3 мг тантала (в объеме около 10 мл), приливают 25 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и HCl, а также 10 мл раствора пирогаллола. Доливают водой

до метки и оставляют стоять на 30 мин. Измеряют поглощение раствора при длине волны 350 нм (фиолетовый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

### Метод с применением метилового фиолетового

В растворе разбавленной плавиковой кислоты тантал образует отрицательно заряженный комплекс  $[\text{TaF}_6]^-$ ; последний с основным красителем — метиловым фиолетовым соединяется в ионные пары, которые можно экстрагировать бензолом.



На основе получаемого окрашенного экстракта Полуэктов, Кононенко и Лауэр [121, 122] предложили чувствительный фотометрический метод определения тантала. Рутковский и Вонсович [123] установили оптимальные параметры этого метода.

Максимальное поглощение окрашенного экстракта получают при pH исследуемого раствора 2,1—2,3 и концентрации плавиковой кислоты в нем 0,2—0,3 н. Если объем водной фазы 30 мл, а количество бензола 10 мл, то 80% тантала переходят в органическую фазу. Свободный метиловый фиолетовый извлекается бензолом в очень незначительной степени. Увеличение концентрации метилового фиолетового в водном растворе выше определенного предела незначительно повышает выход экстракции тантала.

Молярный коэффициент погашения бензольного экстракта, получаемого по описанной ниже методике, равен  $7,5 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,42) при  $\lambda_{\text{макс}} = 605$  нм.

Небольшие концентрации соляной и серной кислот в исследуемом растворе не оказывают влияния на экстракцию тантала. В присутствии азотной кислоты метиловый фиолетовый экстрагируется в большей степени.

Ниобий в концентрациях до 0,2 мг/мл не мешает определению тантала по описанному методу. Рений, начиная с концентрации 5 мкг/мл, повышает результаты определения тантала. Высокие концентрации молибдена и алюминия занижают результаты, так как плавиковая кислота расходуется на образование прочих фторидных комплексов этих металлов. Определению тантала не мешает присутствие Zr, Ti, W, Fe, Cu, Ca и Mg в умеренных количествах.

### Реагенты и растворы

1. Метиловый фиолетовый, 0,1%-ный раствор в 0,2 н. плавиковой кислоте. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

2. Стандартный раствор тантала, содержащий 1 мг/мл Та. Растворяют 0,1000 г тантала соответствующей чистоты в 5 мл конц. HF, куда добавляют несколько капель конц. HNO<sub>3</sub>. Раствор испаряют досуха в платиновой или тефлоновой чашечке, приливают несколько капель конц. HCl, 2 мл конц. HF и снова упаривают досуха. Остаток растворяют в 1 мл конц. HF при размешивании и разбавляют водой точно до 100 мл. Раствор хранят в полиэтилено-

вом сосуде. Рабочие растворы (0,1 мг/мл Та и 0,01 мг/мл Та) получают при соответствующем разбавлении основного раствора 0,2 н. плавиковой кислотой.

3. Плавиковая кислота.

4. Бензол.

### Методика определения

Исследуемый раствор, содержащий 1—20 мкг тантала в 30 мл, 2 мл раствора метилового фиолетового при pH 2,1—2,3 и концентрации плавиковой кислоты 0,2—0,3 н. помещают в полиэтиленовую колбочку, приливают 10 мл бензола, закрывают пробкой и встряхивают содержимое в течение 1 мин. После разделения слоев измеряют поглощение бензольного экстракта при 605 мμ (оранжевый фильтр); в качестве раствора сравнения используют бензол.

**Примечание.** При меньших количествах тантала следует применять в качестве раствора сравнения раствор холостого опыта вследствие небольшой растворимости метилового фиолетового в бензоле.

### Другие методы определения тантала

В экстракционно-фотокolorиметрических методах определения тантала в виде фторидного комплекса  $[\text{TaF}_6]^-$ , кроме метилового фиолетового, применяют следующие основные красители: кристаллический фиолетовый ( $\epsilon = 6,6 \cdot 10^4$ ) [124, 125], малахитовый зеленый ( $\epsilon = 4,3 \cdot 10^4$ ) [83, 125, 126], бриллиантовый зеленый [125], родамин 6Ж ( $\epsilon = 3,4 \cdot 10^4$ ) [125, 127, 128], родамин 3В [125], бутилродамин В [125, 127, 128], бутилродамин С [129]\*. В качестве растворителей в этих методах применяют бензол, ксилол, хлороформ, дихлорэтан.

К чувствительным методам определения тантала относятся методы с использованием флуоронов: фенилфлуорона [130, 131], диметилфлуорона [132] и *n*-диметиламинофенилфлуорона [71]. Перед определением следует отделить тантал от ниобия.

Близкими к пирогаллоловому методу по чувствительности и селективности являются методы, основанные на цветных реакциях тантала с пирокатехином [57, 82, 133] и гидрохиноном [15].

Из других органических реагентов для определения тантала используются 4-(2-пиридилазо)резорцин [66, 134], кверцетин [135], арсеназо I [136].

Гийон [137] определял тантал в виде восстановленной танталомолибденовой кислоты (танталомолибденовая синь).

Бабко и Штокало [111] в результате обстоятельного исследования спектрофотометрических характеристик комплексов тантала с несколькими органическими реагентами нашли, что лучшими из них являются пирокатехиновый фиолетовый, гематоксилин и морин. С использованием пирокатехинового фиолетового и при наличии в растворе комплексона III тантал можно определять в присутствии ниобия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К., Гридчина Г. И., ЖНХ, 8, 52 (1963); Зав. лаб., 30, 773 (1964).
2. Набианец Б. И., ЖНХ, 7, 2739 (1962); 9, 1079 (1964).
3. Schäfer H., Angew. Chem., 71, 153 (1959).
4. Ikenberry L., Martin J. L., Boyer W. J., Anal. Chem., 25, 1340 (1953).
5. Kassner J. L., Garcia-Porrata A., Grove E. L., Anal. Chem., 27, 492 (1955).
6. Дорош В. М., ЖАХ, 16, 250 (1961).
7. Grimaldi F. S., Anal. Chem., 32, 119 (1960).
8. Hibbitts J. O., Oberthlin H., Liu R., Kallmann S., Talanta, 8, 209 (1961).
9. Majumdar A. K., Mukherjee A. K., Anal. Chim. Acta, 19, 23 (1958).
10. Majumdar A. K., Pal B. K., Anal. Chim. Acta, 27, 356 (1962).

\* Бутилродамин В и бутилродамин С — один и тот же реагент. — Прим. ред.

11. Majumdar A. K., Mukherjee A. K., Anal. Chim. Acta, 21, 330 (1959).
12. Kidman L., Darwent C. L., White C., Metallurgia, 62, 125 (1960).
13. Patrovsky V., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 1727 (1965).
- 13a. Пономарев А. И., Выховская Ю. И., ЖАХ, 21, 1427 (1966).
14. Malissa H., Mikrochim. Acta, 1958, 726.
15. Waterbury G. R., Bricker C. E., Anal. Chem., 29, 1474 (1957); 30, 1007 (1958).
16. Theodore M. L., Anal. Chem., 30, 465 (1958).
17. Luke C. L., Anal. Chem. Acta, 34, 165 (1966).
18. Stevenson P. C., Hicks H. G., Anal. Chem., 25, 1517 (1953).
19. Черников Ю. А., Грамм Р. С., Певзнер Н. С., Зав. лаб., 22, 637 (1956).
20. Каплан Р. Е., Барам И. И., ЖНХ, 10, 703 (1965).
21. Алимарин И. П., Макарова С. В., ЖАХ, 17, 1072 (1962).
22. Алимарин И. П., Гибало И. М., ДАН СССР, 169, 1137 (1956).
23. Reed J. F., Talanta, 10, 337 (1963).
24. Алимарин И. П., Петрухин О. М., Цзе Юнь-сян, ДАН СССР, 136, 1073 (1961); ЖНХ, 7, 1191 (1962).
25. Cristallini O., Dupetit G. A., Radiochim. Acta, 4, 172 (1965).
26. Алимарин И. П., Вилимович Г. Н., Цуй Сянь-хан, ЖНХ, 7, 2725 (1962).
27. Гибало И. М., Алимарин И. П., Давсдорж П., ЖАХ, 19, 467 (1964); Вестн. МГУ, 1965, № 2, 73.
28. De A. K., Sen A. K., Talanta, 13, 853 (1966).
- 28a. Набисапеу В. И., Мазуренко Е. А., Укр. хим. ж., 32, 739 (1966).
29. Dixon E. J., Headridge J. B., Analyst, 89, 185 (1964).
30. Cabell M. J., Milner I., Anal. Chim. Acta, 13, 258 (1955).
- 30a. Hague J. L., Machlan L. A., J. Res. Nat. Bur. Stand., 62, 11 (1959).
31. Kallmann S., Oberthrin H., Liu R., Anal. Chem., 34, 609 (1962).
32. Headridge J. B., Dixon E. J., Analyst, 87, 32 (1962).
33. Holloway J. H., Nelson F., J. Chromatogr., 14, 255 (1964).
34. Speeche A., Hoste J., Talanta, 2, 332 (1959).
35. Fritz J. S., Dahmer L. H., Anal. Chem., 37, 1272 (1965).
36. Пилипенко А. Т., Ереженко О. М., Укр. хим. ж., 29, 532, 538 (1963).
37. Алимарин И. П., Подвальная Р. Л., ЖАХ, 1, 30 (1946).
38. Lauw-Zecha A. B., Lord S. S., Hume D. N., Anal. Chem., 24, 1169 (1952).
39. Троицкий К. В., ЖАХ, 12, 349 (1957).
40. Mari E. A., Anal. Chim. Acta, 29, 303, 312 (1963).
41. Minczewski J., Rózycki C., Chem. anal., 9, 601 (1964); 10, 463, 701 (1965).
42. Freund H., Levitt A. E., Anal. Chem., 23, 1813 (1951).
43. Crouthamel C. E., Hjelte B. E., Johnson C. E., Anal. Chem., 27, 507 (1955).
44. Bacon A., Milner G. W., Anal. Chim. Acta, 15, 129 (1956).
45. Marzys A. E., Analyst, 79, 327 (1954); 80, 194 (1955).
46. Ziegler M., Glemser O., Baeckmann A., Z. Anal. Chem., 172, 105 (1960).
47. Bukhsht M. N., Hume D. N., Anal. Chem., 27, 116 (1955).
48. McDuffie B., Bandi W. R., Melnick L. M., Anal. Chem., 31, 1311 (1959).
49. Mundy R. J., Anal. Chem., 27, 1408 (1955).
50. Milner G. W., Smales A. A., Analyst, 79, 315 (1954).
51. Ward F. N., Marranzino A. P., Anal. Chem., 27, 1325 (1955).
52. Выхова В. С., Скрижинская В. И., Зав. лаб., 25, 523 (1960).
53. Esson J., Analyst, 90, 488 (1965).
54. Minczewski J., Rózycki C., Chem. anal., 10, 965 (1965).
55. Hastings J., McClarity T. A., Anal. Chem., 26, 683 (1954).
56. Bergstresser K. S., Anal. Chem., 31, 1812 (1959).
57. Rosotte R., Jaudon E., Chim. analyt., 41, 229 (1959).
58. White G., Scholes P. H., Metallurgia, 70, 197 (1964).
59. Shrimel S. K., Varde M. S., Anal. Chim. Acta, 33, 683 (1965).
60. Малютина Т. М., Футораянская Е. Л., Винокурова Ф. А., Зав. лаб., 28, 540 (1962).
61. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S., Talanta, 12, 681 (1965).
62. Best T. C., ЖАХ, 21, 913 (1966).
- 62a. Williams A. I., Analyst, 92, 43 (1967).
63. Алимарин И. П., Саввин С. Б., Дедков Ю. М., ЖАХ, 19, 328 (1964).
64. Алимарин И. П., Саввин С. Б., Talanta, 13, 689 (1966).
65. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S., Talanta, 9, 943 (1962); 10, 1013 (1963).
66. Алимарин И. П., Хань Си-и, ЖАХ, 18, 182 (1963).
67. Елинсон С. В., Побединна Л. И., ЖАХ, 18, 189 (1963).
68. Алимарин И. П., Хань Си-и, Вестн. МГУ, 1964, № 2, 41.
69. Елинсон С. В., Побединна Л. И., Резова А. Т., ЖАХ, 20, 676 (1965).
70. Елинсон С. В., Побединна Л. И., Резова А. Т., Зав. лаб., 31, 1434 (1965); 32, 1314 (1966).
71. Patrovsky V., Chem. Listy, 59, 1464 (1965).
72. Алимарин И. П., Хань Си-и, ЖАХ, 18, 82 (1963).

73. Алимарин И. П., Хань Си-и, Вестн. МГУ, 1964, № 1, 65.
74. Никитина Е. И., Зав. Лаб., 27, 663 (1961).
75. Корнилова В. И., Назарчук Т. Н., Укр. хим. ж., 29, 330 (1963).
76. Елинсон С. В., Саввин С. Б., Дедков Ю. М., Цветкова В. Т., Зав. лаб., 32, 654 (1966).
77. Трамм Р. С., Певзнер К. С., Зав. лаб., 30, 20 (1964).
78. Patrovsky V., Talanta, 12, 971 (1965).
- 78a. Gaglardi E., Wolf E., Mikrochim. Acta, 1967, 104.
79. Budešinsky B., Savvin S. B., Z. anal. Chem., 214, 189 (1965).
80. Саввин С. Б., Борцова В. А., Малкина Е. Н., ЖАХ, 20, 947 (1965).
- 80a. Саввин С. Б., Романов П. Н., Еремин Ю. Г., ЖАХ, 21, 1423 (1966).
81. Юрченко Е. И., Саввин С. Б., Зубашева Л. В., Гарань В. Ф., Мишинская И. С., Зав. лаб., 32, 12 (1966).
82. Patrovsky V., Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 1774 (1958).
- 82a. Janoušek I., Čechova D., Chemist-Analyst, 55, 19 (1966).
83. Мадьяр В. Ф., Паценко Э. Н., Волкова Н. П., ЖАХ, 21, 1205 (1966).
84. McKaveney J. P., Anal. Chem., 33, 744 (1961).
85. Flaschka H., Lassner E., Mikrochim. Acta., 1956, 778.
86. Hunt E. C., Wells R. A., Analyst, 79, 345 (1954).
87. Wood D. F., Scholes I. R., Anal. Chim. Acta, 21, 121 (1959).
88. Webb H. W., Ashworth V., Hills J. M., Analyst, 88, 142 (1963).
89. Catoggio J. A., Rogers L. B., Talanta, 9, 377 (1962).
90. Abecasis S. M., Scott B. B., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2665 (1965).
91. Ackermann G., Koch S., Talanta, 9, 1015 (1962).
92. Cheng K. L., Goydich B. L., Talanta, 9, 987 (1962).
93. Бабко А. К., Штокало М. И., ЖАХ, 17, 1068 (1962).
94. Елинсон С. В., Победина Л. И., ЖАХ, 18, 734 (1963).
- 94a. Елинсон С. В., Мурзоян Н. А., ЖАХ, 21, 1436 (1966).
95. Motojima K., Hashitani H., Anal. Chem., 33, 48 (1961).
96. Корнилова В. И., Назарчук Т. Н., Укр. хим. ж., 29, 1205 (1963).
97. Талинов Ш. Т., Хадеева Л. А., ЖАХ, 19, 1471 (1964).
98. Janauer G. E., Korkisch J., Anal. Chim. Acta, 24, 270 (1961).
99. Алимарин И. П., Борзенкова Н. П., Вестн. МГУ, 1963, № 6, 65.
100. Ягнятинская Г. Я., Назаренко В. А., Зав. лаб., 32, 510 (1966).
101. Губало И. М., Алимарин И. П., Дасаадорж П., ЖАХ, 18, 835 (1963).
102. Павлова Н. Н., Саяпин В. Г., ЖАХ, 20, 1016 (1965).
103. Charlot G., Saulnier J., Chim. analyt., 35, 51 (1953).
104. Palilla F. C., Adler N., Hskey C. F., Anal. Chem., 25, 926 (1953).
105. Schäfer H., Schulte F., Z. anal. Chem., 149, 73 (1956).
106. Бабко А. К., Набиевцев Б. И., Лукинец И. Г., ЖНХ, 11, 1257 (1966).
107. Norwitz G., Codell M., Anal. Chem., 26, 1230 (1954).
108. Вейцман Р. М., Зав. лаб., 25, 552 (1959).
109. Guyon J. C., Wallace G. W., Mellon M. G., Anal. Chem., 34, 640 (1962).
110. Шкаравский Ф. Ю., ЖАХ, 18, 196 (1963).
111. Бабко А. К., Штокало М. И., Укр. хим. ж., 29, 963 (1963); 30, 220 (1964).
112. Dinnin J. I., Anal. Chem., 25, 1803 (1953).
113. Бабко А. К., Лукачина В. В., Укр. хим. ж., 28, 371, 779 (1962).
114. Добкина Б. М., Петрова Е. И., Зав. лаб., 25, 1064 (1959).
115. Horak J., Okač A., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 2563 (1963).
116. Catoggio J. A., Rogers L. B., Talanta, 9, 387 (1962).
117. Scott B. B., Analyst., 91, 506 (1966).
118. Черников Ю. А., Трамм Р. С., Певзнер К. С., Зав. лаб., 25, 398 (1959).
119. Kidman L., White G., Metallurgia, 64, 153 (1961).
120. Norwitz G., Codell M., Mikula J. J., Anal. Chim. Acta, 11, 173 (1954).
121. Полуэктов Н. С., Копоненко Л. И., Лауэр Р. С., ЖАХ, 13, 396 (1958).
122. Лауэр Р. С., Полуэктов Н. С., Зав. лаб., 25, 903 (1959).
123. Rutkowski W., Wasowicz S., Chem. anal., 11, 971 (1966).
124. Алимарин И. П., Макарова С. В., ЖАХ, 19, 90 (1964).
125. Макарова С. В., Алимарин И. П., ЖАХ, 19, 564, 847 (1964).
126. Kakita Y., Goto H., Anal. Chem., 34, 618 (1962).
127. Павлова Н. Н., Блюм И. А., Зав. лаб., 28, 1305 (1962).
128. Дорош В. М., ЖАХ, 18, 961 (1963).
129. Павлова Н. Н., Блюм И. А., Зав. лаб., 32, 1196 (1966).
130. Luke C. L., Anal. Chem., 31, 904 (1959).
131. Hill J. H., Analyst, 91, 659 (1966).
132. Назаренко В. А., Шустова М. Б., Зав. лаб., 23, 1283 (1957).
133. Бабко А. К., Лукачина В. В., Укр. хим. ж., 27, 682 (1961).
134. Елинсон С. В., Резова А. Т., ЖАХ, 19, 1078 (1964).
135. Pora G., Negroiu D., Baiulescu G., Z. anal. Chem., 165, 16 (1959).
136. Никитина Е. И., ЖАХ, 13, 72 (1958).
137. Guyon J. C., Anal. Chim. Acta, 30, 395 (1964).



## ОЛОВО

Олово (Sn, ат. вес 118,69) в соединениях встречается в двух- и четырехвалентном состоянии. Соединения олова(II) неустойчивы и превращаются в соединения Sn(IV). Гидроокись  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  осаждается при  $\text{pH} \sim 2$ , она амфотерна и растворяется в растворе едкого натра (при  $\text{pH} 13$ ) с образованием станиита. Олово(II) образует оксалатные и хлоридные комплексы. Олово(IV) имеет скорее кислотный, чем основной характер. Гидроокись  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  осаждается при  $\text{pH} 0,5$ , а при  $\text{pH} \sim 9$  растворяется, образуя стannаты. Олово(IV) дает прочные галогенидные, оксалатные и тартратные комплексы.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

#### Отгонка

Удобный метод выделения малых количеств олова из многих материалов и его отделения от близких по свойствам элементов основывается на отгонке в виде  $\text{SnBr}_4$  [1—4]. В описанном ниже методе, согласно Ониси и Сенделу [1], сначала отгоняют из серноокислой, солянокислой или фосфорнокислой среды присутствующие в анализируемом образце мышьяк(III), германий(IV) и сурьму(III) в виде хлоридов. В присутствии фосфорной кислоты олово не отгоняется. Затем добавляют в колбу бромистоводородную кислоту и перегоняют олово в виде  $\text{SnBr}_4$ .

Де Брюин и Ост [4] отгоняли  $\text{AsCl}_3$  при температуре  $109^\circ$  из среды 11 н. соляной кислоты. Затем добавляли фосфорную кислоту для маскировки олова и перегоняли  $\text{SbCl}_3$  при температуре  $160^\circ$ . Наконец, демаскировали олово добавлением бромистоводородной кислоты и перегоняли  $\text{SnBr}_4$  при температуре порядка  $140^\circ$ .

Мартинэ [5] выделял олово из образца кремнийсодержащего минерала возгонкой в виде  $\text{SnI}_4$  при температуре темно-красного каления, смешивая образец с нитридом аммония.

#### Осаждение

Микрограммовые количества олова выделяют в виде метаоловянной кислоты соосаждением с  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ ; последняя образуется при реакции  $\text{KMnO}_4$  с ионами марганца в разбавленной азотной кислоте при нагревании (методика приведена на стр. 291). Вместе с оловом количественно выпадает сурьма, а также полностью или частично золото, таллий, висмут и вольфрам [6—9].

Следовые количества олова можно также выделить из среды разбавленной азотной кислоты, используя сурьму в качестве носителя [10].

Олово отделяют в виде  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в качестве носителя, осажда аммиаком при  $\text{pH} 6-8$  [11, 12]. Этот способ позволяет отделять олово от молибдена.

Баумгертель и Гертнер [13] предложили для анализа руд выделять небольшие количества олова путем осаждения  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  аммиаком вместе с бериллием, который используется в качестве носителя ( $\text{pH} 8$ ). Присутствие комплексона III позволяет отделять олово от железа, алюминия и других элементов.

Олово можно выделять из кислой среды ( $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в виде сульфида. В качестве носителя в этом случае используется медь, молибден и кадмий [14, 14а].

#### Экстракция

Из кислой среды ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в присутствии иодида калия или натрия олово(IV) экстрагируют бензолом или изопропиловым эфиром в виде  $\text{SnI}_4$  а сурьма и индий остаются в водной фазе [15—18]. Из серноокислого и вин-

кислого растворов в присутствии  $\text{NH}_4\text{SCN}$  олово(IV) экстрагируют этилацетатом в виде роданидного комплекса [19].

Олово(II), образовавшееся в результате восстановления олова(IV) аскорбиновой кислотой, можно экстрагировать хлороформом в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом. Подобным образом экстрагируют  $\text{Sb(III)}$  и  $\text{As(III)}$  [6, 12, 20].

Олово(IV) отделяют от сурьмы(III) и (V) путем экстракции хлороформом купфероната [21, 22] из среды 0,5 н. азотной кислоты.

Экстракцией олова в виде комплекса с бензоилфенилгидроксиламином его отделяют от индия [23].

8-Оксихинолилат олова(IV) экстрагируется хлороформом при pH 0,85 только в присутствии хлоридов; на этом основан специфический метод выделения олова. Сначала экстрагируют при pH 0,85 оксихинолинаты других металлов, затем добавляют хлорид аммония и извлекают оксихинолилат олова [24].

Росс и Уайт [25] выделяли олово(IV) экстракцией из солянокислой среды циклогексаном в виде соединения с окисью три-*n*-октилфосфина или с окисью три-(2-этилгексил)фосфина.

### Ионный обмен

При отделении олова от некоторых металлов используют высокую устойчивость хлоридного комплекса олова(IV). После сорбирования на колонке с анионитом хлоридных комплексов олова и других металлов вымывают посторонние металлы концентрированной соляной кислотой, а затем олово — раствором едкого натра [13, 26]. По другому методу вымывают олово из анионита разбавленной азотной кислотой.

Олово(IV) отделяют на анионите амберлит IRA-400 от сурьмы и свинца, используя меньшую устойчивость малонатного комплекса олова по сравнению с комплексами сурьмы и свинца [27].

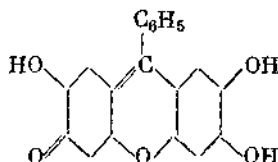
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА

Ниже подробно изложены два фотометрических метода определения олова: чувствительный метод с применением фенилфлуорона и метод с применением дитиола, чувствительность которого значительно ниже (более чем в 10 раз). В обоих методах определение основывается на фотометрировании окрашенных псевдорастворов, стабилизированных защитными коллоидами.

Из менее известных методов в конце раздела кратко упомянуты экстракционно-фотометрические методы и методы, в которых используются окрашенные истинные водные растворы.

#### Метод с применением фенилфлуорона

Олово(IV) образует с фенилфлуороном в не слишком



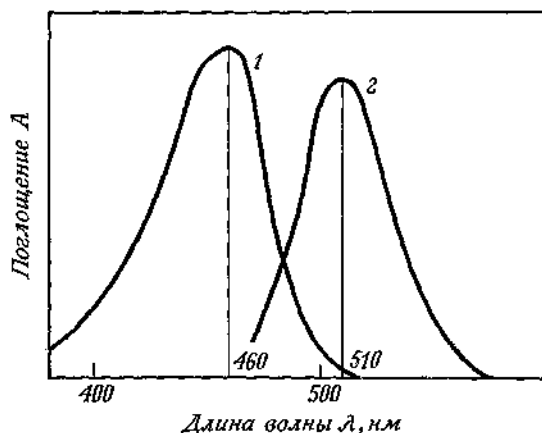
кислой среде труднорастворимый комплекс, который при низком содержании олова и в присутствии защитного коллоида остается в устойчивом дисперсном состоянии как золь, благодаря чему олово можно определять фото-

метрически [2, 6, 28, 29]. Раствор имеет желтый цвет, а псевдораствор комплекса олова с фенилфлуороном — оранжево-красный.

Оптимальное значение pH для этой реакции составляет 1,0—1,2. Если раствор кислее, реакция между оловом(IV) и фенилфлуороном не протекает количественно и максимальное окрашивание раствора не достигается. Если же раствор имеет более высокий pH, появляется розовое помутнение от выпавшего из раствора свободного реагента (в растворе реагент имеет желтый цвет).

В качестве защитных коллоидов можно применять гуммиарабик или поливиниловый спирт.

Молярный коэффициент погашения псевдораствора комплекса при  $\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ нм}$  равен  $7,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,65). На рис. 52 пред-



Р и с. 52. Кривые поглощения водных псевдорастворов (pH 1,1).

1 — фенилфлуорон; 2 — комплекс фенилфлуорона с оловом.

ставлены кривые светопоглощения фенилфлуорона и его комплекса с оловом. Этот метод недостаточно селективен. Реакции фенилфлуорона с оловом мешают многие поливалентные металлы, например Sb, Ge, Zr, Ga, Fe, Ta, Mo, Ti. Небольшие количества Ti, Mo, Nb и Ta можно маскировать перекисью водорода. Сурьму, которая часто сопутствует олову, маскируют лимонной кислотой [30]. Сильные окислители разлагают фенилфлуорон.

Метод с использованием фенилфлуорона применяют для определения олова в свинце и его сплавах [6, 21, 28], сплавах меди [28], сурьме [19], рении и его соединениях [30], цинке и его концентратах [22, 31], сплавах серебра [32], ферромolibдене [10], рудах [2, 13], биологическом материале [33], стали [14а].

Из производных флуорона в качестве реагентов на олово предложены *n*-нитрофенилфлуорон [12, 34] и 3-пиридилфлуорон [34а].

#### Реагенты и растворы

1. Фенилфлуорон, 0,01%-ный раствор. Растворяют 10 мг реагента в метиловом спирте, добавляют 1 мл 2 н. соляной кислоты и разбавляют раствор метиловым спиртом до 100 мл. Раствор устойчив.

2. Стандартный раствор олова, содержащий 1 мг/мл Sn. Растворяют 1,0000 г олова соответствующей чистоты в 50 мл концентрированной серной кислоты. После растворения металла нагревают раствор (до появления паров серной кислоты), пока он не станет прозрачным. Охлажденный раствор разбавляют 1 н. серной кислотой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы

получают соответствующим разбавлением основного раствора разбавленной (приблизительно 0,5 н.) серной кислотой.

3. Раствор цитратов. Растворяют в воде 147 г тринатриевого цитрата и 105 г лимонной кислоты, разбавляют водой до 1 л; получается 0,5 М раствор по отношению к обоим реагентам.

4. Ацетатный буферный раствор. Растворяют 450 г ацетата натрия и 240 мл концентрированной уксусной кислоты в воде и разбавляют раствор водой до 1 л.

5. Гуммиарабик, 1%-ный раствор.

6. Перманганат калия, 1%-ный раствор.

7. Нитрат марганца, 1%-ный раствор.

### Методика определения

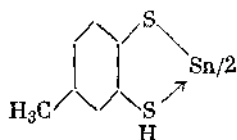
Отделение олова осаждением с  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$ . К анализируемому раствору, свободному от хлоридов, содержащему 3 мл концентрированной азотной кислоты на 100 мл раствора, добавляют 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , нагревают почти до кипения и добавляют 1 мл раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Осторожно кипятят раствор в течение 2 мин. Добавляют 0,5 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  и 1 мл раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , снова нагревают до кипения и кипятят 2 мин. Осадок отфильтровывают на бумажном фильтре, промывают горячей азотной кислотой (1 : 100). Фильтр с осадком высушивают, озоляют и сплавляют в никелевом тигле с 0,5 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , добавляя две гранулы  $\text{NaOH}$ . Плав нагревают до темно-красного каления. Охлажденный плав выщелачивают горячей водой, переносят раствор в химический стакан, подкисляют 7 мл серной кислоты (1 : 4) и добавляют 2—3 капли 3%-ного раствора перекиси водорода. Упаривают раствор для разложения перекиси водорода и концентрирования раствора.

Определение олова. К анализируемому раствору (или полученному по описанному методу), содержащему не более 70 мкг олова, добавляют 2 мл цитратного раствора, 1 мл 3%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 2 мл раствора гуммиарабика, 10 мл раствора фенилфлуорона и 5 мл ацетатного буферного раствора. После размешивания проверяют pH раствора, который должен составлять  $4,1 \pm 0,1$ . Доливают раствор водой в мерной колбе до 50 мл, перемешивают и спустя 10 мин измеряют поглощение при 510 нм (желто-зеленый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холодного опыта.

Примечание. Добавленное количество цитратного раствора маскирует сурьму в количестве, в 25 раз превышающем содержание олова.

### Метод с применением дитиола

Дитиол (толуол-дитиол-3,4) в кислом растворе (разбавленный раствор соляной или серной кислоты) олова(II) образует окрашенное в розовый цвет внутрикомплексное соединение, трудно растворимое в воде; при небольших



количествах олова(II) это соединение остается в виде окрашенной взвеси [1, 35, 36]. Существенное значение в этом методе имеет выбор подходящего защитного коллоида. Получить прозрачный псевдораствор дитиолатов олова довольно трудно, несмотря на добавку в раствор защитного коллоида еще

до внесения дитиола. Некоторые авторы рекомендуют гуммиарабик, но более эффективное диспергирующее действие оказывают синтетические препараты с фирменными названиями «типол», «дисперзол» [36, 37].

Для восстановления олова(IV) и создания восстановительной среды в фотометрируемом растворе используют тиогликолевую кислоту.

Метод с применением дитиола сравнительно мало чувствителен. Молярный коэффициент погашения при  $\lambda_{\text{макс}} = 535 \text{ нм}$  равен  $58 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,049).

Дитиол применяют в виде раствора в разбавленном едком натре, в котором он растворяется без окрашивания. Легко окисляется кислородом воздуха. Для стабилизации раствора добавляют немного тиогликолевой кислоты. В кислых растворах выделяется в виде тонкой взвеси.

Внутрикомплексное соединение олова с дитиолом можно экстрагировать из водной среды органическими растворителями (например, эфирами), однако это не используется при фотометрическом определении олова. Экстракты получаются окрашенными в желтый цвет, значительно менее интенсивный, чем розовое окрашивание водного псевдораствора.

Ряд тяжелых металлов (например, Bi, Ag, Hg, Cd, Cu, Mo, W) также взаимодействует в кислых растворах с дитиолом, образуя окрашенные продукты реакции; мешают реакции и фториды и фосфаты.

Методом с применением дитиола определяют олово в следующих материалах: в стали [1], кремнийсодержащих минералах [1, 5], рудах [11], органических соединениях [38], пищевых продуктах [1, 39, 40].

### Реагенты и растворы

1. Дитиол, 0,15%-ный раствор в 2%-ном растворе едкого натра, с добавлением 5 капель тиогликолевой кислоты на 100 мл раствора, свежеприготовленный. Во время приготовления раствор темнеет под действием кислорода воздуха.

2. Стандартный раствор олова, содержащий 1 мг/мл Sn. О способе приготовления см. стр. 290.

3. Гуммиарабик, 5%-ный раствор.

4. Тиогликолевая кислота.

### Методика определения

Отделение отгонкой. В колбу для отгонки емкостью 100 мл вносят анализируемый раствор, затем добавляют 25 мл серной кислоты (1 : 1), 3 мл концентрированной фосфорной кислоты, 20 мл соляной кислоты (1 : 1) и 1 г гидразинсульфата. Конец холодильника погружают в химический стакан с водой. Через раствор в колбе медленно пропускают  $\text{CO}_2$  и нагревают раствор до кипения. Когда температура жидкости в колбе поднимается до  $160^\circ$ , начинают прикапывать в колбу 20 мл соляной кислоты (1 : 1); скорость прикапывания соляной кислоты регулируют таким образом, чтобы колебания температуры не выходили за пределы  $155\text{--}165^\circ$ ; примерно это составляет 1 каплю за 4 сек. Когда все количество кислоты влито в колбу, прекращают нагревание, отсоединяют приемник и промывают холодильник водой. Дистиллят, содержащий  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{SbCl}_3$ , выбрасывают.

Снова погружают конец холодильника в стакан с 10 мл воды. В колбу опять прикапывают смесь 15 мл соляной кислоты (1 : 1) и 7 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты, медленно пропуская через колбу двуокись углерода и нагревая ее содержимое при температуре  $145\text{--}160^\circ$ . Перегонка должна продолжаться 15—20 мин. После прекращения нагревания ополаскивают холодильник небольшим количеством воды, которую собирают в приемник.

Добавляют к дистилляту 2 мл серной кислоты (1 : 1) и 5 мл концентрированной азотной кислоты и покрывают химический стакан часовым стеклом. Когда прекратится бурная реакция разложения  $\text{HBr}$ , стекло снимают и испаряют раствор до появления белого дыма.

**Определение олова.** К кислому анализируемому раствору (1—2 н. по серной кислоте) в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему не более 500 мкг олова в 40 мл, приливают 5 капель тиогликолевой кислоты, 2 мл раствора гуммиарабика и тщательно перемешивают. Добавляют 1 мл раствора дитиола, перемешивают, доливают водой до метки и снова перемешивают. Поглощение псевдораствора измеряют через 10 мин при 535 нм (желто-зеленый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

**Примечание.** Если количество олова в анализируемом растворе меньше указанного, необходимо соответственно уменьшить количество дитиола.

### Другие методы определения олова

Чувствительный метод определения олова основывается на реакции с окисленной формой гематоксилина, т. е. с гематеином [41—46]. Гематоксин в растворе окисляется кислородом воздуха в гематеин. Молярный коэффициент погашения окрашенного псевдораствора равен  $7,6 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 600$  нм. Этим методом определяют олово в сплавах меди и сплавах алюминия [7], цинке и свинце [42], во взрывчатых веществах [45], чугуны и стали [16а].

Некоторые авторы [3, 43, 43а, 44, 47, 48] применяют кверцетин в качестве чувствительного реагента на олово.

К чувствительным методам определения олова относятся также методы с применением пирокатехинового фиолетового [15, 15а, 18, 25, 43а, 49, 49а], ксиленолового оранжевого [50], бромпирогаллолового красного [51] и стильбазо [43, 44].

В экстракционно-фотометрическом методе Дюкра и Мореля [52] анионные хлоридные комплексы олова связываются с основным красителем — кристаллическим фиолетовым — в ионные пары, которые экстрагируются гептаном-4 (молярный коэффициент погашения экстракта  $8,5 \cdot 10^4$ ). Соответствующий ассоциат с родамином В [53] экстрагируют этилацетатом.

Другие методы определения олова сравнительно малочувствительны. 5,7-Дибром-8-оксихинолин (бромоксин) [54], 8-оксихинолин (оксин) [55] и пирролидиндитиокарбамат натрия [14, 56] используют для экстракционно-фотометрического определения олова.

Производные арсоновой кислоты [57, 58] применяют в турбидиметрическом методе определения олова.

Бабко и сотр. [59] определяли олово(II) по окрашенному комплексу, который образуется в щелочной среде из олова(II) и иона диметилглиоксимата железа  $\text{FeDm}_2^-$ . Комплекс  $\text{SnFeDm}_2$  устойчив к действию кислоты, которая, однако, разлагает  $\text{FeDm}_2^-$ .

Желтый комплекс олова с иодидом можно фотометрировать в солянокислой среде [27] или после экстракции этилиодидом [60]. Менее интенсивную окраску имеет бромидный комплекс олова(IV) [61]. Можно также определять олово(IV) в виде желтого комплекса с тиомочевинной, который образуется в среде 14—16%-ной бромистоводородной кислоты [62].

Олово определяют также, используя восстановительное действие  $\text{Sn(II)}$  на гетерополикислоты, в результате чего получают эквивалентное количество кремниймолибденовой сини [63, 64]. Олово восстанавливают до  $\text{Sn(II)}$  при помощи гранулированного цинка в среде ~6 н. соляной кислоты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Onishi H., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 14, 153 (1956).
2. Гунсбург Л. Б., Шкробот Э. П., Зав. лаб., 23, 527 (1957).
3. Janoušek I., Študlar K., Hutn. Listy, 15, 889 (1960).
4. De Bruyne P., Hoste J., Bull. Soc. chim. Belg., 70, 221 (1961).
5. Martinet B., Chim. analyt., 43, 483 (1961).
6. Luke C. L., Anal. Chem., 28, 1276 (1956).
7. Tanaka R., Japan Analyst, 10, 336 (1961).
8. Ogden D., Reynolds G. F., Analyst, 89, 538 (1964).
9. Reynolds G. F., Tyler F. S., Analyst., 89, 579 (1964).
10. Силаева Е. В., Курбатова В. И., Зав. лаб., 27, 1462 (1961).
11. Назаренко В. А., Шарыбурд Л. Е., Сойферман И. А., Зав. лаб. 15, 387 (1949).
12. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Зав. лаб., 28, 268 (1962).
13. Baumgärtel E., Gärtner P., Z. anal. Chem., 208, 417 (1965).
14. Kovacs E., Guyer H., Z. anal. Chem., 208, 255 (1965).
- 14a. Luke C. L., Anal. Chim. Acta, 37, 97 (1967).
15. Newman E. J., Jones P. D., Analyst, 91, 406 (1966).
- 15a. Analytical Methods Committee, Analyst, 92, 320 (1967).
16. Gilbert D. D., Sandell E. B., Microchem. J., 4, 491 (1960).
- 16a. Specker H., Graffmann G., Z. anal. Chem., 228, 401 (1967).
17. Kosaric N., Leliaert G., Mikrochim. Acta, 1961, 806.
18. Malat M., Z. anal. Chem., 187, 404 (1962).
19. Tanaka M., Morikawa H., Japan Analyst, 10, 396 (1961).
20. Wyatt P. F., Analyst, 80, 368 (1955).
21. Гурьев С. Д., Царева Н. Ф., Зав. лаб., 24, 1195 (1958).
22. Rączka E., Suchy H., Rudy Metale, 6, 274 (1961).
23. Ракощский Э. Е., Пемпухун О. М., ЖАХ, 18, 539 (1963).
24. Pollock E. N., Zopatti L. P., Anal. Chem., 37, 290 (1965).
25. Ross W. J., White J. C., Anal. Chem., 33, 424 (1961).
26. Ariel M., Kirwa E., Talanta, 8, 214 (1961).
27. Dawson J., Magee R. J., Mikrochim. Acta, 1958, 325, 330.
28. Luke C. L., Anal. Chem., 31, 1803 (1959).
29. Bennett R. L., Smith H. A., Anal. Chem., 31, 1441 (1959).
30. Рабчинко Д. И., Лазарев А. И., Лазарева В. И., ЖАХ, 19, 1110 (1964).
31. Górski L., Holyńska B., Chem. anal., 11, 395 (1966).
32. Chwastowska J., Skorko-Trybula Z., Chem. anal., 9, 123 (1964).
33. Oelschläger W., Z. anal. Chem., 174, 241 (1960).
34. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., ЖАХ, 10, 289 (1955).
- 34a. Asmus E., Kraetsch J., Z. anal. Chem., 223, 401 (1966).
35. Farnsworth M., Pekola J., Anal. Chem., 26, 735 (1954).
36. Ovenson T. C., Kenyon C., Analyst, 80, 566 (1955).
37. Board P. W., Elbourne R. G., Analyst, 89, 555 (1964).
38. Farnsworth M., Pekola J., Anal. Chem., 31, 410 (1959).
39. Dickinson D., Holt R., Analyst, 79, 104 (1954).
40. Bernstein I., Gilewska C., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 5, 245, 312 (1954); 6, 243 (1955).
41. Teicher H., Gordon L., Anal. Chem., 25, 1182 (1953).
42. Kojima M., Japan Analyst, 6, 139, 142 (1957).
43. Бабко А. Р., Назарчук Т. Н., ЖАХ, 14, 174 (1959).
- 43a. Бабко А. Р., Карнаухова Н. Н., ЖАХ, 22, 868 (1967).
44. Назарчук Т. Н. ЖАХ, 14, 696 (1959).
45. Norwitz G., Analyst, 86, 835 (1961).
46. Asmus E., Altmann H. J., Thomasz E., Z. anal. Chem., 216, 3 (1966).
47. Liška K., Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 1439 (1956).
48. Malkus Z., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 8, 43 (1957).
49. Ross W. J., White J. C., Anal. Chem., 33, 421 (1961).
- 49a. Dagnall R. M., West T. S., Young P., Analyst, 92, 27 (1967).
50. Данилова В. Н., Зав. лаб., 29, 407 (1963).
51. Thierig D., Umland F., Z. anal. Chem., 221, 229 (1966).
52. Ducret L., Maurel H., Anal. Chim. Acta, 21, 79 (1959).
53. Arnesen R. T., Selmer-Olsen A. R., Anal. Chim. Acta, 33, 335 (1965).
54. Ruf E., Z. Anal. Chem., 162, 9 (1958).
55. Eberle A. R., Lerner M. W., Anal. Chem., 34, 627 (1962).
56. Kovacs E., Guyer H., Z. anal. Chem., 186, 267 (1962).
57. Karsten P., Kies H. L., Walraven J. J., Anal. Chim. Acta, 7, 355 (1952).
58. Jean M., Anal. Chim. Acta, 8, 432 (1953).
59. Бабко А. Р., Михельсон П. Е., Курна И. М., Укр. хим. ж., 28, 963 (1962).
60. Paul A. D., Gibson J. A., Anal. Chem., 36, 2321 (1964).

61. Nielsch W., Böltz G., Z. anal. Chem., 142, 109 (1954).  
62. Nielsch W., Böltz G., Z. anal. Chem., 143, 161 (1954).  
63. Baker I., M Her M., Gibbs R. S., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 269 (1944).  
64. Marczenko Z., Chem. anal., 2, 160 (1957).

## ОСМИЙ

Осмий (Os, ат. вес 190,2) относится к тяжелым металлам платиновой группы, в соединениях встречается в восьми-, шести-, четырех- и трехвалентном состоянии. Под действием сильных окислителей образуется летучая и ядовитая  $\text{OsO}_4$ . Сплавлением металла со щелочами получают ионы осматов  $\text{OsO}_3^{2-}$ , которые в кислой среде диспропорционируют на  $\text{OsO}_4$  и  $\text{Os(IV)}$ . Осмий(IV) входит в галогенидные комплексы. Олово(II) восстанавливает соединения осмия до элементного состояния.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ

Выделение осмия с другими металлами платиновой группы и их разделение рассмотрены в разделе, посвященном платине (стр. 306). Методы отделения осмия подобны методам отделения близкого ему по свойствам рутения (стр. 335).

#### Отгонка четырехоксида осмия

Четырехокись осмия — летучее соединение (т. пл.  $39,5^\circ$ , т. кип.  $130^\circ$ ), используемое для отделения осмия от других металлов путем отгонки [1—5]. Четырехокись осмия отгоняют из сернохлорной или азотнохлорной среды. Присутствие соляной кислоты затрудняет отгонку вследствие образования осмием менее летучих хлоридных комплексов. Более легкое окисление осмия до  $\text{OsO}_4$  по сравнению с окислением рутения до  $\text{RuO}_4$  — соединения также летучего — используют для отделения осмия от рутения.

Азотная кислота окисляет осмий до четырехоксида, причем при концентрации азотной кислоты в анализируемом растворе ниже 40% рутений не окисляется [3]. Под действием более концентрированной кислоты или в присутствии сильных окислителей — брома,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaBiO}_3$ , концентрированной  $\text{HClO}_4$  или  $\text{CrO}_3$  — рутений подвергается окислению. Из растворов, содержащих перекись водорода, отгоняется только  $\text{OsO}_4$ , рутений же остается в растворе, так как в этих условиях он не окисляется до  $\text{RuO}_4$ .

Дистиллят с  $\text{OsO}_4$  поглощают щелочным раствором, раствором 6 н. соляной кислоты, насыщенным сернистым газом, или соляной кислотой, содержащей тиомочевину [1], что связано с прямым определением осмия. Для полного отделения осмия следует отогнать 1/5 объема жидкости в перегонной колбе.

#### Экстракция $\text{OsO}_4$

Четырехокись осмия можно экстрагировать из кислого водного раствора хлороформом (коэффициент распределения 19) или четыреххлористым углеродом (коэффициент распределения 13) [6, 7]. Для окисления осмия можно применять указанные выше окислители. Вместе с  $\text{OsO}_4$  экстрагируется также  $\text{RuO}_4$ . Перед проведением экстракции рекомендуется восстанавливать  $\text{RuO}_4$  при помощи железа(II). В работе Зауэрбрунна и Сендела [6] приведена следующая методика: к 35 мл раствора в 2 н. серной кислоте добавляют 20 мг соли Мора, через 5 мин приливают 15 мл концентрированной азотной кислоты и еще через 1 мин начинают экстракцию; при этом в экстракт переходит практически все количество осмия, а рутений количественно остается в водной фазе. Из-за невысоких коэффициентов распределения экстракцию четырехоксида осмия необходимо повторить несколько раз.



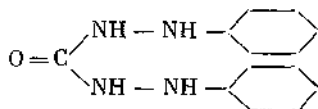
## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ

Наиболее известен метод определения осмия с применением тиомочевины, однако чувствительность его сравнительно низкая. В этом разделе описан чувствительный экстракционно-фотометрический метод с применением дифенилкарбазида. Заслуживает внимания также метод с использованием 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфокислоты. Обычно осмий определяют после отделения путем отгонки или экстракции в виде  $\text{OsO}_4$ .

Фотометрические методы определения осмия рассматриваются в двух работах [8, 9].

### Дифенилкарбазидный метод

Гольдштейн с сотр. [7] применяли *симм*-дифенилкарбазид (1,5-дифенилкарбогидразид), известный как реактив на хром(VI) (см. стр. 451), для фотометрического определения



осмия. При взаимодействии дифенилкарбазида (в этиловом спирте) с четырехокисью осмия (в хлороформе) образуется сине-фиолетовый комплекс с максимумом поглощения при 560 нм. Свежеприготовленный раствор дифенилкарбазида не поглощает в области 400—700 нм.

Молярный коэффициент погашения комплекса осмия в хлороформе равен  $3,1 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,16).

Для получения максимального и воспроизводимого поглощения необходимо применять значительный избыток реагента, а именно не менее 3 мл 0,2%-ного раствора, считая на 25 мл конечного раствора. Вместо этилового спирта можно применять ацетон, который также является хорошим растворителем для дифенилкарбазида. В случае метилового спирта или уксусной кислоты получают более высокие значения поглощения, но при меньшей точности.

Реакция осмия с дифенилкарбазидом протекает сравнительно медленно. В интервале 1—2 час от момента смешивания реагентов увеличение поглощения составляет 3%, а в интервале 2—3 час — около 1%. Нагревание растворов приводит к ошибочным результатам. Существенное значение имеет порядок добавления растворов: следует добавлять хлороформный раствор четырехокси осмия к раствору дифенилкарбазида.

Из металлов платиновой группы определению осмия данным методом мешает только рутений(VIII), поэтому осмий необходимо отделять от рутения селективной перегонкой или экстракцией. Отделение осмия в виде четырехокси позволяет также отделять его от других металлов.

Гольдштейн с сотр. [10] сообщил о модификации своего метода, в результате которой удалось увеличить чувствительность почти в 5 раз. Точность модифицированного метода ниже, но можно определять микроколичества осмия. Осмий окисляют до четырехокси и добавляют к водному раствору дифенилкарбазида. Нагревают раствор до 65° и образовавшийся комплекс экстрагируют хлороформом. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса в хлороформе составляет в этом случае  $1,5 \cdot 10^5$ . Установлено, что определению осмия мешает присутствие железа(III), меди, рутения и золота, а никель, хром(VI), молибден, придий и ионы  $\text{Cl}^-$  только в случае их очень высокой концентрации.

### Реагенты и растворы

1. Дифенилкарбазид, 0,2%-ный раствор в этиловом спирте, свежеприготовленный.

2. Стандартный раствор осмия, содержащий 1 мг/мл Os. Взвешивают стеклянную ампулу, содержащую приблизительно 0,5 г  $\text{OsO}_4$ , подпиливают ее пилкой, осторожно разбивают в химическом стакане, содержащем около 100 мл воды, подкисленной 3 мл разбавленной серной кислоты (1 : 1). Стекло ампулы собирают, промывают водой, высушивают и взвешивают. По разности определяют точное количество  $\text{OsO}_4$ , взятое для приготовления раствора. Разбавляют раствор водой до такого объема, чтобы 1 мл его содержал точно 1 мг осмия. Из-за токсичности и неприятного запаха четырехоксида осмия все эти операции следует проводить под тягой, а раствор осмия хранить в склянке с хорошо притертой пробкой.

Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления основного раствора водой.

3. Перманганат калия, 5%-ный раствор.

4. Соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2%-ный раствор.

5. Хлороформ.

### Методика определения

Экстракционное отделение осмия. Анализируемый раствор, содержащий не более 200 мкг осмия [валентности ниже (VIII)], разбавляют серной кислотой до объема 5 мл так, чтобы концентрация серной кислоты в растворе была 2 н. Окисляют осмий, добавляя по каплям раствор  $\text{KMnO}_4$  до появления устойчивого розового окрашивания. Затем раствор обесцвечивают, приливая по каплям раствор соли Мора. Сразу же добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты, 2 мл воды и экстрагируют  $\text{OsO}_4$  хлороформом — двумя порциями по 20 мл. Объединенные экстракты промывают 10 мл 0,2 н. серной кислоты.

Определение осмия. Промытый раствор осмия в хлороформе переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, в которой содержится 10 мл раствора дифенилкарбазида и ~1 г безводного сульфата натрия, и доливают хлороформом до метки. Раствор перемешивают и оставляют на 2 час. Поглощение раствора измеряют при 560 нм (желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

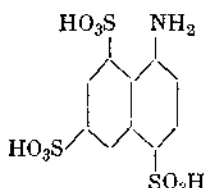
### Другие методы определения осмия

Известный метод, в котором используется реакция осмия с тиомочевинной [1, 6, 11—13], имеет низкую чувствительность. В серноокислой или солянокислой среде образуется красный комплекс  $[\text{Os}(\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)_6]^{3+}$  с максимумом поглощения при 480 нм; в этом комплексе осмий трехвалентен. В исходном растворе осмий может быть любой валентности. Определению осмия этим методом мешают остальные металлы платиновой группы. При отделении осмия отгонкой  $\text{OsO}_4$  последний поглощается непосредственно раствором тиомочевины в 6 н. соляной кислоте [1].

Из реагентов, родственных тиомочевине, для определения осмия используют *о,о'*-дитиолтиомочевину [14], селеномочевину [15], *о*-(2-бензоилтиоуреидобензойную кислоту [16].

Из серусодержащих соединений для этой же цели используют 1,4-дифенилтиосемикарбазид [14], рубановую кислоту [17], 2-тиобензимидазол [18], 2-тиобензтиазол [19], роданиды [19а].

Стил и Йоз [3, 20] предлагают для определения осмия 1-нафтиламино-4,6,8-трисульфокислоту.



В кислой среде (рН 1) эта кислота образует с осмием(VI) фиолетовый растворимый в воде комплекс с максимумом поглощения при 575 нм ( $\epsilon = 2,98 \cdot 10^4$ ). Сам реагент не поглощает при этой длине волны. Изомерная 1-нафтиламино-3,5,7-трисульфокислота — менее удачный реагент на осмий [21].

В экстракционно-фотометрических методах определения осмия экстрагируют анионный хлоросмиевый ион  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  хлороформом или дихлорэтаном в виде ионной пары с ионом тетрафениларсония [4, 22] или 3,4-дихлорбензилтрифенилфосфония [23] либо с диантипирилпропилметаном [24, 25].

В некоторых методах определения осмия используются различные органические реагенты, содержащие азот в качестве лиганда, а именно антрахиновая [26], сульфаниловая [27], *m*-аминобензойная [28] кислоты, *o*-аминофенол-*n*-сульфокислота [29], *n*-морфолин-*N*-(4'-окси-3'-метокси)бензилденанилин [30], нитрозо-*R*-соль [31], оксим хинизатина [32].

Из кислородсодержащих реагентов для определения осмия рекомендуют пирогаллол [33, 34] и тайрон [35].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Allan W. J., Beamish F. E., Anal. Chem., 24, 1569, 1608 (1952).
2. Westland A. D., Beamish F. E., Anal. Chem., 26, 739 (1954).
3. Steele E. L., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 20, 205 (1959).
4. Geilmann W., Neeb R., Z. anal. Chem., 156, 411, 420 (1957).
5. Van Loon J. C., Beamish F. E., Anal. Chem., 36, 1774 (1964).
6. Sauerbrunn R. D., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 9, 86 (1953); J. Am. Chem. Soc., 75, 4170 (1953).
7. Goldstein G., Manning D. L., Menis O., Dean J. A., Talanta, 7, 297, 301 (1961).
8. Beamish F. E., McBryde W. A., Anal. Chim. Acta, 9, 349 (1953); 18, 551 (1958).
9. Beamish F. E., Talanta, 12, 789 (1965).
10. Goldstein G., Manning D. L., Menis O., Dean J. A., Talanta, 7, 307 (1961).
11. Ayres G. H., Wells N. N., Anal. Chem., 22, 317 (1950).
12. Dwyer F. P., Gibson N. A., Analyst, 76, 104 (1951).
13. Jensen K. J., Anal. Chem., 37, 1430 (1965).
14. Geilmann W., Neeb R., Z. anal. Chem., 152, 96 (1956).
15. Пулапенко А. Т., Сепеда И. П., ЖАХ, 16, 73 (1961); ЖНХ, 6, 413 (1961).
16. Majumdar A. K., Bhowal S. K., Anal. Chim. Acta, 35, 479 (1966).
17. Wawrzyczek W., Majkowska H., Z. anal. Chem., 199, 430 (1964).
18. Bera B. C., Chakrabartty M. M., Anal. Chem., 38, 1419 (1966).
19. Bera B. C., Chakrabartty M. M., Microchem. J., 11, 420 (1966).
20. Wiersma J. H., Lott P. F., Anal. Chem., 39, 674 (1967).
21. Steele E. L., Yoe J. H., Anal. Chem., 29, 1622 (1957).
22. Wingfield H. C., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 14, 446 (1956).
23. Neeb R., Z. anal. Chem., 154, 17 (1956).
24. Neeb R., Khan-Boluki K., Z. anal. Chem., 215, 392 (1966).
25. Бусев А. И., Акимов В. К., ЖАХ, 17, 979 (1962).
26. Бусев А. И., Акимов В. К., Talanta, 11, 1657 (1964).
27. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Anal. Chim. Acta, 20, 532 (1959).
28. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Anal. Chim. Acta, 21, 260 (1959).
29. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Z. anal. Chem., 179, 13 (1961).
30. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Anal. Chim. Acta, 22, 306 (1960).
31. Ayres G. H., McDonald C. W., Anal. Chim. Acta, 30, 40 (1964).
32. Nath S., Agarwal R. P., Chim. analyt., 47, 257 (1965); 48, 439 (1966).

32. Ayres G. H., Briggs T. C., Anal. Chim. Acta, 26, 340 (1962).  
33. Faye G. H., Anal. Chem., 37, 259 (1965).  
34. Faye G. H., Anal. Chem., 37, 296, 696 (1965).  
35. Majumdar A. K., Savariar C. P., Anal. Chim. Acta, 21, 146 (1959).

## ПАЛЛАДИЙ

Палладий (Pd, ат. вес 106,4) — благородный металл, относится к группе платиновых металлов; в соединениях встречается в двух- и четырехвалентном состоянии. Соединения палладия устойчивы. В отличие от других металлов платиновой группы палладий растворяется в концентрированной азотной кислоте. Коричнево-красная  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  осаждается при  $\text{pH} \sim 4$ , а затем растворяется в избытке раствора едкой щелочи. Палладий(II) образует прочные аммиачные, нитритные, цианидные, хлоридные, бромидные и иодидные комплексы. Палладий(II) и (IV) восстанавливается до металла двуокисью серы, железом(II), спиртом.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Методы отделения и разделения платиновых металлов, в том числе и палладия, описаны в разделе, посвященном платине (стр. 306).

### Экстракция

Из солянокислого раствора (0,1—0,3 н. HCl) палладий экстрагируют хлороформом специфическим для него методом в виде диметилглиоксимата [1]. Присутствие в водном растворе комплексона III устраняет влияние платины(II), иридия и золота.

Палладий (с большей частью платины) можно экстрагировать при  $\text{pH}$  4—11 хлороформом в виде комплексов с дитиокарбаматом [2—4].

Для экстракционного отделения палладия часто используют его галогенидные комплексы с  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  [5—9]. Комплекс с иодидом ( $\text{PdI}_2$ ) экстрагируют из сернокислой среды (5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) гексоном или бензолом [5]. Экстракции благоприятствует присутствие в растворе небольшого количества иодида калия. Из других растворителей применяют высшие спирты, циклогексанон [8], окись мезитила [9]. Форсайт и сотр. [6] экстрагировали роданидный комплекс палладия в присутствии пиридина. Эгли [7] предложил экстракцию хлоридного комплекса палладия 2-хлорпиридином из солянокислой среды.

### Осаждение и другие методы

Отличающийся большой точностью метод отделения палладия основывается на его осаждении из кислой среды в виде диметилглиоксимата [10]. При отделении микрограммовых количеств палладия в качестве носителя применяют никель [11]. Оптимальное значение  $\text{pH}$  для осаждения равно 6,5 (ацетатный буфер). Если предварительно отделить золото путем восстановления шавелевой кислотой, а медь замаскировать комплексом III, то выделение следовых количеств палладия с никелем в качестве носителя является вполне специфическим методом.

Палладий выделяют и в элементном виде, применяя теллур в качестве носителя [12]. Можно также осаждать следовые количества палладия в виде сульфида в присутствии свинца как носителя или в виде гидроокиси, применяя железо в качестве носителя.

Для отделения палладия на ионообменниках используют хлоридные комплексы палладия, которые задерживаются на сильно основных анионитах, а также катионные аммиачные комплексы палладия, удерживаемые катионитами [13, 14].

Как в случае других платиновых металлов, палладий часто выделяют из руд и концентратов методами пробирно-купельного анализа, причем в качестве коллектора используют свинец [15], олово [16], медь [17], тройной сплав железа, никеля и меди [18]. Отделяют палладий от металлов-коллекторов на колонках с ионитами [16—18].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

За последнее время в литературе появилось описание многих новых методов фотометрического определения палладия. Ниже подробно описаны чувствительный метод с применением дитизона и менее чувствительный метод с применением иодида. Модификация иодидного метода, в котором используется синий комплекс иода с крахмалом, позволила разработать исключительно чувствительный метод определения палладия.

#### Иодидный и косвенный иодокрахмальный методы

В солянокислой или сернокислой среде при избытке иодидов образуется коричневатокрасный комплекс  $[PdI_4]^{2-}$ , на получении которого основывается не отличающийся чувствительностью фотометрический метод определения палладия [1, 21, 22].

Концентрация кислоты в растворе до 10 н. не влияет на интенсивность окрашивания. Для восстановления иода, образующегося под влиянием кислорода воздуха, добавляют восстановитель, например аскорбиновую кислоту.

Молярный коэффициент погашения комплекса при  $\lambda_{\text{макс}} = 410 \text{ нм}$  равен  $1,02 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,096).

Анионный комплекс  $[PdI_4]^{2-}$  можно экстрагировать хлороформом в виде ионной пары с антипирином [23] или с диантипирилметаном [24]. Иодидный комплекс палладия после образования нейтрального соединения его с трифенилазином [25] экстрагируют циклогексаном либо метиленхлоридом экстрагируют соединение иодидного комплекса палладия с диметилловым эфиром тетраэтиленгликоля [26]. Эти варианты экстракционного метода не приводят к заметному повышению чувствительности.

В присутствии сравнительно небольшого избытка иодид-ионов по отношению к палладию образуется  $PdI_2$ , соединение, плохо растворимое в кислых водных растворах; при экстракции бензолом или изопропиловым эфиром оно переходит в органическую фазу, что используется в высокочувствительном косвенном методе определения палладия [27]. Иодид палладия  $PdI_2$  экстрагируют разбавленным раствором аммиака в водную фазу, в которой после подкисления ионы иода окисляются бромом до  $IO_3^-$ . Последние в свою очередь вступают во взаимодействие с добавленным иодидом калия, в результате чего выделяется элементный иод, который определяют при помощи цветной реакции с крахмалом (см. раздел, посвященный определению иодидов, стр. 187). В этом методе 1 атому палладия в  $PdI_2$  соответствуют 12 атомов иода.

Молярный коэффициент погашения по описанному методу равен  $2,2 \cdot 10^5$  (удельное поглощение 2,1) при длине волны 590 нм, что соответствует максимуму поглощения синего комплекса иода с крахмалом.

Сочетание описанных методов с применением иодида и предварительным выделением палладия экстракцией в виде диметилглиоксимата делает метод определения палладия вполне специфическим.

### Реагенты и растворы

1. Иодид калия, 20%-ный и 0,01%-ный растворы, свежеприготовленные (не содержащие свободного иода).

2. Стандартный раствор палладия, содержащий 1 мг/мл Pd. Растворяют 0,1000 г металлического палладия соответствующей чистоты в царской водке (3 мл конц. HCl + 1 мл конц. HNO<sub>3</sub>). Испаряют раствор почти досуха, добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты и упаривают до половины объема. Разбавляют водой в мерной колбе емкостью 100 мл. Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления основного раствора водой.

3. Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в этиловом спирте.

4. Бромная вода, насыщенная.

5. Фенол, 20%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

6. Крахмал, 1%-ный раствор. Смешивают 1 г крахмала с 5 мл воды и полученную смесь при размешивании медленно вливают в 50 мл кипящей воды. Добавляют 50 мл глицерина, нагревают и осторожно кипятят раствор в течение 5 мин. Раствор устойчив в течение нескольких недель.

7. Хлороформ.

### Методика определения

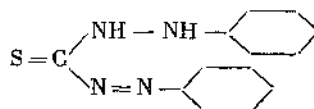
Отделение палладия экстракцией. Анализируемый раствор подкисляют соляной кислотой до концентрации ~0,2 н. по HCl, добавляют 2 мл раствора диметилглиоксима, 5 мл 0,1 н. раствора комплексона III, размешивают и оставляют на 10 мин. Экстрагируют диметилглиоксимат палладия двумя порциями хлороформа в течение 1 мин. Объединенные экстракты промывают дважды 0,2 н. соляной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. Озоляют остаток путем нагревания с несколькими каплями концентрированной серной или азотной кислоты. Азотную кислоту удаляют, а охлажденный сернокислый раствор разбавляют водой и нагревают до тех пор, пока он не станет прозрачным.

Определение палладия (в виде PdI<sub>2</sub><sup>-</sup>). К раствору, содержащему не более 500 мкг Pd, добавляют 5 мл соляной кислоты (1 : 1), 10 мл 20%-ного раствора иодида калия и 2 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты. Разбавляют раствор водой в мерной колбе емкостью 50 мл до метки и измеряют поглощение окрашенного раствора при 410 нм (фиолетовый фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду.

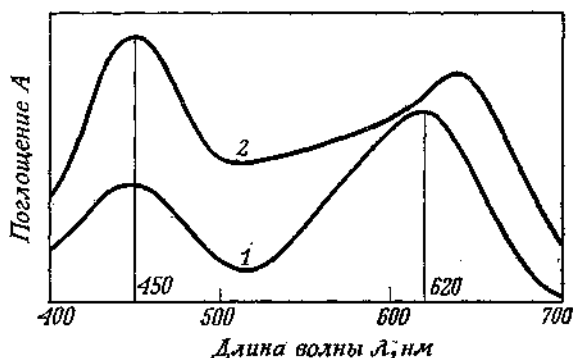
Определение палладия косвенным методом. К анализируемому раствору, содержащему не более 20 мкг палладия, добавляют 2,5 мл 0,01%-ного раствора KI, 5 мл серной кислоты (1 : 3) и смесь разбавляют водой примерно до 30 мл. Экстрагируют раствор двумя порциями бензола (каждый раз в течение 1 мин). Промывают бензольный экстракт двумя порциями 2 н. серной кислоты. Реэкстрагируют палладий из бензольного раствора 10 мл аммиака (1 : 9) в течение 15 сек. Переносят аммиачный раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, слегка подкисляют серной кислотой, добавляют 3 капли бромной воды, размешивают и оставляют стоять на 1 мин. Затем добавляют 3 капли раствора фенола, перемешивают, а через 1 мин приливают 2 мл 0,5%-ного раствора иодида калия (свежеприготовленного), 2 мл раствора крахмала и доливают водой до метки. Замеряют поглощение окрашенного раствора при 590 нм (оранжевый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта или воду.

## Дитизоновый метод

При встряхивании кислого раствора палладия(II) с избытком дитизона (см. стр. 37)



в четыреххлористом углероде образуется первичный дитизонат палладия  $\text{Pd}(\text{HDz})_2$ , окрашенный в серо-зеленый цвет, растворимый в четыреххлористом углероде и хлороформе. При избытке дитизона получается красный вторичный дитизонат  $\text{PdDz}_2$ , растворимый только в хлороформе. Для анализа имеет значение серо-зеленый дитизонат [11, 28], который устойчив к действию кислот (например, 6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 6 н.  $\text{HCl}$ ) и аммиака (до концентрации 3 н.). На последнем свойстве основывается отмывание аммиаком непрореагировавшего дитизона из раствора первичного дитизоната палладия в одноцветном фотометрическом методе определения палладия.



Р и с. 53. Кривые поглощения растворов в четыреххлористом углероде.  
1 — дитизон; 2 — дитизонат палладия  $\text{Pd}(\text{HDz})_2$ .

На рис. 53 показана кривая поглощения раствора первичного дитизоната палладия в четыреххлористом углероде в видимой области спектра. Кривая имеет два максимума. Молярный коэффициент погашения равен  $4,25 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 450$  нм (удельное поглощение 0,40).

Реакция образования  $\text{Pd}(\text{HDz})_2$  идет сравнительно медленно. Полное извлечение металла из водного раствора при 50%-ном избытке дитизона по отношению к палладию происходит только при экстрагировании в течение 4 мин. Скорость экстракции изменяется с увеличением концентрации дитизона. При экстрагировании палладия смесь рекомендуется встряхивать.

В отличие от других систем с дитизоном в случае палладия разница между окраской комплекса и окраской свободного дитизона относительно невелика. Поэтому при определении палладия следует применять одноцветный метод. Применение двухцветного метода и метода экстракционного титрования исключается.

В кислой среде, где образуется первичный дитизонат палладия, с дитизоном реагируют и другие благородные металлы [золото, платина(II), ртуть, серебро] и медь. Удобным методом отделения следов палладия перед его фотометрическим определением является осаждение диметилглиоксимом [11] из забуференной ацетатом среды при pH 6,5 с никелем в качестве носителя.

Из других металлов в условиях осаждения никеля и палладия осадок с диметилглиоксимом дают лишь медь(II) и золото(III), а платина(IV) — только при нагревании. Медь маскируют комплексом III, золото удаляют

после восстановления щавелевой кислотой до элементного состояния. Щавелевая кислота — сравнительно слабый восстановитель и на палладий не действует.

Осажденный и отделенный диметилглиоксимат палладия довольно трудно растворяется даже в 6 н. соляной кислоте. Однако при встряхивании взвеси этого комплекса в 2 н. соляной кислоте с раствором дитизона в четыреххлористом углероде образуется первичный дитизонат палладия. Скорость образования его близка к скорости осаждения дитизоном палладия из раствора в 2 н. соляной кислоте.

### Реагенты и растворы

1. Дитизон, ~ 0,01 %-ный раствор в четыреххлористом углероде. О способе приготовления см. стр. 362.
2. Стандартный раствор палладия, содержащий 1 мг/мл Pd. О способе приготовления см. стр. 301.
3. Диметилглиоксим, 1 %-ный раствор в этиловом спирте.
4. Соль никеля, раствор, содержащий ~ 1 мг/мл Ni. Растворяют 0,67 г сульфата никеля-аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды.
5. Комплексон III, 0,1 М раствор.

### Методика определения

**Выделение палладия.** В нагретый до 80° анализируемый раствор в разбавленной соляной кислоте (например, 0,1 н.), объемом не более 100 мл и содержащий не более 80 мкг палладия, загружают измельченную бумагу и добавляют 1 мл 5 %-ного раствора щавелевой кислоты. Раствор выдерживают при 80° в течение 1 час. По охлаждении отфильтровывают осадок элементного золота и хлорида серебра вместе с бумагой. К фильтрату добавляют последовательно: 2 мг никеля в виде раствора его соли, 2 мл 20 %-ного раствора тартрата калия-натрия (для связывания ионов легко гидролизующихся металлов, например железа, алюминия, титана), затем 2 г ацетата натрия, 1 мл раствора комплексона III и 2 мл раствора диметилглиоксима (рН раствора должно быть приблизительно 6,5). Через 30 мин отфильтровывают и промывают водой осадок диметилглиоксиматов никеля и палладия. Осадок смывают с фильтра водой в химический стакан, добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и упаривают до объема 3—10 мл в соответствии с количеством палладия в растворе.

**Определение палладия.** Встряхивают полученный раствор [со взвесью  $\text{Pd}(\text{HDM})_2$ ] в течение 5 мин с 10 мл 0,01 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде (1 мл раствора соответствует 21 мкг палладия). Экстракт промывают двумя порциями 2 н. соляной кислоты. Свободный дитизон удаляют из экстракта промыванием разбавленным раствором аммиака (1 : 50). Переносят экстракт в колбу емкостью, соответствующей содержанию палладия, разбавляют до метки растворителем, перемешивают и измеряют поглощение окрашенного раствора при 450 нм (оранжевый фильтр); в качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод.

### Другие методы определения палладия

Большую группу органических реагентов, используемых для фотокolorиметрического определения палладия, составляют реагенты, содержащие серу в качестве атома-лиганда. К ним относятся тиомочевина [29, 30], тиоксин (8-меркаптохинолин) [31, 32], 2-меркаптохинолин [33], тиогликолевая кислота [34], тионалид [35], тиомалеиновая кислота [36], тиокоричная кислота [37]. Из числа серусодержащих реагентов на палладий применяют



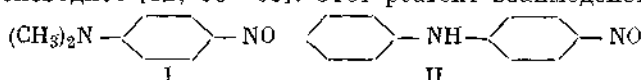
дитиооксамидные соединения [38, 41], висмутиол I [42], висмутиол II [43] и другие соединения тиазолового ряда [44—46].

По чувствительности (молярный коэффициент погашения около  $2,0 \cdot 10^4$ ) и селективности метода определения следует выделить предложенный Ченгом и Гойдишем [47] реагент 4,4'-бис-(диметиламино)тиобензофенон (тиокетон Михлера). К высокоселективным реагентам относится также 5-амино-2-бензимидазолтиол [48]; молярный коэффициент погашения его комплекса с палладием равен  $5,5 \cdot 10^4$ . Известный реагент на серебро — *n*-диметиламинобензилденпропандин [49] является основой довольно чувствительного метода определения палладия ( $\varepsilon = 4,0 \cdot 10^4$ ).

Другие фотометрические методы определения палладия в присутствии тиоловых соединений описаны в работах [50—58].

Высокой селективностью отличаются экстракционно-фотометрические методы определения палладия с использованием реагентов ряда оксимов: диметилглиоксима [59],  $\alpha$ -фурилдиоксима [60, 61], ниоксима и  $\alpha$ -бензилдиоксима [62],  $\alpha$ -пиридилкетоксима [63], 2-пиридилальдоксима [64], *o*-оксиацетофеноноксима [65]. Однако эти методы менее чувствительны, чем описанные выше. Максимумы поглощения соответствующих комплексов лежат в ультрафиолетовой части спектра.

К чувствительным методам определения палладия относятся методы с применением нитрозосоединений. Особенно ценным реагентом является предложенный Оверхользером и Йоз *n*-нитрозодиметиланилин (I), а также его диэтилпроизводное [12, 66—69]. Этот реагент взаимодействует с палла-



дием при pH 2—2,5, образуя даже на холоду красный комплекс с молярным коэффициентом погашения  $8,6 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 535$  нм. Соответствующий комплекс платины образуется только при нагревании раствора. В качестве реагента на палладий предложен также *n*-нитрозодифениламин (II) [66, 68]. Менее чувствительные реагенты этой группы — 2-нитрозонафтол-1 [70], нитрозо-R-соль [71, 72], нитрозоацетанилид [73].

Значительной чувствительностью отличаются методы, основанные на применении азокрасителей: 1-(2-пиридилазо)нафтола-2 [74], 4-(2-пиридилазо)резорцина [75, 75a], 4-(2-тиазолилазо)нафтола-1 [76], торона [77], метилового красного [78], арсеназо III [78a], палладиазо [78b].

Из трифенилметановых красителей в качестве реагентов для определения палладия рекомендуются ксиленоловый оранжевый [79], хромазурол S (альберов) [80] и алюминин [81].

Методы определения палладия с комплексоном III [82] и нитрилотриуксусной кислотой [83] малочувствительны.

Из органических реагентов нашли также применение теноилтрифтор-ацетон [84, 85], 8-аминохиолин [86], пиридин-2-альдегидо-2-пиридилгидразон [87], пиридин-2-альдегидо-2-хиолилгидразон [88] и фенилацетанилид [89].

Кроме описанного выше метода с применением иодида, разработано еще несколько других методов, в которых используют неорганические реагенты.

Соединения олова(II) дают цветные реакции с палладием(II). Механизм этих реакций еще недостаточно изучен. Наиболее интересное окрашивание получается в фосфорнокислой среде [90]. Менее чувствительны реакции в присутствии соляной [91] и бромистоводородной [92] кислот. Хаттак и Мэджи [93] экстрагировали желтый хлоридный комплекс палладия-олова бензолом в присутствии три-*n*-октиламина.

Роданидный комплекс палладия поглощает в близкой ультрафиолетовой области [94]; его можно экстрагировать хлороформом в виде ионной пары с ионами тетрафениларсония [95]. В малочувствительном методе, основанном на бромидном комплексе палладия [96], фотометрические измерения проводят при 505 нм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fraser J. G., Beamish F. E., McBryde W. A., Anal. Chem., 26, 495 (1954).
2. Bode H., Z. anal. Chem., 143, 182; 144, 185 (1955).
3. Coburn H. G., Beamish F. E., Lewis C. L., Anal. Chem., 28, 1297 (1956).
4. Pyle J. T., Jacobs W. D., anal. Chem., 36, 1796 (1964).
5. Duke J. F., Stawpert W., Analyst, 85, 671 (1960).
6. Forsythe J. H., Magee R. J., Wilson C. L., Talanta, 3, 324, 330 (1960).
7. Egli R. A., Z. anal. Chem., 194, 401 (1963).
8. Голуб А. М., Померанец Г. В., Укр. хим. ж., 31, 104 (1965).
9. Khopkar S. M., Anal. Chem., 38, 360 (1966).
10. Ayres G. H., Berg E. W., Anal. Chem., 25, 980 (1953).
11. Marczenko Z., Krasiejko M., Chem. anal., 9, 291 (1964).
12. Marhenke E. R., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 28, 259 (1963).
13. MacNevin W. M., Crummett W. B., Anal. Chem., 25, 1628 (1953).
14. MacNevin W. M., Crummett W. B., Anal. Chim. Acta, 10, 323 (1954).
15. Fraser J. G., Beamish F. E., Anal. Chem., 26, 1474 (1954).
16. Faye G. H., Inman W. R., Anal. Chem., 33, 278 (1961).
17. Bandy L. M., Beamish F. E., Z. anal. Chem., 211, 178 (1965).
18. Plummer M. E., Lewis C. L., Beamish F. E., Anal. Chem., 31, 254, 1141 (1959).
19. Beamish F. E., McBryde W. A., Anal. Chim. Acta, 9, 349 (1953); 18, 551 (1958).
20. Beamish F. E., Talanta, 12, 743 (1965).
21. Францевич-Заблудовская Т. Ф., Калиманова Л. П., Шафран Г. Н., ЖАХ, 18, 1083 (1963).
22. Morrow J. J., Markham J. J., Anal. Chem., 36, 1159 (1964).
23. Sudo E., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem Sect., 77, 1446 (1956).
24. Крейнгер С. Е., Бутылкин Л. П., Стогова А. В., ЖАХ, 15, 467 (1960).
25. Senise P., Levi F., Anal. Chim. Acta, 30, 509 (1964).
26. Ziegler M., Pape G., Z. anal. Chem., 197, 354 (1963).
27. Marczenko Z., Limbach A., Praca nie opublikowana.
28. Young R. S., Analyst, 76, 49 (1951).
29. Ntelsch W., Mikrochim. Acta, 1954, 532.
30. Widtman V., Hutn. Listy, 19, 584 (1964).
31. Банковский Ю. А., Пешиньш А. Ф., ЖАХ, 13, 507 (1958).
32. Лыцкова Г. Г., Зав. лаб., 28, 543 (1962).
33. Xavier J., Z. anal. Chem., 163, 182 (1958).
34. Widtman V., Chem. Listy, 58, 211 (1964).
35. Бусев А. И., Наку А., ЖАХ, 18, 1479 (1963).
36. Wagner V. L., Yoe J. N., Talanta, 2, 223 (1959).
37. Бусев А. И., Виль Д. Х., ЖАХ, 20, 976 (1965).
38. Jacobs W. D., Anal. Chem., 32, 512 (1960); 33, 1279 (1961).
39. Pyle J. T., Jacobs W. D., Talanta, 9, 761 (1962).
40. Jacobs W. D., Wheeler C. M., Waggoner W. H., Talanta, 9, 243 (1962).
41. Goeminne A., Herman M., Eeckhaut Z., Anal. Chim. Acta, 28, 512 (1963).
42. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M., Anal. Chim. Acta, 19, 372 (1958).
43. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M., Anal. Chim. Acta, 19, 482 (1958).
44. Ryan D. E., Analyst, 76, 310 (1951).
45. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M., Anal. Chim. Acta, 20, 379 (1959).
46. Arita T., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 29, 500 (1963).
47. Cheng K. L., Goydick B. L., Microchem. J., 10, 158 (1966).
48. Sen Gupta J. G., Talanta, 8, 729 (1961).
49. Ayres G. H., Narang B. D., Anal. Chim. Acta, 24, 241 (1961).
50. Ayres G. H., Janota H. F., Anal. Chem., 31, 1985 (1959).
51. Janota H. F., Ayres G. H., Anal. Chem., 36, 138 (1964).
52. Srivastava S. C., Good M. L., Anal. Chim. Acta, 32, 309 (1965).
53. Sogani N. C., Bhattacharyya S. C., Anal. Chem., 29, 397 (1957).
54. Dutt N. K., Sarma K. P., J. Indian Chem. Soc., 39, 20 (1962).
55. Kralousky J., Jenik J., Mikrochim. Acta, 1966, 34.
56. Бусев А. И., Виль Д. Х., ЖАХ, 20, 1208 (1965).
57. Бусев А. И., Наку А., ЖАХ, 18, 500, 1233 (1963).
58. Ломакина Л. Н., Алимарин И. П., Вестн. МГУ, 1966, № 3, 109.
59. Ayres G. H., Martin J. B., Anal. Chim. Acta, 35, 181 (1966).
60. Menis O., Rains T. C., Anal. Chem., 27, 1932 (1955).
61. Пешкова В. М., Шленская В. И., Соколов С. С., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 11, 328 (1960).
62. Пшеницян Н. К., Иоанина О. М., Зав. лаб., 24, 1185 (1958).
63. Sen B., Anal. Chem., 31, 881 (1959).
64. Pflaum R. T., Wehking M. W., Jensen R. E., Talanta, 11, 1193 (1964).
65. Poddar S. N., Anal. Chim. Acta, 28, 586 (1963).

66. Overholser L. G., Yoe J. H., J. Am. Chem. Soc., 63, 3225 (1941).
67. Yoe J. H., Kirkland J. J., Anal. Chem., 26, 1335 (1954).
68. Пржевальский Е. С., Шленская В. И., Разина Н. С., Вестн. МГУ, 1957, № 1, 111.
69. Johnson R. W., Analyst, 86, 185 (1961).
70. Cheng K. L., Anal. Chem., 26, 1894 (1954).
71. Shamir J., Schwartz A., Talanta, 8, 330 (1961).
72. Nath S., Agarwal R. P., Chim. analyt., 47, 257 (1965).
73. Buscarons F., Julve E., Chim. analyt., 46, 72 (1964).
74. Бусе А. И., Куселева Л. В., Вестн. МГУ, Химия, 1958, № 4, 179.
75. Бусе А. И., Иванов В. М., ЖАХ, 19, 232 (1964); 22, 763 (1967).
- 75a. Flaschka H., Hicks J., Microchem. J., 11, 517 (1966).
76. Kawase A., Japan Analyst, 12, 714 (1963).
77. Sangal S. P., Dey A. K., Microchem. J., 7, 257 (1963).
78. Пона Г., Незою Д., Байдаеску Г., ЖАХ, 14, 322 (1959).
- 78a. Sen Gupta J. G., Anal. Chem., 39, 18 (1967).
- 78b. Perez-Bustamante J. A., Burriel-Marti F., Anal. Chim. Acta, 37, 49, 62 (1967).
79. Otomo M., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 889 (1963).
80. Sangal S. P., Dey A. K., Mikrochim. Acta, 1963, 993.
81. Munshi K. N., Dey A. K., Talanta, 11, 1265 (1964).
82. MacNevin W. M., Kriege O. H., Anal. Chem., 26, 1768 (1954).
83. Desideri P. G., Pantani F., Talanta, 8, 235 (1961).
84. De A. K., Rahaman M. S., Analyst, 89, 795 (1964).
85. Rangnekar K. V., Khopkar S. M., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1696 (1965).
86. Gustin V. K., Sweet T. R., Anal. Chem., 35, 44 (1963).
87. Bell C. F., Rose D. R., Talanta, 12, 696 (1965).
88. Heit M. L., Ryan D. E., Anal. Chim. Acta, 34, 407 (1966).
89. Ziegler M., Buchholz W., Z. anal. Chem., 210, 344 (1965).
90. Ayres G. H., Alsop J. H., Anal. Chem., 31, 1135 (1959).
91. Пулиненко А. Т., Середя Н. П., Укр. хим. ж., 27, 524 (1961).
92. Pantani F., Piccardi G., Anal. Chim. Acta, 22, 231 (1960).
93. Khattak M. A., Magee R. J., Anal. Chim. Acta, 35, 17 (1966).
94. Шленская В. И., Хвостова В. П., Пешкова В. М., ЖАХ, 17, 598 (1962).
95. Magee R. J., Khattak M. A., Microchem. J., 8, 285 (1964).
96. Ayres G. H., Tuffly B. L., Anal. Chem., 24, 949 (1952).

## ПЛАТИНА

Платина (Pt, ат. вес 195,09) находится в соединениях в двух- и четырехвалентном состоянии. Устойчивы соединения платины(IV). Гидроокись  $Pt(OH)_4$  растворяется в избытке раствора едкого натра. В растворах платина(IV) находится в виде комплексов, например хлоридного (после растворения металла в царской водке), иодидного, цианидного, нитритного. Платина(II) и (IV) восстанавливается до металла труднее золота(III). В качестве восстановителей применяют цинк или алюминий в кислых растворах и формальдегид в щелочной среде. Из металлов платиновой группы ближе всех по свойствам к платине палладий, свойства же осмия и рутения уже заметно отличаются.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os)

#### Пробирный анализ и купелирование

Эти методы используются для выделения небольших количеств благородных металлов (платиновые металлы, золото, серебро) из руд и концентратов [1—9]. Тщательно измельченный анализируемый материал сплавляют со смесью, состоящей из окиси металла-коллектора, флюса (сода, бура, кремнезем) и органического вещества-восстановителя (мука, графит). Классическим металлом-коллектором, применяемым с давних пор при купелировании, является свинец в виде глета  $PbO$ . При плавлении в результате восстановления образуются мелкие капельки свинца. Благородные металлы, особенно платина, палладий, золото и серебро, легко растворяются в свинце,

который выпадает на дно тигля и образует отдельную жидкую фазу. Полученный металлический сплав отделяют механически от более легкого шлака, помещают в пористую чашечку (капель) из костяной муки, магнезита или какого-либо другого огнеупорного материала. При нагревании свинец окисляется, а жидкая окись свинца впитывается пористыми стенками капли (этот процесс называется купелированием), и в результате в чашечке остается шарик сплава, состоящего только из благородных металлов.

В качестве металла-коллектора применяют также серебро [2, 3]. В случае иридия, родия, рутения и осмия хорошие результаты получают при использовании в качестве коллектора железа, никеля, меди, олова или их сплавов [10—12]. При выделении благородных металлов с этими металлами-коллекторами сплав растворяют в кислотах и отделяют благородные металлы химическими методами.

Тертипис и Бимшиш [13] провели сравнительное выделение и определение следовых количеств Pt, Pd, Rh и Ir из руд и концентратов классическим методом пробирного анализа и купелирования со свинцом, методом пробирного анализа с медноникелевожелезным сплавом в качестве коллектора и методом мокрого анализа, при котором после разложения образца кислотами (HCl, HNO<sub>3</sub>) благородные металлы отделяли от других металлов на ионитах. Платину и палладий удалось выделить практически полностью всеми тремя методами. Для иридия и родия получены заниженные результаты по методу пробирного анализа, особенно с применением свинца.

### Осаждение

Неблагородные металлы, например цинк, магний, железо, а также медь, выделяют из слабо кислых растворов платину, палладий, родий, иридий и золото в элементном состоянии (цементация).

Платину, а также палладий, золото и родий можно выделять из раствора при помощи восстановителей: муравьиной кислоты, гидразина, хлорида олова, каломели. В качестве носителя при выделении следов их количеств пригоден теллур или селен [4, 6].

Нагреванием кислого раствора с порошкообразным теллуrom можно выделить платину и палладий, тогда как родий и иридий количественно остаются в растворе [14].

Платиновые металлы выделяют из кислого раствора в виде сульфидов; носителем служит медь [15, 16].

Из смеси платиновых металлов можно предварительно отделить рутений и осмий путем отгонки в виде их летучих четырехокисей. Затем соосаждением гидроокисей Pd, Rh и Ir с носителем-железом при pH 8 отделяют эти металлы от платины [14, 17].

После отделения летучих OsO<sub>4</sub> и RuO<sub>4</sub> остальные платиновые металлы переводят в растворимые нитритные комплексы. Подщелачивание раствора позволяет отделить ряд металлов в виде труднорастворимых гидроокисей [18].

От благородных металлов платину отделяют в виде труднорастворимого хлороплатината аммония [17].

### Ионный обмен

Платиновые металлы (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) образуют прочные анионные хлоридные комплексы, благодаря чему их можно отделить от многих неблагородных металлов на ионитах (как анионитах, так и катионитах) [4, 10, 11, 13, 19—22].

Блазиус и Рексин [23] разделяли Pt, Pd, Rh и Ir на анионитах и катионитах, используя различия в прочности их хлоридных, нитритных и гидроокисных комплексов.

## Экстракция

До сих пор не предложено хороших экстракционных методов, общих для большинства платиновых металлов [24].

Платину, палладий, а также золото можно выделить при помощи экстракции дитизоном [25]. Эти же металлы отделяют, экстрагируя хлороформом их комплексы с дибензилдитиокарбаматом [26]. Для экстракционного выделения и разделения платиновых металлов используют и другие органические реагенты: 8-оксихинолин [27], пирокатехин [28], теноилтрифторацетон [29].

Из неорганических комплексов для разделения платиновых металлов экстракционным методом находят применение роданидные [30—32], бромидные [32a] и подидные комплексы [33].

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Фотометрические методы определения платины рассмотрены в обзорной статье Бимиша и Мак-Брайда [34, 35]. Методы определения платины не отличаются высокой селективностью. Часто используют не очень чувствительный метод с применением хлорида олова. Из высокочувствительных методов заслуживает внимания прежде всего метод с применением дитизона и метод с применением *n*-нитрозодиметиланилина.

### Метод с применением хлорида олова

При внесении хлорида олова в раствор платины(IV) в среде разбавленной соляной кислоты появляется желто-оранжевая окраска, на чем и основывается фотометрический метод определения платины [36—41]. Как показали исследования Мейера и Айреса [42], в системе образуется несколько смешанных комплексов платины и олова с соотношением Pt : Sn от 1 : 3 до 1 : 5.

Максимум поглощения комплекса находится при 403 м.м. Молярный коэффициент погашения равен  $1,3 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,067).

Оптимальная (с точки зрения скорости образования комплекса и его устойчивости) концентрация соляной кислоты в окрашенном растворе лежит в пределах 0,8—1,5 н. Концентрация хлорида олова не оказывает большого влияния на развитие окраски.

Окрашенный комплекс можно экстрагировать сложными и простыми эфирами; особенно рекомендуют амилацетат. Растворы в амилацетате устойчивы во времени, если растворитель содержит резорцин. Значение коэффициента  $\epsilon$  в амилацетате близко к значению его в водном растворе. Благодаря высокому коэффициенту распределения металлы легко переходят из большого объема водной фазы в значительно меньший объем органического растворителя.

Палладий реагирует с хлоридом олова подобно платине. Если, однако, анализируемый раствор, содержащий палладий и платину, сначала сделать щелочным, добавляя аммиак, а затем подкислить соляной кислотой до концентрации 1 н. по HCl и добавить хлорид олова, то из образовавшихся комплексов экстрагируется только комплекс платины. Рутений, родий и иридий дают с хлоридом олова окрашенные комплексы, но эта окраска значительно менее интенсивна.

Используя различия в положении максимумов поглощения, при помощи хлорида олова можно определять одновременно платину и палладий [43], а также платину и родий [44].

Хаттак и Мэджи [45] значительно повысили чувствительность метода, экстрагируя комплекс платины с хлоридом олова хлороформом или бензо-

лом в присутствии три-*n*-октиламина или других аминов с длинной цепочкой и большим молекулярным весом.

Фотометрическим методом с применением хлорида олова определяют платину в катализаторах [46, 47], железоникелевых сплавах [10], плутонии [48], катодном пламе, образующемся при производстве перекиси водорода [49].

#### Реагенты и растворы

1. Хлорид олова, 25%-ный раствор в соляной кислоте (1 : 3). Раствор хранят под слоем ксилола для предотвращения окисления кислородом воздуха; в таком виде раствор сохраняется дольше.

2. Стандартный раствор платины(IV), содержащий 1 мг/мл Pt. Растворяют 0,1000 г платины соответствующей чистоты в 4 мл парской водки (3 мл конц. HCl + 1 мл конц. HNO<sub>3</sub>) и выпаривают раствор почти досуха. Добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, 0,1 г хлорида натрия и снова выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 20 мл соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют раствор водой в мерной колбе до 100 мл. Рабочие растворы получают, соответственно разбавляя основной раствор разбавленной соляной кислотой (~ 0,2 н.).

3. Хлорид аммония, 25%-ный раствор.

4. Амилацетат, содержащий 1% резорцина.

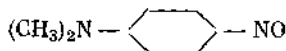
#### Методика определения

К анализируемому раствору в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему не более 700 мкг платины, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, 10 мл раствора хлорида олова и доливают водой до метки. Перемешивают окрашенный раствор и измеряют поглощение при 403 нм (фиолетовый фильтр), в качестве раствора сравнения используют воду.

В видоизмененном методе с применением экстракции к подкисленному, как описано выше, анализируемому раствору добавляют 10 мл раствора хлорида аммония, затем хлорид олова и воду приблизительно до объема 40 мл. Экстрагируют раствор двумя порциями амилацетата. Объединенные экстракты переносят в мерную колбу соответствующей емкости, доливают растворителем до метки и фотометрируют окрашенный раствор при 400 нм; в качестве раствора сравнения используют амилацетат.

#### Другие методы определения платины

Чувствительный, но недостаточно селективный метод определения платины основан на использовании *n*-нитрозодиметил- или *n*-нитрозодиэтиламина [50, 51].



При нагревании раствора платины(IV), имеющего pH 2—3, с избытком реагента медленно образуется оранжево-красный комплекс ( $\epsilon = 6,2 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 550$  нм). Палладий взаимодействует с реагентом быстро уже на холоду, поэтому перед определением платины его следует отделить. Можно также определять платину по разнице в интенсивности окраски перед нагреванием и после нагревания раствора. Другие платиновые металлы следует предварительно отделить.

Дитизон взаимодействует с платиной(II) в кислой среде (1—4 н. соляная кислота или 1—10 н. серная кислота) в присутствии олова(II), причем образуется коричневато-желтый дитизонат Pt(HDz)<sub>2</sub>, растворимый в хлороформе, четыреххлористом углеводе или бензоле [25, 52—54]. Молярный коэффициент

погашения комплекса равен  $3,2 \cdot 10^4$  при длине волны 490 нм. Максимум поглощения при 710 нм имеет такую же величину. В условиях определения платины могут образоваться окрашенные дитизонаты палладия, золота и ртути. Золото можно отделить от платины путем восстановления сернистым газом. Серебро в присутствии соляной кислоты не вступает в реакцию с дитизоном.

Кроме дитизона, для определения платины нашел применение ряд других серусодержащих органических реагентов. Айрес и сотр. [55, 56] предложили 2,3-хиноксалиндитиол. В водно-диметилформамидном растворе и в присутствии хлорида олова как восстановителя получается синее окрашивание (при  $\lambda = 624$  нм коэффициент  $\epsilon = 2,75 \cdot 10^4$ ). Для определения платины предложены и другие серусодержащие реагенты: 1,4-дифенилтиосемикарбазид [57], N,N'-бис-(3-диметиламинопропилдитиооксамид) [58], дибензилдитиооксамид [59], n-диметиламинобензилиденроданин — известный реагент на серебро [60].

В других фотометрических методах определения платины с применением органических реагентов используются антралиловая кислота [61], o-фенилендиамин [62], 3,4-диаминобензойная кислота [63].

В разбавленных солянокислых растворах платина(IV) образует с иодидными ионами розовый комплекс. Основанный на этом метод определения платины по чувствительности подобен методу с применением хлорида олова [35]. Анализируемый раствор не должен содержать окислителей, выделяющих иод, и восстановителей, которые могли бы восстановить платину(IV). Реакция протекает медленно. Нагревание раствора до температуры 60° и добавление микрограммовых количеств меди как катализатора значительно ускоряет реакцию. Максимальная окраска в этих условиях развивается уже через 15 мин. В присутствии катализатора, но без нагревания максимальная окраска появляется только через 40 мин.

Следует также напомнить о методах, при которых используют окрашенные комплексы платины с бромидными ионами [64, 65].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Beamish F. E., McBryde W. A., Anal. Chem., 25, 1613 (1953).
2. Barefoot R. P., Beamish F. E., Anal. Chim. Acta, 9, 49 (1953).
3. Hoffman I., Westland A. D., Lewis C. L., Beamish F. E., Anal. Chem., 28, 1174 (1956).
4. Beamish F. E., Talanta, 5, 1 (1960); 14, 991 (1967).
5. Agrawal K. C., Beamish F. E., Talanta, 11, 1449 (1964).
6. Beyermann K., Z. anal. Chem., 200, 183 (1964).
7. Hoffman I., Beamish F. E., Anal. Chem., 28, 1188 (1956).
8. Plummer M. E., Lewis C. L., Beamish F. E., Anal. Chem., 31, 254 (1959).
9. Plummer M. E., Beamish F. E., Anal. Chem., 31, 1141 (1959).
10. Coburn H. G., Beamish F. E., Lewis C. L., Anal. Chem., 28, 1297 (1956).
11. Banbury L. M., Beamish F. E., Z. anal. Chem., 211, 178 (1965).
12. Faye G. H., Inman W. R., Anal. Chem., 33, 278 (1961).
13. Tertipis G. G., Beamish F. E., Talanta, 10, 1139 (1963).
14. Westland A. D., Beamish F. E., Mikrochim. Acta, 1957, 625.
15. Пушеницын Н. К., Прокофьева И. В., ЖНХ, 4, 996 (1958).
16. Ujihara Y., Hirano S., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 66 (1964).
17. Gilchrist R., Anal. Chem., 25, 1617 (1953).
18. Payne S. T., Analyst, 85, 698 (1960).
19. MacNevin W. M., Crummett W. B., Anal. Chem., 25, 1628 (1953).
20. Blasius E., Wachtel U., Z. anal. Chem., 142, 341 (1954).
21. Пушеницын Н. К., Гладышевская К. А., Ряхова Л. М., ЖНХ, 2, 1057 (1957).
22. Zachariassen H., Beamish F. E., Talanta, 4, 44 (1960).
23. Blasius E., Rezin D., Z. anal. Chem., 179, 105 (1961).
24. McBryde W. A., Analyst, 80, 503 (1955).
25. Young R. S., Analyst, 76, 49 (1951).
26. Pyle J. T., Jacobs W. D., Anal. Chem., 36, 1796 (1964).
27. Jasim F., Magee R. J., Wilson C. L., Rec. Trav. Chim., 79, 541 (1960).
28. Jasim F., Magee R. J., Wilson C. L., Mikrochim. Acta, 1962, 161.

29. De A. K., Rahaman M. S., *Analyst*, **89**, 795 (1964).
30. Forsythe J. H., Magee R. J., Wilson C. L., *Talanta*, **3**, 330 (1960).
31. Berg E. W., Lau E. Y., *Anal. Chim. Acta*, **27**, 248 (1962).
32. Senise P., Pitombo L. R., *Talanta*, **11**, 1185 (1964).
- 32a. Berg E. W., Sanders J. R., *Anal. Chim. Acta*, **38**, 377 (1967).
33. Faye G. H., Inman W. R., *Anal. Chem.*, **35**, 985 (1963).
34. Beamish F. E., McBryde W. A., *Anal. Chim. Acta*, **9**, 349 (1953); **18**, 551 (1958).
35. Beamish F. E., *Talanta*, **12**, 743 (1965).
36. Ayres G. H., Meyer A. S., *Anal. Chem.*, **23**, 299 (1951).
37. Ayres G. H., *Anal. Chem.*, **25**, 1622 (1953).
38. Milner O. I., Shipman G. F., *Anal. Chem.*, **27**, 1476 (1955).
39. Berman S. S., Goodhue E. C., *Canad. J. Chem.*, **37**, 370 (1959).
40. Khopkar S. M., *Anal. Chem.*, **38**, 360 (1966).
41. Egli R. A., *Z. anal. Chem.*, **194**, 401 (1963).
42. Meyer A. S., Ayres G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2671 (1955).
43. Пулипенко А. Т., Себеда Н. П., *Укр. хим. ж.*, **27**, 524 (1961).
44. Ayres G. H., Tuffly B. L., Forrester J. S., *Anal. Chem.*, **27**, 1742 (1955).
45. Khattak M. A., Magee R. J., *Talanta*, **12**, 733 (1965).
46. Wagner E., *Z. anal. Chem.*, **147**, 18 (1955).
47. Maziekien I., Ermanis L., Walsh T. J., *Anal. Chem.*, **32**, 645 (1960).
48. Smith M. E., *Anal. Chem.*, **30**, 912 (1958).
49. Struszyński M., Chwastowska J., *Chem. anal.*, **3**, 949 (1958).
50. Yoe J. H., Kirkland J. J., *Anal. Chem.*, **26**, 1335 (1954).
- 50a. Kirkland J. J., Yoe J. H., *Anal. Chem.*, **26**, 1340 (1954).
51. Conrad A. L., Evans J. K., *Anal. Chem.*, **32**, 46 (1960).
52. Горюшина В. Г., Гайлаус Е. Я., *Зав. лаб.*, **20**, 161 (1954).
53. Kemula W., Brachaczek W., Hulanicki A., *Chem. anal.*, **3**, 913 (1958).
54. Kawahata M., Mochizuki H., Misaki T., *Japan Analyst*, **11**, 1020 (1962).
- ✓ 55. Ayres G. H., McCrory R. W., *Anal. Chem.*, **36**, 133 (1964).
- ✓ 56. Janota H. F., Ayres G. H., *Anal. Chim.*, **36**, 138 (1964).
- ✓ 57. Толубара А. И., Усатенко Ю. И., *Укр. хим. ж.*, **31**, 1097 (1965).
58. Jacobs W. D., *Anal. Chem.*, **33**, 1279 (1961).
59. Pyle J. T., Jacobs W. D., *Talanta*, **9**, 761 (1962).
60. Piercy F. E., Ryan D. E., *Canad. J. Chem.*, **41**, 667 (1963).
61. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., *Z. anal. Chem.*, **177** 265 (1960).
62. Sen Gupta J. G., *Anal. Chim. Acta*, **23**, 462 (1960).
63. Johnson L. D., Ayres G. H., *Anal. Chem.*, **38**, 1218 (1966).
64. Pantani F., Piccardi G., *Anal. Chim. Acta*, **22**, 231 (1960).
65. Гинзбург С. И., Сальская Л. Г., *ЖАХ*, **17**, 492 (1962).

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ЛАНТАНИДЫ И ИТРИЙ)

Группа лантанидов объединяет 15 элементов (с атомными номерами от 57 до 71), имеющих очень близкие химические свойства. Понятие «редкоземельные элементы» (РЗЭ) включает лантаниды, иттрий и скандий. Последний, сильно отличающийся от остальных РЗЭ, рассмотрен отдельно (стр. 366). РЗЭ разделяются на две группы, несколько различающиеся между собой. Группа церия включает Ce, La, Pr, Nd, Pm, Sm и Eu. В группу иттрия входят Y, Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu.

Все РЗЭ в соединениях находятся обычно в трехвалентном состоянии, в котором их выделяют и определяют в виде так называемой суммы РЗЭ. Самарий, европий и иттербий могут быть также двухвалентными, но в этом валентном состоянии они неустойчивы. Церий, празеодим и тербий встречаются в четырехвалентном состоянии. Достаточная устойчивость Ce(IV) позволяет отделять его от других РЗЭ и делает возможным его фотометрическое определение в их присутствии. Церий рассматривается в специальном разделе (стр. 458).

Гидроокиси РЗЭ  $M(OH)_3$  осаждаются из азотнокислых растворов с pH 6,3—7,8; амфотерные свойства у них отсутствуют. Подобно торию, РЗЭ образуют труднорастворимые в кислых растворах фториды и оксалаты и растворимые комплексонаты, тартраты и цитраты.



## ОТДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

## Осаждение

РЗЭ можно отделять осаждением в виде оксалатов, фторидов или гидроксидов. При осаждении РЗЭ в виде оксалатов [1—3] из слабо кислых растворов (рН 1—4) в качестве носителя используют кальций (ионный радиус которого близок к ионным радиусам РЗЭ). Вместе с РЗЭ осаждается торий. В присутствии соответствующего количества комплексона III (рН 3,2) осаждаются только РЗЭ, а торий остается в растворе [1].

В виде фторидов РЗЭ осаждаются из более кислых растворов, чем при осаждении оксалатов [4—6]. В этом случае торий также осаждается. В качестве носителя наиболее подходящим является кальций. Оксалатный метод, как и фторидный, позволяет достаточно хорошо отделять РЗЭ от Fe, Al, Ti, Zr, U(VI), Nb, Ta и многих других металлов. Осадок оксалата кальция частично захватывает марганец.

Осаждение РЗЭ в виде фторидов в присутствии щелочных металлов оказывается неполным [5]. Осадок фторидов в отличие от оксалатов плохо фильтруется.

## Экстракция

Отделение РЗЭ цериевой группы от РЗЭ иттриевой группы возможно путем экстракции с применением роданидов [7, 8], купферона [9] и ди-(*n*-бутил)фосфорной кислоты [10].

РЗЭ цериевой группы разделяют экстракцией с помощью диизоамилового эфира метилфосфоновой кислоты [11].

РЗЭ можно отделить от других элементов экстракцией трибутилфосфатом [12, 12а] или смесью теноилтрифторацетона и окиси три-*n*-октилфосфина [13].

## Ионный обмен

Основной метод разделения РЗЭ — ионный обмен. Дыбчинский и Минчевский [14—16] предложили разделять РЗЭ с помощью сильно основного анионита амберлит IRA-400, используя небольшую разницу в устойчивости комплексонатов отдельных РЗЭ.

РЗЭ сорбируются анионитами из азотнокислых растворов и растворов алифатических спиртов. С применением соответствующих элюентов достигается разделение РЗЭ [17—22].

Коркиш и Арренцус [23] применяли 5 н. раствор азотной кислоты и концентрированную уксусную кислоту (1 : 9). Из этих растворов на анионите поглощаются РЗЭ, уран и торий; другие элементы переходят в элюат. Из среды 8 н.  $\text{HNO}_3$  на анионите задерживается торий, а РЗЭ переходят в элюат [12]. Банкс с сотр. [24] отделяли РЗЭ от урана, применяя адсорбцию его сульфатного комплекса на сильно основном анионите.

Для разделения на катионитах применяются комплексонаты РЗЭ. Из раствора с рН 2,1, содержащего комплексон III, на катионите дауэкс-50 сорбируются РЗЭ, а торий в виде устойчивого комплексоната переходит в элюат [1].

Комплексонат урана(VI) отличается неустойчивостью. Кравчик [25] определял следы РЗЭ в уране, пропуская кислый раствор через катионит амберлит IRC-50, содержащий карбоксильные группы. При этом уран поглощался катионитом, а РЗЭ в виде отрицательно заряженных комплексонатов переходили в элюат.

Топш и Янг [26] разделяли более легкие РЗЭ элюированием их с катионита раствором комплексона III или нитрилтриуксусной кислоты.

Некоторые авторы [27—29] предлагают разделять РЗЭ элюированием их с колонки, заполненной катионитом, раствором  $\alpha$ -оксизомасляной кис-

лоты. Для разделения РЗЭ используются также их цитратные [30] и роданидные [31] комплексы.

Сорбированную на колонке смесь металлов разделяют элюированием 1,0—1,75 н. соляной кислотой, которая вымывает Fe, Al, Ti, U, Ca, Mg и другие элементы, после чего вымывают РЗЭ 3 н. соляной кислотой [32, 33].

Рябчиков и Терентьева [34], а также Новицкая-Янковская и Радванова [35] опубликовали исчерпывающие обзоры методов отделения и разделения РЗЭ.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

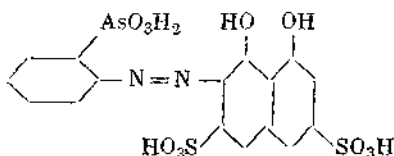
Приведенные ниже методы можно применять как для определения суммы РЗЭ, так и для определения отдельных элементов (включая и Ce(III)) и иттрия. При определении суммы РЗЭ получаемый результат представляют в виде одного из РЗЭ, например лантана, церия или иттрия, в зависимости от того, с применением какого РЗЭ построен калибровочный график.

Трехвалентные РЗЭ характеризуются очень слабыми хромоформными свойствами, и поэтому все чувствительные фотометрические методы их определения основаны на применении окрашенных реагентов. Важнейшими из них являются реагенты, содержащие азо- и арсоногруппы. Наиболее широко использовался арсеназо I, который в последнее время все чаще заменяется арсеназо III, обладающим большей чувствительностью (примерно в 2 раза) и лучшей избирательностью. Из других реагентов заслуживает внимания ксиленоловый оранжевый.

Бабко и сотр. [35а] провели сравнительное изучение 16 органических реагентов, дающих цветные реакции с иттербием в качестве представителя РЗЭ иттриевой группы. Лучшими оказались арсеназо III, ксиленоловый оранжевый, стильбазо, метилтимоловый синий и пирокатехиновый фиолетовый.

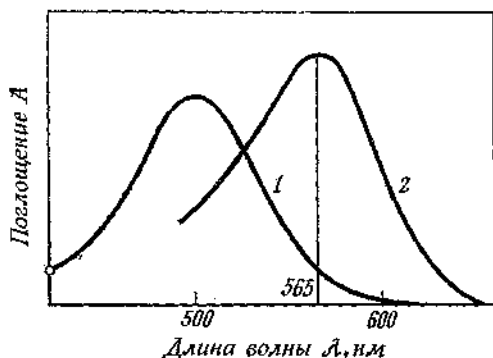
#### Метод с применением арсеназо I

Арсеназо I, содержащий азо- и арсоногруппы, реагирует в слабо кислых



и нейтральных растворах с трехзарядными ионами РЗЭ, образуя растворимые в воде комплексы розово-фиолетового цвета с отношением  $Me : R = 1 : 1$ . Растворы самого арсеназо I окрашены в красный цвет, не изменяющийся в интервале pH от 4 до 9. Обычно определение РЗЭ с применением арсеназо I проводят в растворах с pH 7—8. Использование буферного раствора на основе триэтаноламина позволяет поддерживать pH в указанных пределах [36—39].

На рис. 54 представлены кривые поглощения арсеназо I и его комплекса с лантаном в растворе с pH 8. Молярный коэффициент поглощения комплекса арсеназо I с лантаном составляет  $2,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,20) при 570 нм. Значения  $\epsilon$  для других лантанидов находятся в пределах  $2,5 \cdot 10^4$  —  $2,7 \cdot 10^4$ . При 570—580 нм — длина волны, при которой измеряют оптическую плотность растворов комплексов, — сам реагент также немного поглощает, поэтому при фотометрировании в качестве раствора сравнения применяют раствор холостого опыта.



Р и с. 54. Кривые поглощения растворов (pH 8).

1 — арсеназо I; 2 — комплекс арсеназо I с лантаном (измерения относительно раствора реагента).

В нейтральных и близких к ним растворах с арсеназо I реагируют многие элементы [в том числе Fe(III), Al, Ti, U, Cu, Zr, Th, Mo, Sn, Bi]. Для их отделения можно использовать различные методы, например электролиз на ртутном катоде, экстракцию и др. Однако наиболее надежно выделение определяемых РЗЭ осаждением в виде оксалатов или фторидов. Мешающее влияние кальция и магния устраняют проведением цветной реакции при pH 5. При этом значении pH чувствительность цветной реакции арсеназо I с РЗЭ снижается примерно в 2 раза [6, 41, 43]. Из анионов мешают фториды, фосфаты и оксалаты.

Кузнецов и Петрова [40] определяли сумму РЗЭ и тория при их взаимном присутствии путем измерения поглощения окрашенного раствора при двух разных температурах, используя неодинаковое изменение окраски комплексов арсеназо I с РЗЭ и с торием при изменении температуры.

Методом с применением арсеназо I определяют РЗЭ в уране [24], стали [42] и рудах [2].

### Реагенты и растворы

1. Арсеназо I, 0,05%-ный раствор. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды.

2. а) Стандартный раствор лантана, 1 мг/мл La. Растворяют 0,1170 г  $\text{La}_2\text{O}_3$  (предварительно прокаленной) в 5 мл горячей соляной кислоты (1 : 1) и раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл.

б) Стандартный раствор церия, 1 мг/мл Ce. Растворяют 0,1228 г  $\text{CeO}_2$  (предварительно прокаленной) в 5 мл горячей соляной кислоты (1 : 1), прибавляют ~ 0,1 г  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и бесцветный раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл. О приготовлении стандартного раствора церия из нитрата церия см. стр. 460.

в) Стандартный раствор иттрия, 1 мг/мл Y. Растворяют 0,1270 г  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (предварительно прокаленной) в 5 мл горячей соляной кислоты (1 : 1) и раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл.

Рабочие растворы лантана, церия и иттрия получают разбавлением водой исходных растворов (а, б и в).

3. Буферный раствор на основе триэтанолamina. Смешивают 200 мл 15%-ного раствора триэтанолamina, 160 мл 1 н.  $\text{HNO}_3$  и 40 мл воды и с помощью разбавленных растворов аммиака и азотной кислоты устанавливают pH  $7,2 \pm 0,1$ .

4. Щавелевая кислота, 8%-ный раствор.

5. Сульфосалициловая кислота, 3%-ный раствор.

### Методика определения

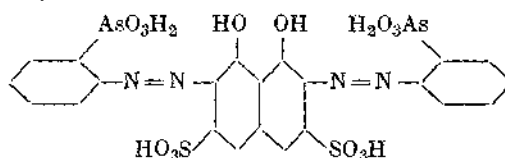
Отделение РЗЭ в виде оксалатов. К кислому анализируемому раствору объемом 50—150 мл прибавляют 5—20 мл (в зависимости от содержания других металлов в растворе) раствора щавелевой кислоты, устанавливают pH в пределах 2,0—2,5, нагревают смесь до 80° и при перемешивании по каплям добавляют раствор, содержащий 5 мг кальция в виде хлорида. Реакционную смесь нагревают (но не кипятят) в течение 1 час. Через 2 час (или на другой день) осадок отфильтровывают, тщательно промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты и водой, прокаливают до образования окислов и растворяют в небольшом количестве горячей 4 н.  $\text{HCl}$ .

Для отделения РЗЭ от кальция полученный раствор разбавляют водой до 10—15 мл, прибавляют 3 мг алюминия в виде раствора его хлорида и осаждают гидроксиды РЗЭ и алюминия аммиаком (pH ~ 9). Осадок растворяют в небольшом количестве горячей 2 н.  $\text{HCl}$ .

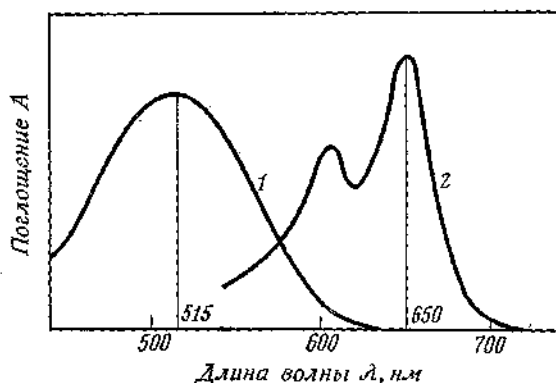
Определение РЗЭ. К полученному кислому раствору, содержащему не более 150 мкг РЗЭ, прибавляют 5 мл сульфосалициловой кислоты (для маскирования алюминия) и через 2 мин приливают 5 мл раствора арсеназо I. Затем добавляют 10 мл буферного раствора на основе триэтанол-аммина, разбавляют водой до 40 мл и при помощи раствора аммиака устанавливают  $\text{pH } 7,2 \pm 0,1$ . Окрашенный раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют поглощение при 580 нм (оранжевый светофильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

### Метод с применением арсеназо III

Лантаниды и иттрий в слабо кислом растворе дают цветную реакцию с арсеназо III, являющуюся основой высокочувствительного фотометрического определения суммы РЗЭ или любого из них в отдельности [44—49].



В слабо кислых растворах арсеназо III имеет красно-розовую окраску, его комплексы с РЗЭ — зеленую. Максимальная интенсивность окраски в слу-



Р и с. 55. Кривые поглощения растворов (рН 2,6).

1 — арсеназо III; 2 — комплекс арсеназо III с церием (измерения относительно раствора реагента).

чае церия(III) достигается при рН 2,3—2,7. Для других РЗЭ оптимальные значения рН несколько отличаются. Для установления необходимого рН добавляют формиатный буферный раствор.

На рис. 55 представлены кривые поглощения арсеназо III и его комплекса с церием(III). Цветная реакция арсеназо III с РЗЭ представляет интерес в том отношении, что в области максимума поглощения комплекса ( $\lambda = 650$  нм) сам реагент практически не поглощает. Молярный коэффициент погашения комплекса арсеназо III с церием составляет  $5,6 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,40). Молярные коэффициенты погашения комплексов других РЗЭ имеют близкие значения.

Хлориды, сульфаты и фосфаты не мешают определению РЗЭ этим методом. Небольшие количества ( $< 1$  мг в 50 мл раствора) титана, алюминия, кальция и железа [после его восстановления до Fe(II) аскорбиновой кислотой] также не мешают. Большие количества этих металлов, а также некоторые другие металлы (Th, Zr, U, Bi, Cu) необходимо предварительно отделить

От кальция, применяемого в качестве носителя при выделении РЗЭ в виде оксалатов или фторидов, РЗЭ отделяют осаждением аммиаком в виде гидроксидов; при этом в качестве носителя можно применять железо(III).

Горюшина и Саввин [46] применили арсеназо III для определения РЗЭ в рудах.

#### *Реагенты и растворы*

1. Арсеназо III, 0,05%-ный раствор. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды. Раствор устойчив.
2. Стандартные растворы лантана, церия(III) и иттрия, 1 мг/мл. О приготовлении см. стр. 314.
3. Аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор, свежеприготовленный.
4. Формиатный буферный раствор с pH 3,5. Растворяют в воде 60 мл муравьиной кислоты и 28 г едкого натра и разбавляют водой до 1 л.

#### *Методика определения*

К кислоте анализируемому раствору (pH ~ 1), содержащему до 80 мкг РЗЭ, приливают 2 мл раствора аскорбиновой кислоты. Через 2 мин вводят 1 мл формиатного буферного раствора, 4 мл раствора арсеназо III, разбавляют водой до ~ 40 мл, перемешивают и устанавливают pH  $2,6 \pm 0,1$  с помощью ~ 0,1 н. NaOH. Раствор в мерной колбе емкостью 50 мл разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при 650 нм (красный светофильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

#### *Другие методы определения редкоземельных элементов*

Кроме подробно рассмотренных арсеназо I и арсеназо III, для фотометрического определения РЗЭ применяются и другие реагенты, содержащие азо- и арсоногруппы, в том числе дикарбоксиарсеназо III [50], торон I [51, 52] и торон II [53].

Для определения РЗЭ предложены и другие азосоединения, а именно: 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [54, 55], 4-(2-пиридилазо)резорцин [56, 56a], стильбазо [57], 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота [58], хромотроп 2В [59, 60], солохром прочный красный [19] и диантипирилазо [61]. Иттрий дает цветную реакцию со стильбазо в растворах с pH 7, в то время как лантан с этим реагентом цветной реакции не дает [57].

Многие авторы рекомендуют для определения суммы или отдельных РЗЭ метод, основанный на применении в качестве реагента ксиленолового оранжевого [62—70].

Свобода и Хромы [67] определили лантан с помощью ксиленолового оранжевого в присутствии бромида цетилпиридия. Получаемый в этих условиях тройной комплекс лантана имеет молярный коэффициент поглощения  $9,2 \cdot 10^4$  при длине волны 625 нм.

Кроме ксиленолового оранжевого для определения РЗЭ применяют и другие трифенилметановые красители: метилтимоловый синий [71], пирокатехиновый фиолетовый [72] и алюминон [73—75].

В ацетатных буферных растворах ализарин S [76—78] образует с РЗЭ трудно растворимые в воде соединения красного цвета. В этом случае фотометрируют коллоидные растворы. РЗЭ с ализарином S в присутствии аминов образуют тройные комплексы [79—80]. Из других органических реагентов для определения РЗЭ и иттрия находят применение бромпириггалловый красный [81, 82], 8-оксихинолин [83], феррон (7-нод-8-оксихинолин-5-сульфокислота) [84], салицилфлуорон [85] и тимолфталексон [85a].

Трехзарядные ионы РЗЭ (в растворах в виде хлоридов, нитратов, перхлоратов) поглощают в видимой, близкой ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Полосы поглощения довольно узкие, а пики на кривых поглощения острые и в большинстве случаев не перекрываются между собой. Однако их поглощение очень мало и молярные коэффициенты поглощения составляют 1—10, что, по-видимому, исключает возможность определения малых концентраций РЗЭ. Спектрофотометрическое определение отдельных РЗЭ при совместном присутствии по собственному поглощению применяется в случае довольно концентрированных растворов (порядка нескольких миллиграммов в 1 мл) [86—94].

Повышение чувствительности спектрофотометрического определения отдельных РЗЭ достигается путем перевода их в этилендиаминтетраацетатные комплексы [95, 96].

В результате реакции РЗЭ с тайроном в щелочной среде чувствительность спектрофотометрического определения отдельных РЗЭ возрастает в 1,6—16 раз [97].

Мищенко и др. [98, 99] экстрагировали смесь РЗЭ раствором теноилтрифторацетона в бензоле или трибутилфосфатом. Молярные коэффициенты поглощения отдельных РЗЭ в получаемых экстрактах в 1,1—2,1 раза выше, чем молярные коэффициенты поглощения тех же РЗЭ в водных растворах (в виде хлоридов).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gordon L., Firsching F. H., Shaver K. J., Anal. Chem., 28, 1476 (1956).
2. Зайковский Ф. В., Бауманова В. С., ЖАХ, 14, 50 (1959).
- 2a. Зайковский Ф. В., Фуртова Е. В., Садова Г. Ф., ЖАХ, 17, 202 (1962).
3. Matsui M., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1114 (1966).
4. Kallmann S., Oberthrin H. K., Hibbitts J. O., Anal. Chem., 32, 1278 (1960).
5. Butler J. R., Hall R. A., Analyst, 85, 149 (1960).
6. Onishi H., Banks C. V., Talanta, 10, 399 (1963).
7. Yoshida H., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 205 (1962).
8. Fischer W., Bramekamp K. J., Klinge M., Pohlmann H. P., Z. anorg. Chem., 329, 44 (1964).
9. Тищенко Н. А., Лазарь Р. С., Полуэктов Н. С., Укр. хим. ж., 30, 390 (1964).
10. Scadden E. A., Ballou N. E., Anal. Chem., 25, 1604 (1953).
11. Мухомин Е. Б., Корнысов Г. В., ЖНХ, 10, 2787 (1965).
12. Edge R. A., Anal. Chim. Acta, 27, 396 (1962); 28, 278 (1963).
- 12a. Robinson F. V., Topp N. E., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 473 (1964).
13. Taketatsu T., Banks C. V., Anal. Chem., 38, 1524 (1966).
14. Dybczynski R., Chem. anal., 4, 531 (1959).
15. Minczewski J., Dybczynski R., J. Chromatogr., 7, 98, 568 (1962); Chem. anal., 6, 725 (1961).
16. Dybczynski R., J. Chromatogr., 14, 79 (1964).
17. Edge R. A., J. Chromatogr., 14, 79 (1964).
18. Faris J. P., Warton J. W., Anal. Chem., 34, 1077 (1962).
19. Korkisch J., Hazan I., Arrhenius C., Talanta, 10, 865 (1963).
20. Edge R. A., Anal. Chim. Acta, 29, 321 (1963).
21. Fritz J. S., Greene R. G., Anal. Chem., 36, 1095 (1964).
22. Hazan I., Ahluwalia S. S., Korkisch J., Z. anal. Chem., 206, 324 (1964).
23. Korkisch J., Arrhenius G., Anal. Chem., 36, 850 (1964).
24. Banks C. V., Thompson J. A., O'Laughlin J. W., Anal. Chem., 30, 1792 (1958).
25. Krawczyk I., Nukleonika, 5, 649 (1960); Hung. Chim. Acta, 27, 269 (1961).
26. Topp N. E., Young D. D., J. Chromatogr., 14, 469 (1964).
27. Wolfsberg K., Anal. Chem., 34, 518 (1962).
28. Massart D. L., Hoste J., Anal. Chim. Acta, 28, 378 (1963).
29. Deelstra H., Verbeek F., J. Chromatogr., 17, 558 (1965).
30. Radhakrishna P., Anal. Chim. Acta, 8, 140 (1953).
31. Hamaguchi H., Kuroda R., Onuma N., Talanta, 10, 120 (1963).
32. Chung K. S., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 28, 1 (1963).
33. Strelow F. W., Anal. Chem., 38, 127 (1966); Anal. Chim. Acta, 34, 387 (1966).
34. Рабчиков Д. И., Терентьева Е. А., Усп. хим., 16, 461 (1947); 24, 260 (1955); 29, 1285 (1960).
35. Nowicka-Jankowska T., Radwan Z., Chem. anal., 8, 127, 307 481 (1963).
- 35a. Вабко А. К., Ахмедов М. К., Грановская П. Б., Укр. хим. ж., 32, 879 (1966).
36. Кузнецов В. И., ЖАХ, 7, 226 (1952).

37. Fritz J. S., Richard M. J., Lane W. J., Anal. Chem., 30, 1776 (1958).
- 37a. Hiirio K., Russell D. S., Berman S. S., Anal. Chim. Acta, 37, 209 (1967).
38. Кутейников А. Ф., Зав. лаб., 24, 1050 (1958).
39. Shibata S., Takeuchi F., Matsumae T., Anal. Chim. Acta, 21, 177 (1959).
40. Кузнецов В. И., Петрова Т. В., ЖАХ, 14, 404 (1959).
41. Кутейников А. В., Ланской Г. А., ЖАХ, 14, 686 (1959).
42. Borngong B. J., Moriarty J. L., Anal. Chem., 34, 871 (1962).
43. Onishi H., Nagai H., Toita Y., Anal. Chim. Acta, 26, 528 (1962).
44. Саввин С. Б., Talanta, 8, 673 (1961).
45. Саввин С. Б., ЖАХ, 17, 785 (1962).
46. Горюшина В. Г., Саввин С. Б., ЖАХ, 18, 1340 (1963).
47. Саввин С. Б., Зав. лаб., 29, 131 (1963).
- 47a. Вдовенко М. Е., Лисиценок С. Л., Зав. лаб. 33, 1372 (1967).
48. Буданова Л. М., Пинаева С. Н., ЖАХ, 20, 320 (1965).
49. Черкесов А. И., Алыков Н. М., ЖАХ, 20, 1312 (1965).
50. Budešinsky B., Haas K., Z. anal. Chem., 210, 263 (1965).
51. Sangal S. P., Microchem. J., 8, 304 (1964).
52. Sangal S. P., Microchem. J., 9, 9 (1965).
53. Сементюрин Н. Н., ЖАХ, 17, 442 (1962).
54. Shibata S., Anal. Chim. Acta, 28, 388 (1963).
55. Inczedy J., Nemeshegyi G., Erdely L., Hung. Chim. Acta, 43, 1 (1965).
56. Munshi K. N., Dey A. K., Anal. Chem., 36, 2003 (1964).
- 56a. Sommer L., Novotna H., Talanta, 14, 457 (1967).
57. Сердюк Л. С., Федорова Г. П., ЖАХ, 15, 287 (1960).
58. Munshi K. N., Dey A. K., Microchem. J., 8, 152 (1964).
59. Sangal S. P., J. prakt. Chem., 25, 326 (1964).
60. Dey A. K., Sangal S. P., Sinha S. N., Munshi K. N., Microchem. J., 9, 282 (1965).
61. Budešinsky B., Vrzalova D., Anal. Chim. Acta, 36, 246 (1966).
62. Tonosaki K., Otomo M., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1683 (1962).
63. Prajsnar D., Chem. anal., 8, 71 (1963).
64. Budešinsky B., Bezdekova A., Z. anal. Chem., 196, 172 (1963).
65. Študlar K., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 1499 (1964).
66. Сердюк Л. С., Смирная В. С., ЖАХ, 19, 451 (1964).
67. Svoboda V., Chromy V., Talanta, 13, 237 (1966).
68. Mukherji A. K., Microchem. J., 11, 243 (1966).
69. Тихонова А. А., Тимофеева Н. Н., ЖАХ, 21, 289 (1966).
70. Вдовенко М. Е., Зав. лаб., 32, 785 (1966).
71. Терешин Г. С., Рубинштейн А. Р., Тапанаяев И. В., ЖАХ, 20, 1082 (1965).
72. Young J. P., White J. C., Bail R. G., Anal. Chem., 32, 928 (1960).
73. Holleck L., Eckardt D., Hartinger L., Z. anal. Chem., 146, 103 (1955).
74. Сердюк Л. С., Федорова Г. П., Укр. хим. ж., 25, 644 (1959).
75. Sangal S. P., Microchem. J., 8, 169 (1964).
76. Rinehart R. W., Anal. Chem., 26, 1820 (1954).
77. Kawashima T., Ogawa H., Hamaguchi H., Talanta, 8, 552 (1961).
78. Сердюк Л. С., Силич У. Ф., Смирная В. С., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 271 (1963).
79. Сердюк Л. С., Федорова Г. П., Укр. хим. ж., 27, 252 (1961).
80. Сердюк Л. С., Лазорина С. М., ЖАХ, 21, 561 (1966).
81. Herrington J., Steed K. C., Anal. Chim. Acta, 22, 180 (1960).
82. Suk V., Coll. Czech. Chem. Comm., 31, 367 (1966).
83. Bergstresser K. S., Anal. Chem., 30, 1630 (1958).
84. Романцева Т. И., Громова М. И., Пешкова В. М., Вестн. МГУ, 1965, № 6, 74.
85. Зайковский Ф. В., Садова Г. Ф., ЖАХ, 16, 29 (1961).
- 85a. Prajsnar D., Pukas T., Chem. anal., 11, 1111 (1966); 12, 23 (1967).
86. Moeller T., Brantley J. C., Anal. Chem., 22, 433 (1950).
87. Holleck L., Hartinger L., Angew. Chem., 67, 648 (1955).
88. Banks C. V., Klingman D. W., Anal. Chim. Acta, 15, 356 (1956).
89. Stewart D. C., Kato D., Anal. Chem., 30, 164 (1958).
90. Banks C. V., Spooner J. L., O'Laughlin J. W., Anal. Chem., 30, 458 (1958).
91. Малыгина Т. М., Добкина В. М., Черников Ю. А., Зав. лаб., 27, 653 (1961).
92. Maack W. J., Kussy M. E., Rein J. E., Anal. Chem., 37, 103 (1965).
93. Auer-Welsbach H., Monatsh. Chem., 96, 1611 (1965).
94. Кротова Л. В., ЖАХ, 21, 789 (1966).
95. Миценко В. Т., Полуэктов Н. С., ЖАХ, 17, 825 (1962).
96. Галактионов Ю. П., Астахов К. В., ЖНХ, 8, 2493 (1963).
97. Церкасевиц Р. В., Полуэктов Н. С., ЖАХ, 19, 1309 (1964).
98. Миценко В. Т., Лауэр Р. С., Ефрюшина Н. П., Полуэктов Н. С., ЖАХ, 20, 107 (1965).
99. Миценко В. Т., Лауэр Р. С., Ефрюшина Н. П., Полуэктов Н. С., Укр. хим. ж., 31, 1189 (1965).

## РЕНИЙ

Рений (Re, ат. вес 186,2) в соединениях встречается в нескольких валентных состояниях, главным образом в семи-, пяти- и четырехвалентном. Наиболее устойчивы соединения рения(VII). Бесцветные ионы перрената  $\text{ReO}_4^-$  обладают слабыми окислительными свойствами. По химическим свойствам рений подобен молибдену и марганцу. Сероводород осаждает из кислого раствора рения(VII) черный осадок, являющийся смесью  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и низших сульфидов.  $\text{Re(V)}$  и  $\text{Re(IV)}$  образуют галогенидные, оксалатные и тарتراتные комплексы.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ

При определении малых количеств рения важнейшая проблема — отделение его от молибдена. В большинстве фотометрических методов определения рения главным мешающим элементом является молибден. Рений в малых количествах обычно сопутствует молибдену в природных материалах, например в молибдените (сульфидная молибденовая руда).

## Экстракция

Для отделения следовых количеств рения от больших количеств молибдена Трибала [1] применил хлорид тетрафениларсония. При встряхивании хлороформного раствора  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$  с водным раствором с pH 8—9, содержащим перренат, образуется ионный ассоциат  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{ReO}_4]$ , растворимый в хлороформе. Молибден количественно остается в водном растворе. Коэффициент распределения рения между органической и водной фазами составляет  $\sim 1000$ . Присутствие в водной фазе хлоридов в концентрациях выше 0,1 н. ухудшает экстракцию рения. Перренат тетрафениларсония экстрагируется в широком диапазоне pH водной фазы — от кислых растворов до растворов с pH до 13. Значение pH 8—9 — оптимальное для отделения от молибдена. Добавление комплексона III предотвращает выделение осадков гидроокисей многих металлов при указанном значении pH.

Вместе с  $\text{ReO}_4^-$  могут экстрагироваться также  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{SCN}^-$  [1—3]. Хлорид тетрафениларсония можно заменить хлоридом тетрафенилфосфония [4, 5].

Из растворов с pH 1—6  $\text{ReO}_4^-$  экстрагируется дихлорметаном в виде ионной пары с ионом трибутиламмония  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}]^+$ . Небольшие количества молибдена, экстрагирующегося вместе с рением, удаляются при промывании экстракта раствором оксалата аммония [6].

Рений отделяют от малых количеств молибдена экстракцией его в виде перрената нитрона [7].

Из среды 7—9 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{Re(VII)}$  экстрагируется раствором теноилтрифторацетона в смеси бензола с изоамиловым спиртом [8].

Из растворов едкого натра можно экстрагировать перренат пиридином [8а, 9, 10], 2,4-диметилпиридином [10] или метилэтилкетонем [11]. Можно экстрагировать рений также гексоном из достаточно концентрированных растворов соляной или серной кислоты [12].

Патровский [13] и другие исследователи [14] отделяли рений от молибдена, экстрагируя роданидный комплекс молибдена эфиром. При этом  $\text{Re(VII)}$  не экстрагируется. Добавление  $\text{Fe(III)}$  предотвращает частичное восстановление  $\text{Re(VII)}$  роданидом и, как следствие, потери рения. Вместе с молибденом отделяются также вольфрам и ниобий.

Большие количества молибденовой кислоты можно экстрагировать из среды 1 н.  $\text{HCl}$  амилацетатом [14]. Кроме этого, следы рения отделяют от молибдена экстракцией последнего из кислой среды хлороформом в виде комплекса с ксантогенатом [15] или с купфером [16].



### Осаждение

Рений можно осаждать сероводородом из среды 5—6 н.  $\text{HCl}$  (или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), применяя в качестве носителя мышьяк(III), который в дальнейшем не мешает определению рения роданидным методом [17]. Этот метод позволяет отделять рений от многих металлов, сульфиды которых не осаждаются из сильно кислых растворов.

При  $\text{pH} < 7,5$  ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$  осаждаются вместе с железом, применяемым в качестве носителя, в то время как перренат остается в растворе [18].

Для выделения  $\text{Re}$  из анализируемого материала методом Ранского [19] пробу спекают при  $600\text{--}700^\circ$  в течение 2—3 час с  $\text{CaO}$  с добавлением  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{KMnO}_4$  [20] и плав выплавляют бромной водой. В нерастворившемся остатке присутствует большинство металлов, а также молибден в виде  $\text{CaMoO}_4$ , в то время как перренат переходит в раствор. Молибден частично также переходит в раствор вместе с рением [21]. Добавление  $\text{BaCl}_2$  к раствору, применяемому для выплавливания, удаляет сульфаты и снижает содержание молибдена в растворе после выплавливания до  $\sim 0,25$  мг в 100 мл.

При выплавливании водой плава, полученного сплавлением пробы с содой или гидроокисью щелочного металла, рений в виде  $\text{ReO}_4^-$  переходит в раствор.

### Отгонка

Ангидрид рениевой кислоты  $\text{Re}_2\text{O}_7$  — относительно летучее вещество, поэтому рений отделяют сублимацией [3] или отгонкой [3, 22, 24]. Рений отгоняют при температуре  $260\text{--}280^\circ$  из среды концентрированной серной кислоты. Рению сопутствуют  $\text{As}(\text{III})$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Se}$  и в меньшей мере  $\text{Sb}$ ,  $\text{Te}$  и  $\text{Mo}$ . В присутствии соляной кислоты рений отгоняется при более низкой температуре в виде оксихлорида. В этом случае вместе с рением частично или полностью отгоняются  $\text{As}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Te}$  и  $\text{Tl}$ . Вследствие частичного перехода молибдена в дистиллят нельзя определять рений непосредственно в дистилляте. При определении рения отгонкой в качестве газа-носителя применяют двуокись углерода или воздух.

На основе различий летучести рений можно отделять от технеция [23].

Учитывая летучесть рения(VII), необходимо иметь в виду возможность потери рения при выпаривании его кислых растворов [3].

### Ионный обмен

При пропускании слабо кислых растворов через колонку с катионитом большинство металлов ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Al}$  и др.) задерживается на колонке, а рений в виде аниона  $\text{ReO}_4^-$  переходит в фильтрат [25].

Целесообразно отделять малые количества рения ( $\text{ReO}_4^-$ ) на колонке с анионитом [26, 27]. Если используется солянокислый раствор, содержащий ионы роданида, то на колонке вместе с рением задерживаются металлы, образующие анионные хлоридные или роданидные комплексы. При помощи соответствующих элюентов их разделяют и отделяют от рения [27a].

Следовые количества рения выделяют из воды адсорбцией на активированном угле, насыщенном метиленовым голубым [28]. Этот способ позволяет отделять рений от вольфрама и молибдена.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ

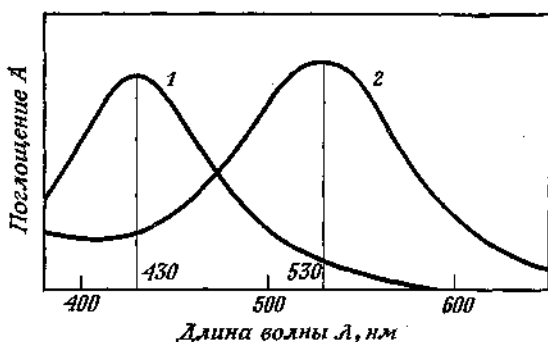
Из фотометрических методов определения рения чаще всего применяют роданидный метод с экстракцией комплекса изоамиловым спиртом или эфиром. Метод с использованием  $\alpha$ -фурилдиоксима обладает примерно такой же чувствительностью, как и роданидный, и может применяться как без экстрак-

ции (водно-ацетоновая среда), так и с экстракцией хлороформом. В обоих методах рений в окрашенных комплексах не семивалентный, а более низкой валентности. В качестве восстановителя применяют хлорид олова(II).

В течение последних лет появилось много сообщений о новых методах определения рения. Большинство из них рассматривается в конце этого раздела. Поллок и Цопатти [29] провели сопоставление многих фотометрических методов определения рения.

### Роданидный метод

Если к солянокислому раствору, содержащему рений(VII) и роданид, добавить хлорид олова(II), то появляется красно-оранжевая окраска, что является основой фотометрического определения рения [1, 14, 30, 31]. Реакция сложная; интенсивность образующейся окраски и ее оттенок зависят от концентрации хлорида олова и роданида, а также от продолжительности взаимодействия. Нагревание ускоряет реакцию.



Р и с. 56. Кривые поглощения.

1 — роданидный комплекс рения в изоамиловом спирте; 2 — комплекс рения с  $\alpha$ -фуралидионимом в водно-ацетоновом растворе.

Рябчиков и сотр. [32, 33] показали, что в системе могут образоваться два комплекса: зеленовато-желтый — с максимумом поглощения при 350 нм — и красно-оранжевый — с максимумом поглощения при 430 нм. Эти авторы считают, что в обоих комплексах рений пентавалентен, причем первый комплекс образуется при недостатке роданида. Красно-оранжевому комплексу они приписывают формулу  $[\text{ReO}_2(\text{SCN})_4]^{3-}$ . Согласно Йорданову и Павловой [34], в желто-зеленом комплексе рений пентавалентен, в то время как в красно-оранжевом — четырехвалентен.

Воспроизводимость результатов при определении рения роданидным методом зависит от точного соблюдения условий. Цветная реакция особенно чувствительна к концентрации восстановителя. Максимальная интенсивность окраски достигается при применении небольшого избытка  $\text{SnCl}_2$ . При больших концентрациях хлорида олова окраска менее интенсивна. Оптимальная кислотность раствора соответствует 1 н.  $\text{HCl}$ . Концентрация  $\text{KSCN}$  в растворе должна быть не менее 1%.

Роданидный комплекс рения можно экстрагировать изоамиловым спиртом, этиловым или изопропиловым эфиром, что позволяет повысить чувствительность метода, так как благодаря высоким коэффициентам распределения комплекс переходит из большого объема водного раствора в малый объем органического растворителя.

Молярный коэффициент погашения раствора роданидного комплекса рения в изоамиловом спирте (кривую поглощения см. на рис. 56), полученный в соответствии с приведенной ниже методикой, составляет  $3,8 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,21) при  $\lambda_{\text{макс}} = 430$  нм.

Если рений находится в хлороформном растворе в виде перрената тетрафениларсония, то цветную реакцию можно осуществить, добавляя к нему соответствующие количества изоамилового спирта, растворов роданида и  $\text{SnCl}_2$ , соляной кислоты [2]. Аналогично обрабатывают и экстракт перрената трибутиламмония в дихлорэтано [6].

Определению рения роданидным методом мешают Mo, W, V, Cu, окислители и восстановители.

Рассматриваемым методом рений определяют в молибдените и других молибденсодержащих материалах [1, 5, 13, 19, 21], минералах [35], медных рудах и концентратах [36], сплавах железа, никеля и марганца [25], углях [20].

### Реагенты и растворы

1. Роданид калия, 20%-ный раствор.
2. Стандартный раствор рения, 1 мг/мл Re. Растворяют 0,1550 г перрената калия в воде и разбавляют раствор водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.
3. Хлорид олова, 0,1%-ный раствор, свежеприготовленный. Растворяют 0,1 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл соляной кислоты (1 : 3).
4. Изоамиловый спирт.
5. Хлорид тетрафениларсония, 1%-ный раствор.

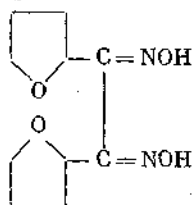
### Методика определения

**Экстракционное отделение рения.** Анализируемый раствор, не содержащий перхлоратов, объемом  $\sim 40$  мл подщелачивают  $\text{NaHCO}_3$  до pH 8—8,5. В присутствии гидролизующихся металлов предварительно добавляют соответствующее количество комплексона III. Раствор переносят в делительную воронку, приливают 1 мл раствора хлорида тетрафениларсония и экстрагируют рений  $\text{CHCl}_3$  — двумя порциями по 5 мл, встряхивая с каждой порцией в течение 2 мин. Перед отделением экстракта содержимое делительной воронки оставляют стоять 30 мин для полного разделения фаз. Объединенный экстракт промывают 1 мл 1%-ного раствора  $\text{NaHCO}_3$  (для полного разделения фаз оставляют стоять 30 мин). Хлороформный раствор тщательно отделяют от водного слоя и выпаривают в платиновом тигле досуха с небольшим количеством  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , растворенного в нескольких каплях воды. Остаток сплавляют с 0,5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Плав растворяют в воде и раствор нейтрализуют 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 3).

**Определение рения.** Раствор (объемом  $\sim 30$  мл), содержащий  $\sim 200$  мкг Re, подкисляют 10 мл конц. HCl, прибавляют 5 мл раствора KSCN и нагревают на водяной бане до  $50^\circ$ . При тщательном перемешивании приливают 1 мл раствора  $\text{SnCl}_2$  и выдерживают в водяной бане с температурой  $50^\circ$  в течение 20 мин. По охлаждении до комнатной температуры раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют двумя порциями изоамилового спирта. Экстракты в мерной колбе емкостью 50 мл или меньше (в зависимости от содержания рения) разбавляют растворителем до метки и измеряют поглощение раствора при 430 нм (голубой светофильтр); в качестве раствора сравнения используют изоамиловый спирт или воду.

### $\alpha$ -Фурилдиоксимовый метод

При взаимодействии  $\alpha$ -фурилдиоксима с ионами перрената в присут-



ствии хлорида олова как восстановителя в кислой среде ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) образуется комплекс красного цвета, являющийся основой фотометрического определения рения [37—39a].

Физикохимическими исследованиями окрашенной системы [7] установлено, что в образующемся комплексе (возможно, в комплексах) рений четырех- или пятивалентен, а  $\alpha$ -фурилдиоксим реагирует с рением в отношении 4 : 1; комплекс заряжен положительно и может быть представлен формулами  $[\text{ReO}(\text{FD})_4]^{2+}$  или  $[\text{ReO}(\text{FD})_4]^{3+}$  (где FD — анион  $\alpha$ -фурилдиоксима).

Окрашенный комплекс, трудно растворимый в водной среде, растворяется в растворах, содержащих 24—26% ацетона [38]. Последний также ускоряет цветную реакцию, однако скорость ее уменьшается, если его содержание превышает 26%.

Нагревание раствора (до температуры не выше  $60^\circ$  из-за присутствия в растворе летучего ацетона) сокращает время, необходимое для полного развития окраски. Согласно Мелочу с сотр. [38], в растворе при комнатной температуре максимальная окраска достигается через 45 мин. Оптимальная кислотность соответствует 0,8—1 н.  $\text{HCl}$ . Реакция с рением требует довольно большого избытка  $\alpha$ -фурилдиоксима. На интенсивность получаемой окраски оказывает влияние качество препаратов  $\alpha$ -фурилдиоксима [41]. Количество введенного хлорида олова должно быть не менее 5 мл 10%-ного раствора в 50 мл конечного раствора. Приведенная ниже методика предусматривает оптимальные условия.

Молярный коэффициент погашения водно-ацетонового раствора комплекса (кривая поглощения изображена на рис. 56) при  $\lambda_{\text{макс}} = 530$  нм составляет  $4,1 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,22).

Окрашенный комплекс  $\alpha$ -фурилдиоксима с рением экстрагируется хлороформом [37] с коэффициентом распределения  $\sim 150$ . Хлороформные экстракты при добавлении изоамилового спирта становятся прозрачными, но положение максимума поглощения при этом не изменяется. В хлороформе максимум поглощения несколько ниже; в этом случае молярный коэффициент погашения равен  $3,7 \cdot 10^4$ .

Определению рения с помощью  $\alpha$ -фурилдиоксима мешают роданиды, нитраты и фториды. Палладий и медь образуют с  $\alpha$ -фурилдиоксимом в кислой среде труднорастворимые комплексы. Перед определением рений необходимо отделять от молибдена. Пешкова и сотр. [40] предложили метод, позволяющий определять рений в присутствии небольших количеств молибдена. Анализируемые растворы не должны содержать окислителей.

С помощью  $\alpha$ -фурилдиоксима определяют рений в рудах и концентратах [7, 40], сплавах вольфрама и молибдена [11].

#### Реагенты и растворы

1.  $\alpha$ -Фурилдиоксим, 0,5%-ный раствор в ацетоне. Если раствор окрашен, то его осветляют встряхиванием с активированным углем.
2. Стандартный раствор рения, 1 мг/мл  $\text{Re}$ . О приготовлении см. стр. 322.
3. Хлорид олова, 10%-ный раствор в  $\text{HCl}$  (1 : 9), свежеприготовленный.
4. Хлороформ.

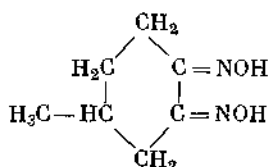
### Методика определения

Слабо кислый анализируемый раствор (объемом  $\sim 25$  мл), содержащий до 200 мкг Re, вносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 4 мл конц. HCl, 12 мл ацетонового раствора  $\alpha$ -фурилдиоксима и перемешивают. Прибавляют 5 мл раствора SnCl<sub>2</sub>, разбавляют водой до метки, снова перемешивают и колбу с раствором погружают в водяную баню с температурой 60° на 20 мин, изредка перемешивая раствор встряхиванием. После охлаждения колбы холодной водой до комнатной температуры измеряют поглощение раствора при 530 нм (желто-зеленый светофильтр) относительно раствора холостого опыта или воды.

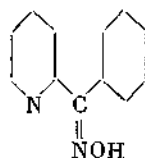
**Экстракция хлороформом.** Раствор после нагревания до 60°, как указано выше, и охлаждения до комнатной температуры переносят в делительную воронку и экстрагируют комплекс рения двумя порциями хлороформа (по 1 мл на каждую порцию). Экстракты в мерной колбе подходящей емкости разбавляют хлороформом и изоамиловым спиртом до метки. Последний берут в таком количестве, чтобы он составлял 20 об. % в конечном растворе. Поглощение раствора измеряют при 530 нм относительно растворителя.

### Другие методы определения рения

Кроме  $\alpha$ -фурилдиоксима, для фотометрического определения рения применяют и другие оксимы: 4-метилниоксим (диоксим 4-метилциклогексано-1,2) [42],  $\alpha$ -пиридилдиоксим [43], диметилглиоксим [8а, 44], метил-2-пиридилкетоксим [45] и фенил-2-пиридилкетоксим [46]. Во всех случаях цветная реакция развивается только в присутствии SnCl<sub>2</sub>. В образующихся внутрикомплексных соединениях рений находится в валентном состоянии ниже семи. Перечисленные методы по чувствительности уступают методу с применением  $\alpha$ -фурилдиоксима.

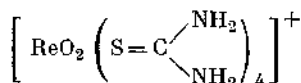


4-Метилниоксим



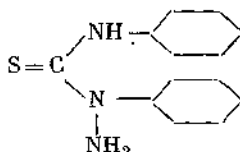
Фенил-2-пиридилкетоксим

Тиомочевина в среде 3—5 н. HCl в присутствии SnCl<sub>2</sub> образует с рением растворимый в воде желто-зеленый катионный комплекс



являющийся основой менее чувствительного метода определения рения [25, 47—50] (молярный коэффициент поглощения  $6,0 \cdot 10^3$ ). Цветная реакция протекает медленно; нагревание до 70° ускоряет установление равновесия. При температуре выше 75° раствор темнеет вследствие разложения тиомочевинного комплекса с образованием сульфида рения. В системе рений—тиомочевина образуются различные комплексы. Преимущественное образование одного из них зависит от избытка реагента и кислотности [48]. Метод с применением тиомочевины используется в дифференциальной фотометрии для определения больших количеств рения [50].

Гайлман и Ниб [51] предложили метод определения рения с 2,4-дифенил-тиосемикарбазидом



образующим с рением при нагревании комплекс красного цвета ( $\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ нм}$ ), экстрагируемый хлороформом. Небольшие количества молибдена (до 5-кратных) не мешают. По чувствительности метод близок к роданидному.

Из других органических серусодержащих реагентов для определения рения применяют *n*-тиокрезол [52], 1-фенил-2-тиомочевину [29] и диэтилдитиофосфорную кислоту [53]. Банковский и сотр. [54] предложили тиоксин; по этому методу можно определять рений в присутствии 5000-кратных количеств молибдена. Цветная реакция протекает в 9 н. HCl. В растворе с такой высокой кислотностью определению рения мешают металлы платиновой группы. Молярный коэффициент погашения хлороформного экстракта комплекса при 438 нм составляет  $8,5 \cdot 10^3$ . С помощью тиоксина рений определяют в титановых сплавах [55].

Большой интерес для определения рения представляет реакция Re(VII) с дифенилкарбазидом в среде 8 н. HCl [49, 56—59]. Re(VII) восстанавливается дифенилкарбазидом до Re(V). Окрашенный комплекс появляется в результате реакции рения(V) с образующимся дифенилкарбазоном (в отношении 1 : 1). Механизм этой реакции подобен механизму реакции хрома(VI) с дифенилкарбазидом (см. стр. 451). Фиолетовый комплекс рения экстрагируется хлороформом. Молярный коэффициент погашения составляет  $2,04 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 545 \text{ нм}$ .

Рений в присутствии сульфида натрия и  $\text{SnCl}_2$  образует желтые сульфидные комплексы Re(IV), что также можно использовать для определения рения [49, 60].

К наиболее чувствительным методам определения относятся экстракционно-фотометрические методы, основанные на использовании ассоциатов, образуемых ионом перрената с основными органическими красителями. Бейерман [3] рекомендует фуксин, комплекс которого с  $\text{ReO}_4^-$  (в отношении 1 : 1) экстрагируется из растворов с pH 4,5—7,5 амилацетатом или хлороформом. Небольшие добавки ацетона улучшают экстракцию. Некоторые авторы для определения рения применяли метиловый фиолетовый [61—64]. Используются также следующие красители: кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый, бриллиантовый зеленый [63], родамин В [61], бутилродамин В [65], сафранин [66] и различные антипириновые красители [67]. В качестве экстрагентов чаще всего применяют бензол и толуол. Котсуи и сотр. [68] экстрагировали нитробензолом ионную пару, образуемую  $\text{ReO}_4^-$  с дилиридиловым комплексом железа(II).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tribalat S., Anal. Chim. Acta, 3, 113 (1949).
2. Beeston J. M., Lewis J. R., Anal. Chem., 25, 651 (1953).
3. Beyermann K., Z. anal. Chem., 183, 91 (1961).
4. Tribalat S., Anal. Chim. Acta, 4, 228 (1950).
5. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Зав. лаб., 25, 548 (1959).
6. Ziegler M., Schroeder H., Z. anal. Chem., 212, 395 (1965).
7. Лазарев А. И., Лазарева В. И., Зав. С. Ш., Усатенко Т. М., Зав. лаб., 28, 1316 (1962).
8. De A. K., Rahaman M. S., Talanta, 12, 343 (1965).
9. Döge H. C., Grosse-Ruyken H., Mikrochim. Acta, 1967, 98.
10. Goishi W., Libby W. F., J. Am. Chem. Soc., 74, 6109 (1952).
11. Rimshaw S. J., Malling G. F., Anal. Chem., 33, 751 (1961).

11. Cotton T. M., Woolf A. A., Anal. Chem., 36, 248 (1964).
12. Yattirajam V., Z. anal. Chem., 219, 128 (1966).
13. Patrovsky V., Chem. Listy, 51, 1295 (1957).
14. Prosad R., Yattirajam V., Indian J. Chem., 2, 250 (1964); Z. anal. Chem., 220, 340 (1966).
15. Malouf E. E., White M. G., Anal. Chem., 23, 497 (1951).
16. Meyer R. J., Rulfs C. L., Anal. Chem., 27, 1387 (1955).
17. Geilmann W., Bode H., Z. anal. Chem., 130, 222 (1950); 132, 250; 133, 177 (1951).
18. Новиков А. И., ЖАХ, 16, 588 (1961).
19. Ранский Б. Н., Зав. лаб., 24, 803 (1958).
20. Кузнецова В. В., ЖАХ, 16, 736 (1961).
21. Цыцина В. С., Давидович Н. К., Зав. лаб., 26, 930 (1960).
22. Geilmann W., Bode H., Z. anal. Chem., 130, 323 (1950).
23. Koyata M., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1766 (1961).
24. Jordanov N., Pavlova M., Mikrochim. Acta, 1963, 477.
25. Рябчиков Д. И., Лазарев А. И., ЖАХ, 16, 366 (1961).
26. Pirs M., Magee R. J., Talanta, 8, 395 (1961).
27. Hamaguchi H., Kawabuchi K., Kuroda R., Anal. Chem., 36, 1654 (1964); J. Chromatogr., 17, 567 (1965).
- 27a. Kawabuchi K., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 85, 787 (1964).
28. Подзвезский В. В., Лазарев А. И., Зав. лаб., 27, 1203 (1961).
29. Pollock E. N., Zopatti L. P., Anal. Chim. Acta, 32, 418 (1965).
30. Geilmann W., Bode H., Z. anal. Chem., 128, 489 (1948).
31. Marczenko Z., Zoladek I., Praca nie ogłoszona.
32. Рябчиков Д. И., Заринский В. А., Назаренко И. И., ЖНХ, 6, 641 (1961); 7, 931 (1962).
33. Рябчиков Д. И., Назаренко И. И., ЖНХ, 19, 229 (1964).
34. Йорданов Н., Павлова М., ЖНХ, 19, 221 (1964); 20, 591 (1965); 22, 212 (1967).
35. Tribalat S., Pamm I., Jungfleisch M. L., Anal. Chim. Acta, 6, 142 (1952).
36. Skiba H., Wójtowicz M., Chem. anal., 10, 183 (1965).
37. Пешкова В. М., Громова М. И., Вестн. МГУ, 1952, № 10, 85.
38. Meloche V. W., Martin R. L., Webb W. H., Anal. Chem., 29, 527 (1957).
39. Пешкова В. М., Чон Ун Ам, Вестн. МГУ, 1960, № 4, 59.
- 39a. Пешкова В. М., Игнатъева Н. Г., ЖАХ, 22, 757 (1967).
40. Пешкова В. М., Игнатъева Н. Г., Озерова Г. П., ЖАХ, 18, 496 (1963).
41. Fryer F. A., Galliford D. J., Yardley J. T., Analyst, 88, 188, 191 (1963).
42. Kassner J. L., Shih-Fan Ting, Grove E. L., Talanta, 7, 269 (1961).
43. Trussell F. Thompson R. J., Anal. Chem., 36, 1870 (1964).
44. Kenna B. T., Anal. Chem., 33, 1130 (1961).
45. Thompson R. J., Gore R. H., Trussell F., Anal. Chim. Acta, 31, 590 (1964).
46. Guyon J., Murmann R. K., Anal. Chem., 36, 1058 (1964).
47. Рябчиков Д. И., Лазарев А. И., ЖАХ, 10, 228 (1955).
48. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В., ДАН СССР, 145, 355 (1962).
49. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В., Talanta, 10, 13 (1963).
50. Малютин Т. М., Добкина Б. М., Черников Ю. А., Зав. лаб., 26, 259 (1960).
51. Geilmann W., Neeb R., Z. anal. Chem., 151, 401 (1956).
52. Al-Kayssi M., Magee R. J., Talanta, 10, 1047 (1963).
53. Лазарев А. И., Подзвезский В. В., ЖАХ, 16, 243 (1961).
54. Банковский Ю. А., Иесинъ А. Ф., Лукша Э. А., ЖАХ, 14, 714 (1959).
55. Егорова К. И., Гуревич А. Н., Зав. лаб. 29, 789 (1963).
56. Daftary R. D., Haldar B. C., J. Indian Chem. Soc., 37, 803 (1960).
57. Meshri D. T., Haldar B. C., Indian J. Chem., 1, 333 (1963).
58. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В., Зав. лаб. 29, 785 (1963).
59. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В., ЖАХ, 18, 851 (1963).
60. Лазарев А. И., ЖАХ, 14, 362 (1959).
61. Полуэкто Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С., ЖАХ, 13, 396 (1958).
62. Пилипенко А. Т., Оболенчик В. А., Укр. хим. ж., 24, 506 (1958); 25, 359 (1959).
63. Пилипенко А. Т., Оболенчик В. А., Укр. хим. ж., 26, 99 (1960).
64. Okubo T., Japan Analyst, 12, 937 (1963).
65. Блюм И. А., Душина Т. К., Зав. лаб., 28, 903 (1962).
66. Пилипенко А. Т., Науен Монг Шинь, Укр. хим. ж., 32, 1211 (1966).
67. Бусе А. И., Огарева М. Б., ЖАХ, 21, 574 (1966); 22, 205 (1967).
68. Kotsuji K., Sakurai T., Yamamoto Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 86, 741 (1965).

## РОДИЙ

Родий (Rh, ат. вес 102,91) относится к группе платиновых металлов; он может быть трех-, четырех- и шестивалентным. Наиболее устойчивы соединения родия(III). Родий(III) образует галогенидные, цианидные и амми-

ачные комплексы. Сильные восстановители, например цинк, магний, муравьиная кислота, восстанавливают родий(III) до металла. Сильные окислители, например  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaBiO}_3$ , окисляют родий(III) в родий(IV), который диспропорционирует на родий(III) и родий(VI) (родаты  $\text{RhO}_4^{2-}$ ).

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ РОДИЯ

Методы отделения и разделения платиновых металлов рассмотрены в разделе «Платина» (стр. 306).

#### Ионный обмен

Родий(III) в отличие от иридия(IV), платины(IV) и палладия(II) образует в солянокислой среде положительно заряженный хлоридный комплекс. При пропускании через анионит родий вымывается в элюат, а Ir, Pt и Pd задерживаются на колонке [1—5]. При использовании колонки с катионитом наблюдается обратное явление [6, 7]. В присутствии тиомочевины в среде разбавленной соляной кислоты также образуется катионный комплекс родия, который задерживается на катионите дауэкс-50. Образующийся в этих условиях анионный комплекс иридия переходит в элюат. Родий вымывают с колонки горячей 6 н. соляной кислотой [8].

#### Экстракция

Из солянокислой среды можно отделить родий(III) от иридия(IV) путем экстракции трибутилфосфатом [9, 9a]. Бусев и Акимов [10] отделяли родий от иридия, платины и палладия, используя разницу в экстракции дихлорэтаном ассоциата, состоящего из хлоридного комплекса родия с диантипирилпропилметаном, и соответствующих соединений Ir, Pt и Pd.

Тертипис и Бимиш [11] отделяли родий от иридия путем экстрагирования бромидного комплекса родия изоамиловым спиртом. При экстракционном отделении родия от палладия и платины гексоном используются роданидные комплексы [12].

Экстракция дихлорэтаном комплекса родия с пиперидиндитиокарбаматом позволяет отделять родий от иридия, когда последний присутствует в значительном избытке [13].

#### Осаждение и другие методы

В среде горячей разбавленной серной кислоты порошкообразная сурьма восстанавливает родий до металла; иридий(IV) в этих условиях восстанавливается только до иридия(III) [14]. Из раствора родия и иридия в 1 н. соляной кислоте порошкообразная медь выделяет только родий [15].

Для отделения родия от иридия путем осаждения применяют также тиацетанилид [16] и формамидинсульфиновую кислоту [17].

Пробирному методу выделения родия из руд и концентратов посвящены три работы [18—20].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ

Фотометрические методы определения родия рассмотрены в обзорных статьях Бимиша и Мак-Брайда [21, 22].

Из методов определения родия наиболее известен метод, основанный на реакции родия(III) с  $\text{SnCl}_2$ . При замене последнего на  $\text{SnBr}_2$  или  $\text{SnI}_2$  чувствительность метода возрастает в несколько раз.



### Метод с применением хлорида или иодида олова

Если к раствору родия(III) в соляной кислоте добавить  $\text{SnCl}_2$  и смесь нагреть, то раствор окрашивается в красный цвет. При кислотности ниже 2 н. по  $\text{HCl}$  красная окраска обратимо переходит в желтую. Несмотря на более низкую чувствительность этого метода, его используют для фотометрического определения родия в виде красного комплекса вследствие большей устойчивости последнего [23, 24].

Максимум поглощения красного комплекса родия с хлоридом олова находится при 470 нм. Молярный коэффициент поглощения равен при этом  $4,2 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,041).

Если родий находится в растворе в виде сульфатного комплекса, то после добавления соляной кислоты раствор следует нагревать в течение некоторого времени, чтобы обеспечить количественное превращение сульфатного комплекса родия в хлоридный. Из среды  $\sim 5$  н. соляной кислоты красный комплекс экстрагируется сложными эфирами и высшими спиртами; экстракт окрашен в желтый цвет. Определению родия по этому методу мешают остальные платиновые и другие переходные металлы.

Методом с хлоридом олова родий определяют в сплавах урана [5, 7, 25] и в плутонии [26].

Чувствительность метода значительно повышается при замене хлорида бромидом [11, 27, 28] или иодидом олова [29]. К раствору родия в соляной кислоте добавляют бромид или иодид калия, раствор нагревают и затем вводят олово(II).

По методу с применением бромида получают желто-оранжевый комплекс с максимумом поглощения при 427 нм и молярным коэффициентом поглощения  $2,9 \cdot 10^4$ .

Иодидный комплекс родия и олова окрашен в красный цвет и имеет максимум поглощения при 460 нм; молярный коэффициент поглощения равен  $3,9 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,38).

В методе с применением иодида [29] оптимальная концентрация соляной кислоты 1 н. С увеличением кислотности интенсивность окраски понижается. Концентрация иодида калия должна быть значительной, не ниже 4% в конечном окрашенном растворе. Количество хлорида олова оказывает незначительное влияние на окраску.

Выделившийся в начальной фазе процесса иод (под действием воздуха) восстанавливается при добавлении хлорида олова.

Как и в методе с применением хлоридов, определению родия мешают остальные металлы платиновой группы и другие переходные металлы.

#### Реагенты и растворы

1. Хлорид олова, 10%-ный раствор в 2 н. соляной кислоте.
2. Иодид калия, 20%-ный раствор.
3. Стандартный раствор родия, содержащий 1 мг/мл Rh. Сплавляют 0,1000 г порошка металлического родия с 5 г пиросульфата калия в кварцевом тигле. Растворяют плав в горячей 1 н. соляной кислоте, а затем раствор доливают до метки этой же кислотой в мерной колбе емкостью 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением водой основного раствора.

#### Методика определения

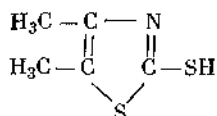
Определение с применением  $\text{SnCl}_2$ . К анализируемому раствору, содержащему не более 1 мг родия, добавляют 10 мл раствора хлорида олова. Нагревают раствор в течение 1 час почти при температуре кипения. Охлажденный раствор разбавляют до метки 2 н. соляной кислотой

в мерной колбе емкостью 50 мл. Фотометрируют окрашенный раствор при 470 нм (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду.

О п р е д е л е н и е с п р и м е н е н и е м  $KI - SnCl_2$ . К анализируемому раствору, содержащему не более 100 мкг родия, добавляют 10 мл раствора иодида калия, размешивают и смесь нагревают в течение 15 мин на кипящей водяной бане. К охлажденному раствору добавляют 10 мл раствора хлорида олова. Смесь переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доливают разбавленной соляной кислотой так, чтобы ее концентрация была 1 н. Перемешивают раствор и погружают колбу (без пробки) на 2 мин в кипящую водяную баню. Быстро охлаждают раствор и измеряют светопоглощение при 460 нм (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

### Другие методы определения родия

В нескольких методах определения родия используются органические реагенты, в которых атомом-лигандом является сера, а именно: 2-меркаптобензоксазол [30], 2-меркапто-4,5-диметилтиазол [14, 31]



2-меркаптобензимидазол [32], 5-аминобензимидазолтиол-2 [33], 2-диэтиламиноэтантиол [34, 35], N,N'-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамид ( $\epsilon = 8,8 \cdot 10^3$  при  $\lambda = 420$  нм) [36], тиомалеиновая кислота [37].

Среди используемых для определения родия реагентов с азотом в качестве атома-лиганда следует назвать 1-нитрозоафтол-2 [38],  $\alpha$ -дифенилкарбазон [39], *n*-нитрозодиметиланилин [40], *n*-нитрозодифениламин [41], 1-(2-пиридилазо)афтол-2 [42].

Кроме того, предложены методы на основе окрашенных комплексов родия с роданидными ионами [12], с ионами азиды [43], а также метод с использованием цветной окислительно-восстановительной реакции родия(III) с гипохлоритом [44] или гипобромитом [45].

### ЛИТЕРАТУРА

1. MacNevin M. W., Crummett W. B., Anal. Chem., 25, 1628 (1953).
2. Berman S. S., McBryde W. A., Canad. J. Chem., 36, 845 (1958).
3. Marks A. G., Beamish F. E., Anal. Chem., 30, 1464 (1958).
4. Coufalik F., Svach M., Z. anal. Chem., 173, 113 (1960).
5. Evans H. B., Bloomquist C. A., Hughes J. P., Anal. Chem., 34, 1692 (1962).
6. MacNevin W. M., McKay E. S., Anal. Chem., 29, 1220 (1957).
7. Karttunen J. O., Evans H. B., Anal. Chem., 32, 917 (1960).
8. Berg E. W., Senn W. L., Anal. Chem., 27, 1255 (1955).
9. Berg E. W., Senn W. I., Anal. Chim. Acta, 19, 109 (1958).
- 9a. Wilson R. B., Jacobs W. D., Anal. Chem., 33, 1650 (1961).
10. Byces A. И., Акимов В. А., ЖАХ, 18, 610 (1963).
11. Tertipis G. G., Beamish F. E., Anal. Chem., 34, 623 (1962).
12. Forsythe J. H., Magee R. J., Wilson C. L., Talanta, 3, 330 (1960).
13. Федоренко Н. В., Филимонова В. Н., Зав. лаб., 30, 402 (1964).
14. Westland A. D., Beamish F. E., Mikrochim. Acta, 1956, 1474.
15. Tertipis G. G., Beamish F. E., Anal. Chem., 32, 436 (1960).
16. Jackson E., Analyst, 84, 106 (1959).
17. Прокофьева И. В., Буканова А. Е., ЖАХ, 20, 598 (1965).
18. Sant B. R., Beamish F. E., Anal. Chem., 33, 304 (1961).
19. Faye G. H., Inman W. R., Anal. Chem., 34, 972 (1962).
20. Banbury L. M., Beamish F. E., Z. anal. Chem., 218, 263 (1966).
21. Beamish F. E., McBryde W. A., Anal. Chim. Acta, 9, 349 (1953); 18, 551 (1958).
22. Beamish F. A., Talanta, 12, 789 (1965).
23. Maynes A. D., McBryde W. A., Analyst, 79, 230 (1954).

24. Ayres G. H., Tuffly B. L., Forrester J. S., Anal. Chem., 27, 1742 (1955).
25. Gardner R. D., Hues A. D., Anal. Chem., 31, 1488 (1959).
26. Smith M. E., Anal. Chem., 30, 912 (1958).
27. Berman S. S., Ironside R., Canad. J. Chem., 36, 1151 (1958).
28. Pantani F., Piccardi G., Anal. Chim. Acta, 22, 231 (1960).
29. Berg E. W., Youmans H. L., Anal. Chim. Acta, 25, 366 (1961).
30. Ryan D. E., Anal. Chem., 22, 599 (1950).
31. Ryan D. E., Analyst, 75, 557 (1950); 76, 731 (1951).
32. Ломакіна Л. Н., Алимарин И. П., Вестн. МГУ, 1966, № 1, 79.
33. Sen Gupta J. G., Talanta, 8, 785 (1961).
34. Srivastava S. C., Anal. Chem., 35, 1165 (1963).
35. Srivastava S. C., Good M. L., Anal. Chim. Acta, 32, 309 (1965).
36. Jacobs W. D., Anal. Chem., 32, 514 (1960).
37. Wagner V. L., Yoe J. H., Talanta, 2, 239 (1959).
38. Watanabe K., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 77, 1008 (1956).
39. Ayres G. H., Johnson F. L., Anal. Chim. Acta, 23, 448 (1960).
40. Wilson R. B., Jacobs W. D., Anal. Chem., 33, 1652 (1961).
41. Stokeley J. R., Jacobs W. D., Talanta, 10, 43 (1963).
42. Stokeley J. R., Jacobs W. D., Anal. Chem., 35, 149 (1963).
43. Majumdar A. K., Mitra B. K., Anal. Chim. Acta, 33, 670 (1965).
44. Ayres G. H., Young F., Anal. Chem., 24, 165 (1952).
45. Pantani F., Talanta, 9, 15 (1962).

## РТУТЬ

Ртуть (Hg, ат. вес 200,59) может быть двух- и одновалентной. По химическим свойствам ртуть(II) близка к меди(II) и свинцу(II), а ртуть(I) — к серебру и золоту(I). Ртуть(II) образует прочные, растворимые в воде галогенидные комплексы.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ РТУТИ

#### Экстракция

Наиболее часто используемый экстракционный метод отделения ртути заключается в извлечении ее в виде дитизоната. Этот метод рассматривается подробнее при описании методики определения ртути. Экстракцией ртути из сильно кислой среды (наиболее пригодна для этого серная кислота) отделяют ртуть от Cu, Bi, Zn, Ni, Pb и других металлов (кроме Au, Pt и Pd). В присутствии хлоридов ртуть отделяется и от серебра. Соляная кислота и хлориды в не слишком высоких концентрациях не мешают экстракции дитизоната ртути. Для отделения ртути от больших количеств меди ее экстрагируют из водного раствора небольшими порциями дитизона (в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ) до появления в экстракте фиолетовой окраски, обусловленной образованием  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ .

Можно выделять ртуть путем экстрагирования ее иодидного комплекса циклогексаном или алифатическими кетонами из кислой среды [1]. Вследствие высокой устойчивости комплексов  $\text{HgI}_2$  и  $\text{HgI}_3^-$  из водного раствора выпадают стехиометрические (в отношении ртути), небольшие количества иодидов.

Из раствора, содержащего цитрат и комплексов III и забуференного карбонатом, ртуть экстрагируют в виде диэтилдитиокарбамата (в  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$ ) [2]. Со ртутью экстрагируются только висмут, медь и таллий(III).

Моррис и Уильямс [3] исследовали условия выделения ртути путем экстрагирования трибутилфосфатом из раствора в соляной кислоте различной концентрации. Шпеккер с сотр. [4] исследовал экстракцию трибутилфосфатом комплексов ртути с различными галогенами.

Следы ртути в угле выделяют, экстрагируя измельченный образец насыщенным раствором сульфида натрия [5]. При этом серебро вообще не экстрагируется, а медь извлекается лишь частично.

## Осаждение

При отсутствии больших количеств других металлов II аналитической группы ртуть выделяют осаждением в виде сульфида путем насыщения кислого раствора сероводородом [6]. В качестве носителей наиболее пригодны кадмий, мышьяк и медь. Следы ртути выделяют количественно также в виде сульфида из нейтральной или слабо щелочной среды, причем в качестве носителя можно взять металл, осаждающийся в виде сульфида или гидроокиси [7].

Ртуть (вместе с благородными металлами, например серебром, золотом и платиной) можно выделить из раствора путем ее восстановления до металла. Восстановителем служит гидроксиламин или хлорид олова [8]. Ртуть выделяют также цементацией при помощи менее благородных металлов (Cu, Fe, Zn) или электролитически на платиновом катоде [6].

## Отгонка и другие методы отделения

Используя летучесть элементной ртути, перегоняют ее из раствора в струе водяного пара или воздуха после восстановления хлоридом олова [9, 10]. Пары ртути поглощают раствором  $\text{KMnO}_4$ . Брукс и Соломон [11] отгоняли ртуть, нагревая образец в кварцевой колбе.

Ртуть отделяют также в виде хлорида ртути(II), который отгоняют из раствора в концентрированной серной кислоте в токе хлора или из смеси серной (1 : 1) и соляной (1 : 1) кислот [12].

Де и Маджумдар [13] отделяли ртуть от серебра и свинца на катионите дауэкс-50. Из смолы в Н-форме, на которой адсорбировались все три металла, сначала вымывают свинец 0,25 н. раствором ацетата аммония, затем серебро 0,5 н. раствором аммиака и, наконец, ртуть 4 н. раствором аммиака.

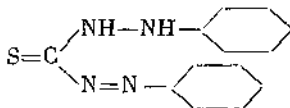
Фриц и Гарральда [14] разделяли адсорбированные на катионите Hg, Bi, Cd и Pb вымыванием 0,1—0,6 н. бромистоводородной кислотой. При этом другие металлы не вымываются.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ

Безупречным методом в отношении чувствительности и селективности является экстракционно-фотометрический метод с применением дитизона. Этот метод широко применяют в исследованиях биологического материала и пищевых продуктов на содержание следов ртути. Заслуживает внимания простой и селективный косвенный метод определения ртути с использованием карбамата меди. Другие методы, вкратце рассматриваемые ниже, до сих пор не нашли серьезного практического применения.

## Дитизоновый метод

Ионы ртути(II) в кислой среде и при избытке дитизона (см. стр. 37)



образуют растворимый в четыреххлористом углероде (или хлороформе) оранжево-желтый первичный дитизонат  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ , который используют в фотометрических методах определения ртути (15—17). Молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 485 \text{ нм}$  составляет  $7,1 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,35). При недостатке дитизона в нейтральной или слабо щелочной среде образуется фиолетовый вторичный дитизонат  $\text{HgDz}$  [18, 19].

Дитизонат ртути  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  легко образуется даже при встряхивании дитизона с 10 н. раствором серной кислоты, содержащим ртуть. Соляная

кислота при концентрации выше 1 н. затрудняет получение дитизоната ртути(II) вследствие образования прочных в этих условиях хлоридных комплексов ртути. Дитизонат  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  устойчив к действию разбавленных щелочей (например, 2 н. едкого натра), что имеет значение при одноцветном методе, когда вымывают свободный дитизон из экстракта. Раствор  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  в четыреххлористом углероде чувствителен к действию света и изменяет свою окраску на коричневую, а затем зеленовато-синюю. В темноте, а также при встряхивании экстракта с разбавленной серной кислотой постепенно восстанавливается оранжево-желтый цвет. При встряхивании экстракта в четыреххлористом углероде с разбавленной уксусной кислотой, которая немного растворяется в  $\text{CCl}_4$ , желтый цвет  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  становится более устойчивым.

Из сильно кислых растворов дитизон (в  $\text{CCl}_4$ ) экстрагирует вместе со ртутью благородные металлы [Pt(II), Au, Pd, Ag] и медь. При  $\text{pH} \sim 0$  висмут и другие металлы не экстрагируются дитизоном, даже если они присутствуют в количестве большем, чем ртуть.

Для отделения от меди используют свойство ртути образовывать в кислой среде прочные бромидные и иодидные комплексы. В 1 н. соляной кислоте в присутствии иодида калия дитизоном экстрагируется только медь. После повышения  $\text{pH}$  раствора иодидный комплекс ртути разлагается и можно экстрагировать ртуть дитизоном [16, 17]. Из кислого раствора ртуть экстрагируют вместе с медью. Их экстракт встряхивают с кислым раствором иодида или бромида калия, причем ртуть переходит в водный слой, откуда ее вновь извлекают после добавления аммиака.

Очень удобен метод определения ртути в присутствии меди при использовании так называемой селективной экстракции. Вследствие значительно большей скорости образования дитизоната ртути по сравнению с дитизонатом меди экстрагируют водный раствор при  $\text{pH} \sim 0$  небольшими порциями дитизона в четыреххлористом углероде до того момента, когда последняя порция не приобретет фиолетовую окраску, обусловленную образованием дитизоната меди.

Из слабо кислой среды при  $\text{pH} \sim 4$  в присутствии комплексона III ртуть экстрагируют из раствора, содержащего Pb, Cu, Bi, Ni, Zn и др. [20].

Ртуть можно экстрагировать в присутствии серебра в том случае, если водный раствор содержит хлориды или роданиды. При встряхивании экстракта, содержащего дитизонаты ртути и серебра в четыреххлористом углероде, с 1 н. соляной кислотой в течение 20 сек серебро количественно переходит в водную фазу (в виде  $\text{AgCl}_2^-$ ), а ртуть полностью остается в органической фазе [7].

Перед определением ртути отделяют мешающий палладий экстракцией диметилглиоксимом или осаждением. В случае селективной экстракции палладий не мешает определению ртути, так как его дитизонат образуется сравнительно медленно. Дитизонат палладия  $\text{Pd}(\text{HDz})_2$  окрашен в темно-зеленый цвет.

Перед определением ртути золото и платину следует отделять, например, селективным восстановлением до металла.

При помощи дитизона определяют ртуть одноцветным [20—22] и двухцветным [23—25] методами или экстракционным титрованием [12, 15]. Свободный дитизон в одноцветном методе удаляют разбавленным аммиаком или 0,2 н. раствором едкого натра. Затем фотометрируют желто-оранжевый раствор  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  или соответствующий ему зеленый раствор дитизона (максимум поглощения при  $\lambda = 620 \text{ мк}$ ), полученный после разложения  $\text{Hg}(\text{HDz})_2$  водным раствором иодида калия. Исаакс и сотр. [26] отделяли дитизонат ртути от свободного дитизона на колонке с окисью алюминия.

Дитизон реагирует также с ртутьорганическими ионами (например, с ионами фенилртути), и эту реакцию используют для их определения [27—29].

Вместо дитизона для определения ртути иногда применяют его аналог ди-2-нафтилтиокарбазон [30—32].

Метод с применением дитизона часто используют для фотометрического определения ртути в биологических материалах [23—25, 30], в частности в моче [22, 34, 35], в пищевых продуктах [36—42], углях [43] и продуктах их переработки [44], промышленных сточных водах [45], воздухе [46], растворах солей и щелочей [10], рудах и минералах [47, 48], селене [49, 50], сплавах меди [51], олове [7], соединениях урана [52].

### Реагенты и растворы

1. Дитизон, 0,001%-ный раствор в четыреххлористом углероде. О способе приготовления см. стр. 362.

2. Стандартный раствор ртути, содержащий 1 мг/мл Hg. Растворяют 3,3360 г нитрата ртути(II)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  в воде с добавлением 1 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют раствор водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Уксусная кислота, 2 н. раствор (приблизительно 10%-ный). Раствор очищают встряхиванием с раствором дитизона в четыреххлористом углероде.

4. Раствор иодида калия, pH 4. Растворяют 15 г KI и 5 г кислого фталата калия и доливают водой до 250 мл. Добавляют по каплям 0,1 н. раствор гипосульфита для удаления свободного иода. Очищают раствор от следов металлов встряхиванием с раствором дитизона в четыреххлористом углероде.

5. Четыреххлористый углерод

### Методика определения

Анализируемый раствор, содержащий не более 50 мкг ртути и не содержащий Au, Pt и Pd, подкисляют соляной кислотой приблизительно до 2 н. концентрации HCl и экстрагируют в делительной воронке ртуть небольшими порциями раствора дитизона (1 мл 0,001%-ного раствора дитизона соответствует 3,9 мкг ртути). Последняя порция дитизона не должна изменять свой зеленый цвет или может приобрести фиолетовую окраску от начинающего образовываться дитизоната меди.

Из объединенного экстракта удаляют свободный дитизон, встряхивая его с разбавленным раствором аммиака (2 капли концентрированного раствора аммиака в 25 мл воды), после чего встряхивают экстракт с разбавленной уксусной кислотой. Разбавляют желто-оранжевый раствор дитизоната ртути четыреххлористым углеродом в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньше) и перемешивают. Фотометрируют раствор при 485 нм (синие-зеленый фильтр); в качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод.

**Примечание.** Для устранения влияния возможных примесей меди на определение ртути измеряют поглощение экстракта при 630 нм (максимум поглощения дитизона), затем встряхивают экстракт с раствором иодида калия, забуференным при pH ~ 4. При этом дитизонат ртути разлагается с выделением эквивалентного количества дитизона; снова измеряют поглощение экстракта при 620 нм. Разность в величинах поглощения соответствует содержанию ртути.

### Другие методы определения ртути

Вашак и Шедивец [53], а также другие авторы [54, 55] предложили применять диэтилдитиокарбамат меди для косвенного фотометрического определения ртути. Оранжево-коричневый раствор  $\text{Cu}(\text{ДДТК})_2$  в четыреххлористом углероде встряхивают с водным раствором, содержащим ртуть.

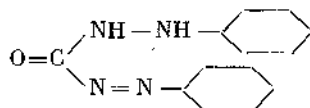
Образуется прочный бесцветный карбамат ртути(II), а выделенная медь переходит в водную фазу.



По степени обесцвечивания раствора в четыреххлористом углероде определяют содержание ртути.

На этом же основан метод Михала и Зыки [56, 57] с использованием дикупрала (дисульфид тетраэтилтиурама). Желто-коричневый бензольный раствор комплекса дикупрала с медью(II), или меркупрала, обесцвечивается в результате образования бесцветного, но более прочного комплекса дикупрала со ртутью(II). Подобен этому и метод определения ртути с использованием комплекса меди с тиурамом [58].

Ряд органических реагентов применяют для прямого фотометрического определения ртути, а именно дифенилкарбазон [31, 59, 60]



цинкон [61], катион [62], метилтимоловый синий [63], диметиламинобензильденроданин (роданин) [6], 4,4'-бис-(диметиламино)тибензофенон (тиокетон Михлера) [64], бензоилфенилгидроксиламин [65].

Для определения ртути и ее соединений в воздухе их поглощают иодированным активированным углем. При нагревании угля пары ртути попадают на бумажку, насыщенную сульфидом селена [66]. По степени потемнения пятна определяют количество ртути.

Ртуть(II) вытесняет из железистосинеродистых ионов железо(II), которое дает соответствующую окраску с находящимся в растворе 2,2'-дипиридилом или 1,10-фенантролином; на этом основывается косвенный метод определения ртути [67, 68].

Котсуи [69] экстрагировал дихлорэтаном ассоциат тетраиодида ртути и катионного комплекса дипиридила с железом(II). Влияние большинства ионов устраняется присутствием в водном растворе комплексона III.

Ионные пары галогенидных комплексов ртути с антипириновыми красителями также составляют основу экстракционно-фотометрических методов определения ртути [69a].

Определяют ртуть фотометрически в виде двойного иодида ртути и меди [70, 71], а также в виде окрашенного раствора соединения ртути с солью Рейнеке в пиридине [72].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jackwerth E., Specker H., Z. anal. Chem., **167**, 269 (1959).
2. Hakkila E. A., Waterbury G. R., Anal. Chem., **32**, 1340 (1960).
3. Morris D. F., Williams J. H., Talanta, **9**, 623 (1962).
4. Specker H., Jackwerth E., Kloppenburg H. G., Z. anal. Chem., **183**, 81 (1961).
5. Василевская А. Е., Щербакоев В. П., Каракозова Е. В., ЖАХ, **19**, 1200 (1964).
6. Jangg G., Z. anal. Chem., **183**, 255 (1961).
7. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., **10**, 449 (1965).
8. Bartlett J. N., McNabb W. W., Anal. Chem., **19**, 484 (1947).
9. Kimura Y., Miller V. L., Anal. Chim. Acta, **27**, 325 (1962).
10. Kemula W., Brachaczek W., Hulanicki A., Chem. anal., **5**, 215 (1960).
11. Brookes H. E., Solomon L. E., Analyst, **84**, 622 (1959).
12. Ensslin F., Dreyer H., Lessmann O., Z. anal. Chem., **149**, 25 (1956).
13. De A. K., Majumdar S. K., Talanta, **10**, 201 (1963).
14. Frits J. S., Garralda B. B., Anal. Chem., **34**, 102 (1962).
15. Melles J. L., Bree de W., Rec. trav. chim., **72**, 576 (1953).
16. Friedeberg H. D., Anal. Chem., **27**, 88 (1955).

17. Irving H., Andrew G., Risdon E. J., J. Chem. Soc., 1949, 541.
18. Breant M., Bull. Soc. chim. France, 1956, 948.
19. Duncan J. F., Thomas F. G., J. Chem. Soc., 1960, 2814.
20. Vařak V., Šedivec V., Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 1076 (1950).
21. Vesterberg R., Mikrochemie, 36/37, 967 (1951).
22. Rolfe A. C., Russell F. R., Wilkinson N. T., Analyst, 80, 523 (1955).
23. Polley D., Miller V. L., Anal. Chem., 27, 1162 (1955).
24. Barrett F. R., Analyst, 81, 294 (1956).
25. Wannrop H., Dyfverman A., Arkiv Kemi, 9, 7 (1956).
26. Isaacs M. D., Morris P., Stuckey R. E., Analyst, 82, 203 (1957).
27. Miller V. L., Polley D., Anal. Chem., 26, 1333 (1954).
28. Miller V. L., Lillis D., Csonka E., Anal. Chem., 30, 1705 (1958).
29. Irving H., Cox J. J., J. Chem. Soc., 1963, 466.
30. Truhaut R., Boudène C., Bull. Soc. chim. France, 1959, 1850.
31. Vignoli L., Badre R., Morel M. C., Ardorino J., Chim. analyt., 45, 53 (1963).
32. Тушова Б. Г., Андреев А. М., Бажанова Л. А., ЖАХ, 20, 1200 (1965).
33. Hintzsche E., Chem. Techn., 8, 670 (1956).
34. Gray D. J., Analyst, 77, 436 (1952).
35. Miller V. L., Swanberg F., Anal. Chem., 29, 391 (1957).
36. Arthington W., Hulme A. C., Analyst, 76, 211 (1951).
37. Abbott D. C., Johnson E. I., Analyst, 82, 206 (1957).
38. Joint Mercury Residual Panel, Analyst, 86, 608 (1961).
39. Piechocka J., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 12, 101 (1961).
40. Hordyńska S., Legatowa B., Bernstein I., Chem. anal., 7, 567 (1962).
41. Legatowa B., Hordyńska S., Bernstein I., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 14, 221 (1963).
42. Analytical Methods Committee, Analyst, 85, 643 (1960); 90, 515 (1965).
43. Василевская А. Е., Щербанов В. П., Клименчук В. И., Зав. лаб., 28, 415 (1962).
44. Щербанов В. П., Василевская А. Е., ЖАХ, 19, 308 (1964).
45. Joint ABCM-SAC Committee, Analyst, 81, 176 (1956).
46. Drew R. G., King E., Analyst 82, 461 (1957).
47. Финкельштейн Д. Н., Петропавловская И. Б., Зав. лаб., 20, 155 (1954).
48. Krouzek E., Povondra P., Chem. Listy, 52, 1825 (1958).
49. Uehara S., Hamada S., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 63, 1580 (1960).
50. Pollock E. N., Talanta, 11, 1548 (1964).
51. Ichiryu A., Sawada T., Japan Analyst, 12, 429 (1963).
52. Marecek J., Singer E., Z. anal. Chem., 203, 336 (1964).
53. Vařak V., Šedivec V., Chem. Listy, 45, 437 (1951).
54. Komatsu S., Kuwano S., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 83, 1262 (1962).
55. Tertoolen J. W., Buijze C., Van Kolmeschate G. J., Chemist-Analyst, 52, 100 (1963).
56. Michal J., Zyka J., Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1135 (1957).
57. Michal J., Pavlikova E., Zyka J., Z. anal. Chem., 159, 321 (1958).
58. Гершунс А. Л., Байль Е. И., Мирная А. П., Расстригина И. А., Сигалова Л. В., Зав. лаб., 27, 1465 (1961).
59. Kemula W., Janowska A., Chem. anal., 3, 587 (1958).
60. Balt S., Van Dalen E., Anal. Chim. Acta, 27, 416 (1962).
61. Morris A. G., Analyst, 82, 34 (1957).
62. Chavanne P., Geronimi C., Anal. Chim. Acta, 19, 442 (1958).
63. Iritani N., Miyahara T., Japan Analyst, 12, 1183 (1963).
64. Cheng K. L., Goydich B. L., Microchem. J., 10, 158 (1966).
65. Das B., Shome S. C., Anal. Chim. Acta, 35, 345 (1966).
66. Sergeant G. A., Dixon B. E., Lidzey R. G., Analyst, 82, 27 (1957).
67. Karas V., Pinter T., Croat. Chem. Acta, 30, 141 (1958).
68. Prasad Z., Chem. anal., 7, 617 (1962).
69. Kotsuji K., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 402 (1965).
- 69a. Бусее А. И., Хинтибидзе Л. С., ЖАХ, 22, 694, 857 (1967).
70. Финкельштейн Д. Н., Петропавловская И. Б., Зав. лаб., 20, 155 (1954).
71. Щербанов В. П., Коновалова Р. М., Зав. лаб., 23, 663 (1957).
72. Weyers J., Chem. anal., 5, 95 (1960).

## РУТЕНИЙ

Рутений (Ru, ат. вес 101,07) относится к группе платиновых металлов и обычно встречается в восьми-, шести-, четырех- и трехвалентном состоянии. Под действием сильных окислителей (например,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Cl}_2$  в щелочной среде) соединения рутения превращаются в четырехокись  $\text{RuO}_4$  — летучее и ядовитое соединение. Рутений(VI) устойчив только в щелочных растворах



(оранжевый рутенат  $\text{RuO}_4^{2-}$ ). В растворах соляной кислоты образуются хлоридные комплексы рутения четырех- и трехвалентного. Железо(II) и иодиды восстанавливают  $\text{Ru(IV)}$  до  $\text{Ru(III)}$ . Цинк в слабо кислой среде восстанавливает соединения рутения до металла.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ

Работы, в которых рассматриваются методы выделения и разделения платиновых металлов, описаны в разделе «Платина» (стр. 306).

#### Отгонка четырехокиси рутения

Чаще всего применяют селективный метод отделения рутения, в котором используется летучесть четырехокиси рутения [1—6]. Вместе с рутением перегоняются только  $\text{OsO}_4$  и частично  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Для окисления рутения трех- и четырехвалентного в сернокислой среде применяют  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ . Дистиллят с  $\text{RuO}_4$  поглощают кислым раствором, содержащим восстановители, или щелочным раствором с образованием  $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ . Менис и Поуэл [6] выделяли  $\text{RuO}_4$  путем нагревания сухого образца, смешанного с  $\text{NaBiO}_3$ , в кварцевой лодочке, помещенной в трубчатую печь, в атмосфере влажного кислорода.

Осмий отделяют от рутения путем предварительной отгонки. Если раствор осмия в серной кислоте нагревать до температуры кипения в присутствии перекиси водорода, то образуется и испаряется  $\text{OsO}_4$ . В этих условиях рутений остается в низковалентном состоянии [1]. По другому методу рутений и осмий окисляют до четырехокисей при помощи  $\text{KMnO}_4$ . Добавляемое затем железо(II) восстанавливает избыток  $\text{MnO}_4^-$ , а также рутений (VIII). Далее окисляют азотной кислотой непрореагировавшее железо(II) и отгоняют  $\text{OsO}_4$  [7]. После отделения  $\text{OsO}_4$  окисляют рутений до  $\text{RuO}_4$ , который затем и отгоняют.

#### Экстракция и другие методы

Четырехокись рутения как ковалентное соединение можно экстрагировать неполярными растворителями ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) из среды разбавленной серной или азотной кислоты. Для окисления рутения, кроме указанных окислителей, можно применять окись серебра(II) в азотнокислой или сернокислой среде [7—10]. Рутений реэкстрагируют из экстракта его в четыреххлористом углероде 2 н. серной кислотой, содержащей сульфит, или раствором едкого кали. Быстрее идет реэкстракция водным раствором  $\text{NaSCN}$ . Образующийся при этом роданидный комплекс рутения можно сразу же фотометрировать [11].

Выделение рутения и осмия пробирными методами с применением в качестве коллектора железоникелемедного сплава или олова рассматривается в двух работах [12, 13].

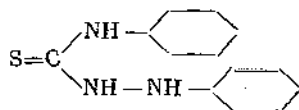
Рутений можно отделять осаждением в виде сульфида, насыщая раствор сероводородом под давлением [13а].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ

Разработано довольно много фотометрических методов определения рутения, но все они не отличаются высокой чувствительностью. Вследствие специфичности отделения рутения в виде  $\text{RuO}_4$  низкая селективность этих методов не имеет существенного значения. Исчерпывающий обзор фотометрических методов определения рутения содержится в работах Бимиша и Мак-Брайда [14, 15].

### Метод с применением дифенилтиосемикарбазида

1,4-Дифенилтиосемикарбазид, производное тиомочевины, стали приме-



нять для фотометрического определения рутения благодаря работам Хара и Сендела [5]. При непродолжительном нагревании реагента с раствором рутения в присутствии хлорида олова как восстановителя образуется красно-фиолетовый комплекс, растворимый в хлороформе. Состав комплекса еще не выяснен; вероятно, рутений в комплексе трехвалентен.

Молярный коэффициент поглощения раствора комплекса в хлороформе равен  $1,01 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,10) при  $\lambda_{\text{макс}} = 560 \text{ нм}$ . В условиях определения рутения реагент почти не поглощает света.

Окраска раствора развивается быстрее с увеличением концентрации соляной кислоты. Оптимальная кислотность соответствует 5,5–6,5 н. соляной кислоте. Максимальная окраска достигается при нагревании раствора в течение 10–15 мин при  $100^\circ$ . Концентрация хлорида олова должна соответствовать 0,5–0,7 мл 5%-ного раствора  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , считая на 50 мл окрашенного раствора.

Определению рутения по этому методу не мешает осмий, количество которого может быть в 10 раз больше, чем рутения. Рений несколько завышает результаты.

Перед проведением определения при помощи 1,4-дифенилтиосемикарбазида следует отделить рутений в виде  $\text{RuO}_4$  путем перегонки или экстракции. Раствор, из которого отгоняют  $\text{RuO}_4$ , не должен содержать азотной или соляной кислоты. Эти кислоты удаляют, выпаривая анализируемый раствор с серной кислотой до появления белого дыма.

Гайлман и Ниб [16] рекомендовали для определения рутения 2,4-дифенилтиосемикарбазид. Этот реагент несколько хуже 1,4-дифенилтиосемикарбазида, так как окраска его комплекса с рутением менее устойчива.

### Реагенты и растворы

1. 1,4-Дифенилтиосемикарбазид, насыщенный раствор в метиловом спирте.

2. Стандартный раствор рутения, содержащий 1 мг/мл Ru. В серебряном тигле сплавляют 0,1000 г порошкообразного рутения соответствующей чистоты с 2 г перекиси натрия. Плав растворяют в воде, нейтрализуют и слабо подкисляют соляной кислотой (1 : 1). В случае появления осадка  $\text{AgCl}$  раствор фильтруют и затем разбавляют водой до метки в мерной колбе на 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

Стандартный раствор можно приготовить из хлорида или сульфата рутения трех- или четырехвалентного. В этом случае необходимо проверить титр раствора весовым методом.

3. Висмутат натрия  $\text{NaBiO}_3$ , кристаллический.

4. Хлорид олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5%-ный раствор в соляной кислоте (1 : 1), свежеприготовленный.

5. Хлороформ.

### Методика определения

Отделение рутения путем отгонки. Анализируемый раствор в 1 н. серной кислоте (около 25 мл), содержащий не более 200 мкг рутения, помещают в колбу для перегонки емкостью 50 мл. Добавляют

1 мл 1%-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  (раствор не должен обесцвечиваться) и 0,5 г  $\text{NaBiO}_3$ . Подсоединяют колбу к прямому холодильнику с приемником, содержащим 0,6 мл раствора  $\text{SnCl}_2$  в 20 мл соляной кислоты (1 : 1). Нагревают колбу и пропускают через находящуюся в ней жидкость струю воздуха со скоростью два пузырька в секунду. Доведя раствор до кипения, поддерживают кипение в течение 5 мин, после чего прекращают перегонку.

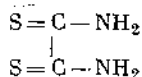
**Определение рутения.** К дистилляту в конической колбе добавляют 6,5 н. соляную кислоту до объема около 50 мл, приливают 5 мл раствора 1,4-дифенилтиосемикарбазида, перемешивают и погружают на 12 мин в кипящую водяную баню. Затем охлажденный раствор переносят в делительную воронку и встряхивают с двумя порциями хлороформа (по 1 мин с каждой порцией). Объединенные экстракты в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньше, соответственно количеству рутения) доливают до метки растворителем и фотометрируют при 560 нм (желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

Если раствор в хлороформе непрозрачен, его фильтруют через сухой фильтр.

### Другие методы определения рутения

Тиомочевина  $\text{S} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$  взаимодействует с рутением(III) в кислом растворе при нагревании, образуя синий растворимый в воде комплекс. Основанный на этой реакции метод прост, но мало чувствителен. Молярный коэффициент погашения при 620 нм приблизительно равен  $4,0 \cdot 10^3$ . Комплекс рутения с дифенилтиомочевинной [16, 20] можно экстрагировать хлороформом, и при этом чувствительность повышается. Пилипенко и Середа [21] применяли для определения рутения селеномочевину.

Метод с применением рубановой кислоты (дитиооксамида) [22—24] более



чем в 2 раза чувствительнее метода с тиомочевинной. В системе образуется сине-зеленый комплекс. Якобс и Йоз [25] предложили родственный реагент — N,N'-бис-(3-диметиламинопропил)-дитиооксамид. К серусодержащим органическим реагентам на рутений относится также дитиофталимид [26].

Среди методов с реагентами, в которых атомом-лигандом является азот, отличаются высокой чувствительностью ( $\epsilon = 1,0 \cdot 10^4 - 2,0 \cdot 10^4$ ) методы с применением нитрозоафтола [27—29] и нитрозо-R-соли [30, 31].

Банкс и О'Лафлин [2] разработали метод с использованием 1,10-фенантролина — известного реагента на железо(II). В солянокислой среде и в присутствии гидроксиламина как восстановителя при нагревании постепенно образуется желтый комплекс рутения(II)  $[\text{Ru}(\text{fen})_3]^{2+}$ . Молярный коэффициент погашения равен  $1,85 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 448$  нм. Для получения максимальной окраски надо нагревать раствор в течение 2 час при температуре 100°.

Кроме указанных, в фотометрии рутения используются следующие органические реагенты: *n*-нитрозодиметиланилин [32], 1-нафтиламино-3,5,7-три-сульфокислота [3], 2-амино-8-нафтол-6-сульфокислота [33], антралиновая кислота [34], ацетилацетон [35].

При избытке роданидов в среде 0,1 н. соляной кислоты образуется синий комплекс рутения(III). В системе образуются комплексы от катионного  $[\text{RuSCN}]^{2+}$  до отрицательно заряженного  $[\text{RuSCN}]^{2-}$  [18, 36]. Метод с применением роданидов [11, 37] менее чувствителен (коэффициент  $\epsilon = 3,6 \cdot 10^3$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 590$  нм). Комплекс можно экстрагировать гексоном [38].

Другой метод определения рутения с применением неорганического реагента основан на окраске бромидных комплексов рутения(IV). При  $\lambda_{\text{макс}} = 535$  нм коэффициент  $\epsilon = 2,55 \cdot 10^3$ .

Для определения сравнительно больших количеств рутения рекомендуются методы, в которых используется оранжевая окраска ( $\lambda_{\text{макс}} = 465 \text{ нм}$ ) ионов рутената ( $\text{RuO}_4^{2-}$ ) [10, 40] и зеленовато-желтая ( $\lambda_{\text{макс}} = 380 \text{ нм}$ ) ионов перрутената ( $\text{RuO}_4^-$ ) [4, 41, 42]. Рутенат образуется при поглощении  $\text{RuO}_4$  раствором щелочи или при экстракции  $\text{RuO}_4$  щелочью из раствора в четыреххлористом углеороде. Перрутенат образуется в щелочной среде в присутствии гипохлорита или периодата.

Эль Гебели [43] окислял рутений(III) до рутения(IV) хлором; избыток последнего удаляли путем кипячения раствора. Рутений(IV) выделяет из иодида калия эквивалентное количество иода, окраску которого измеряли при 410 нм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Westland A. D., Beamish F. E., Anal. Chem., 26, 739 (1954).
2. Banks C. V., O'Laughlin J. W., Anal. chem., 1412 (1957).
3. Steele E. L., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 20, 241 (1959).
4. Larsen R. P., Ross L. E., Anal. Chem., 31, 176 (1959).
5. Hara T., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 23, 65 (1960).
6. Menis O., Powell R. H., Anal. Chem., 34, 166 (1962).
7. Surasitti C., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 22, 261 (1960).
8. Martin F. S., J. Chem. Soc., 1954, 2564.
9. Besdek M., Mencil J., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 711 (1965).
10. Anderson C. J., Del Grosso R., Ortner M. H., Anal. Chem., 33, 646 (1961).
11. Belew W. L., Wilson G. R., Corbin L. T., Anal. Chem., 33, 886 (1961).
12. Kavanagh J. M., Beamish F. E., Anal. Chem., 32, 490 (1960).
13. Faye G. H., Anal. Chem., 37, 696 (1965).
- 13a. Rao M. N., Z. anal. Chem., 227, 326 (1967).
14. Beamish F. E., McBryde W. A., Anal. Chim. Acta, 9, 349 (1953); 18, 551 (1958).
15. Beamish F. E., Talanta, 12, 789 (1965).
16. Geilmann W., Neeb R., Z. anal. Chem., 152, 96 (1956).
17. Ayres G. H., Young F., Anal., Chem., 22, 1277 (1950).
18. Yaffe R. P., Voigt A. F., J. Am. Chem. Soc., 74, 2500, 2503 (1952).
19. Mustil A., Pietsch R., Z. anal., Chem., 137, 259 (1953).
20. Knight S. B., Parks R. L., Leidt S. C., Parks K. L., Anal. Chem., 29, 571 (1957).
21. Пулипенко А. Т., Середа И. П., ЖАХ, 16, 73 (1961).
22. Ayres G. H., Young F., Anal. Chem., 22, 1281 (1950).
23. Yaffe R. P., Voigt A. F., J. Am. Chem. Soc., 74, 3163 (1952).
24. Kolafik Z., Konecny C., Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 1775 (1960).
25. Jacobs W. D., Yoe J. H., Talanta, 2, 270 (1959).
26. Шаенская В. И., Бижбулатова А. Б., Вестн. МГУ, Химия, 1961, № 6, 51.
27. Manning D. L., Menis O., Anal. Chem., 34, 94 (1962).
28. Konecny C., Anal. Chim. Acta, 29, 423 (1963).
29. Kesser G., Meyer R. J., Larsen R. P., Anal. Chem., 38, 221 (1966).
30. Nath S., Agarwal R. P., Chim. analyt., 47, 257 (1965).
31. Miller D. J., Srivastava S. C., Good M. L., Anal. Chem., 37, 739 (1965).
32. Currah J. E., Fischel A., McBryde W. A., Beamish F. E., Anal. Chem., 24, 1980 (1952).
33. Popa G., Lazar C., Anal. Chim. Acta, 33, 676 (1965).
34. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Z. anal. Chem., 178, 401 (1961).
35. Brandstettr J., Vrestal J., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 393 (1961).
36. Шаенская В. И., Пискунов Е. М., Хвостова В. П., Вестн. МГУ, Химия, 1963, № 2, 35; 1964, № 4, 62.
37. Oka Y., Kato T., J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sect., 84, 249, 254 (1963).
38. Forsythe J. H., Magee R. J., Wilson C. L., Talanta, 3, 324 (1960).
39. Середа И. П., Масаеу Н. Н., Укр. хм. ж., 32, 755 (1966).
40. Marshall E. D., Rickard R. R., Anal. Chem., 22, 795 (1950).
41. Stoner G. A., Anal. Chem., 27, 1186 (1955).
42. Dinstl G., Hecht F., Mikrochim. Acta, 1963, 895.
43. El Guebely M. A., Anal. Chim. Acta, 15, 530 (1956).

#### СВИНЕЦ

Свинец (Pb, ат. вес 207,19) встречается в соединениях в двух- и четырехвалентном состояниях. Соединения свинца(IV) имеют кислотный характер, в растворах не существуют. Гидроксид свинца  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  обладает амфотер-

ными свойствами; осаждается при pH 7—13. Свинец(II) образует тартратные, ацетатные, гипосульфитные комплексы, а также соединения с комплексом III. Хлоридные комплексы сравнительно мало устойчивы.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

### Экстракция

Из экстракционных методов отделения свинца от других элементов следует указать прежде всего экстракцию дитизоном (из нейтральной или щелочной среды), которая подробнее описана ниже. В случае отделения сравнительно больших количеств свинца (например, 1—5 мг) экстрагируют раствором дитизона в хлороформе [1] вследствие большей растворимости дитизоната свинца в хлороформе, чем в четыреххлористом углероде.

Из слабо кислой среды свинец выделяют экстракцией в виде дитиокарбамата [2—5]. Для этого рекомендуется раствор диэтилдитиокарбамата диэтиламмония в хлороформе. Водная среда, из которой экстрагируют свинец, может быть и нейтральной (в присутствии цитратов) или щелочной (в присутствии цианидов и тартратов).

Из разбавленной соляной кислоты свинец экстрагируют в виде иодидного комплекса гексоном или метилизопропилкетона [6]. Иодидный комплекс экстрагируют и хлороформом в присутствии трибутиламина [7].

### Осаждение

Из слабо кислого раствора (pH не ниже 2) выделяют микрограммовые количества свинца в виде сульфида, используя серебро, медь или ртуть в качестве носителя [8—10]. Присутствие цитратов препятствует выделению железа и некоторых других металлов.

Следы свинца выделяют количественно аммиаком в виде гидроокиси, используя лантан в качестве носителя [11]. Свинец выделяют также соосаждением с сульфатом стронция [12], сульфатом бария [10, 13], хроматом бария [14] или карбонатом кальция [15].

### Ионный обмен и другие методы

Анионный характер хлоридного комплекса свинца используют для отделения свинца на сильно основных анионитах [16—18]. Из 1 н. раствора соляной кислоты на колонке задерживаются свинец и висмут, а с элюатом выходят Ca, Ba, Cu, Fe, Sn и Tl. 0,01 н. раствором соляной кислоты вымывают свинец, а висмут остается на колонке.

Стрелов и Тоерин [19] пропускали через сильно основной анионит раствор металлов в 0,1—4 н. бромистоводородной кислоте. Из задержавшихся на колонке металлов большинство вымывалось 0,1 н. раствором бромистоводородной кислоты. Затем смесью 0,3 н. азотной кислоты и 0,025 н. бромистоводородной кислоты вымывался только свинец. На колонке оставались Bi, Cd, Tl, Hg, Au, Pt и Pd.

Из раствора свинца в смеси, состоящей из 90% тетрагидрофурана и 10% 5 н. азотной кислоты, свинец сорбируется на анионите дауэкс-1 прочнее, чем многие другие металлы [20].

С катионита свинец смывают 1 М раствором ацетата аммония и таким образом отделяют его, в частности, от бария, стронция и алюминия [21].

При электролитическом анодном отделении свинца в виде  $PbO_2$  Умланд и Кирхнер [22] рекомендовали применять 5—9%-ную азотную кислоту.

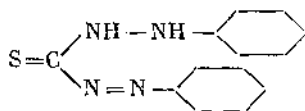
Летучесть свинца используется для отделения его при температуре 1400° в графитовой печи с индукционным обогревом. Пары свинца конденсируются на поверхности кварца, охлаждаемого водой [23].

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

Наиболее широко применяемым и, несомненно, самым эффективным экстракционно-фотометрическим методом определения свинца является дитизоновый метод. Известны и другие методы (вкратце рассматриваемые ниже), но их не очень много и они имеют ограниченное значение в фотометрии свинца.

### Дитизоновый метод

При встряхивании нейтрального или слабо щелочного раствора свинца с дитизоном (см. стр. 37) в четыреххлористом углероде образуется красно-



розовый первичный дитизонат  $Pb(HDz)_2$ , растворимый в четыреххлористом углероде, хлороформе и бензоле. Оптимальная для экстракции свинца область значений pH 7—11 [24—28].

Молярный коэффициент поглощения комплекса при длине волны, соответствующей максимальному поглощению ( $\lambda = 520$  нм), равен  $6,86 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,33). Растворы  $Pb(HDz)_2$ , защищенные от прямого солнечного света, устойчивы. Кривая 3 на рис. 17 (стр. 40) характеризует поглощение дитизонатом свинца в четыреххлористом углероде.

Из вариантов метода с применением дитизона используют прежде всего фотометрический одноцветный метод [29, 30]. Иногда применяют также двухцветный [31] и двухцветный реверсионный методы [32], экстракционное титрование [33] и спектрофотометрическое титрование [34].

По одноцветному методу чаще всего обрабатывают щелочной водный раствор несколькими порциями раствора дитизона. В этом случае часть избытка дитизона переходит в водную фазу и окрашивает ее в коричневый цвет. Оставшуюся часть дитизона в фазе четыреххлористого углерода удаляют, промывая экстракт разбавленным раствором цианида калия. При высокой концентрации последнего и высоком значении pH возможны потери свинца вследствие частичного разложения его дитизоната. Фотометрируют розовый раствор  $Pb(HDz)_2$  или соответствующий ему зеленый раствор дитизона ( $\lambda_{\text{макс}} = 620$  нм), полученный после разложения розового экстракта разбавленной (0,1 н.) соляной или серной кислотой.

Главными маскирующими реагентами при фотометрическом определении свинца дитизоном являются цианиды, которые образуют прочные комплексы с Ag, Hg, Pd, Au, Cu, Zn, Cd, Ni и Co и мешают их реакции с дитизоном. Первых пять из этих металлов можно отделить от определяемого свинца предварительной экстракцией дитизоном из кислой среды (pH < 1).

Вместе со свинцом в присутствии цианидов дитизоном могут экстрагироваться ионы висмута, таллия(I) и индия. Последние экстрагируются дитизоном в четыреххлористом углероде из сравнительно слабо щелочной среды. В случае раствора с pH 10—11 — обычное значение при определении свинца — индий остается в водной фазе.

Таллий(I), экстрагированный вместе со свинцом из аммиачно-цианидного раствора, отмывают из экстракта вместе со свободным дитизоном путем встряхивания с 0,5%-ным раствором цианида калия.

При определении свинца дитизоном мешают главным образом ионы висмута, которые количественно экстрагируются раствором дитизона в области значений pH 3—10. Висмут можно предварительно экстрагировать дитизоном при pH 3. Можно также из экстракта в четыреххлористом углероде, содержащем дитизонаты висмута и свинца, извлечь свинец 0,001 н.

раствором соляной кислоты (оптимальное значение  $pH\ 3,3 \pm 0,1$ ) [35]. Затем после соответствующего повышения  $pH$  водной фазы экстрагируют свинец раствором дитизона в четыреххлористом углероде.

Добавление тартрата или цитрата к водному раствору перед проведением экстракции свинца препятствует осаждению легко гидролизующихся металлов, таких, как алюминий, железо, титан и др. В присутствии тартратов и цианидов небольшие количества железа не мешают экстракции свинца. При значительном содержании железа(III) его следует предварительно отделять. Добавление гидроксилamina создает восстановительную среду, и это используется в тех случаях, когда дитизон легко подвергается окислению, особенно в щелочном растворе.

Дианер и Куксис [36] определяли свинец дитизоном в гомогенной водно-ацетоновой среде.

Блох и Лазар [37] обратили внимание на мешающее действие ванадия(V) при определении свинца дитизоновым методом. Они установили, что даже при небольшом избытке ванадия образуются тройные фиолетовые комплексы дитизона со свинцом и ванадием.

Хендерсон и Снайдер [38] предложили метод определения диэтилсвинца и триэтилсвинца наряду с ионами свинца. Дитизон образует с ними три различно окрашенных комплекса с максимумами поглощения при 520, 487 и 435  $m\mu$ . Измерение поглощения при этих длинах волны позволяет различать эти соединения. Тетраэтилсвинец не реагирует с дитизоном.

Из многочисленных областей применения дитизонного метода можно указать работы по определению свинца в пищевых продуктах [33, 39—41], органических веществах [2, 30, 31], биологическом материале [5, 6, 29, 42], растительных веществах [43], нефтепродуктах [44], в воде и сточных водах [45—47], воздухе [48—50], щелочах [51], минералах [3, 10, 52], монаците [53], теллуровой кислоте [54], боре [35], индии [12, 14], таллии [12], ванадии [55], ниобии и его сплавах [55, 56], олове [13], серебре [11], кадмии [57], хrome и его сплавах [58], молибдене и вольфраме [59], чугуна и стали [4, 9, 60—62].

Брауэт и Мосс [42, 50] разработали автоматический вариант фотометрического метода определения свинца дитизоном.

### *Реагенты и растворы*

1. Дитизон, 0,001%-ный раствор в четыреххлористом углероде. О способе приготовления см. стр. 362.

2. Стандартный раствор свинца, содержащий 1  $mg/ml$  Pb. Растворяют 1,5980  $mg$  высушенного при температуре  $110^\circ$  нитрата свинца в воде с добавлением 1  $ml$  концентрированной азотной кислоты и разбавляют раствор водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Тартрат калия-натрия, сегнетова соль, 20%-ный раствор. Очистка: добавляют раствор аммиака до  $pH \sim 8,5$  и встряхивают смесь в делительной воронке с небольшими порциями дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока слой четыреххлористого углерода не перестанет окрашиваться в розовый цвет. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

4. Цианид калия, 10%-ный раствор. Приготавливают приблизительно 50%-ный раствор KCN и встряхивают с небольшими порциями дитизона в четыреххлористом углероде. Когда органический слой перестанет окрашиваться в розовый цвет, промывают водный раствор двумя-тремя порциями хлороформа для удаления дитизона, частично растворившегося в щелочном водном растворе. Прозрачный очищенный водный раствор цианида калия разбавляют 5-кратным количеством воды. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

5. Гидроксиламинхлоргидрат, 20%-ный раствор. pH раствора  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  в воде доводят аммиаком до значения  $\sim 8,5$ , и затем раствор очищают дитизоном, как это описано для тартрата. Раствор неустойчив, хранить его нельзя.

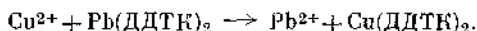
6. Четыреххлористый углерод.

#### Методика определения

К анализируемому раствору, содержащему не более 70 мкг свинца, добавляют 5 мл раствора тартрата, нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до pH  $\sim 8,5$  и переносят количественно в делительную воронку. Добавляют растворы гидроксиламина (1 мл) и цианида калия (5 мл). Полученную смесь экстрагируют несколькими порциями раствора дитизона (1 мл 0,001%-ного раствора дитизона соответствует 4,0 мкг свинца) до тех пор, пока последняя порция дитизона не перестанет окрашиваться в розовый цвет. Объединенные экстракты встряхивают в делительной воронке с двумя порциями свежеприготовленного 0,5%-ного раствора цианида калия, полученного путем разбавления водой 10%-ного раствора. Розовый экстракт промывают водой, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл (или меньше, в зависимости от количества свинца), доливают четыреххлористым углеродом до метки и перемешивают. Прозрачный раствор фотометрируют ( $\lambda = 520$  нм, зеленый фильтр); в качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод.

#### Другие методы определения свинца

Свинец образует с диэтилдитиокарбаматом натрия бесцветный растворимый в четыреххлористом углероде или хлороформе диэтилдитиокарбамат свинца  $\text{Pb}(\text{ДДТК})_2$ . Вследствие этого для фотометрического определения свинца замещают его в комплексе ионами меди с образованием прочного окрашенного диэтилдитиокарбамата меди  $\text{Cu}(\text{ДДТК})_2$ .

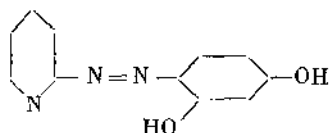


Для этого бесцветный раствор комплексного соединения свинца в четыреххлористом углероде встряхивают с водным раствором сульфата меди. Полученный коричневый раствор диэтилдитиокарбамата меди фотометрируют при 435 нм [63—65].

Примечания: 1. Для отделения свинца от висмута встряхивают экстракт с двумя порциями  $\sim 0,001$  н. соляной кислоты при pH 3,0—3,5. При этом свинец количественно переходит в водную фазу. Доводят аммиаком pH водного раствора до значения  $\sim 8,5$ , добавляют темного раствора цианида калия и экстрагируют свинец дитизоном, как описано выше.

2. Во время промывания экстракта 0,5%-ным раствором цианида калия, pH которого выше 10, часть дитизоната висмута разлагается. В тех случаях, когда после отделения от свинца необходимо определить висмут, промывают объединенный экстракт разбавленным раствором цианида, забуференным при pH  $\sim 9,5$  (см. определение висмута дитизоном, стр. 140).

#### 4-(2-Пиридилазо)резорцин



(максимум поглощения водного раствора реагента находится при  $\lambda = 412$  нм) образует с ионами свинца в аммиачно-щелочной среде красный комплекс ( $\epsilon = 4,0 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 520$  нм), который используют в методе фотометрического определения свинца [66]. Предварительно выделяют свинец экстрак-



цией иодидного комплекса гексоном. Этот метод применяют для определения свинца в стали, латуни и бронзе [15].

Лукин и сотр. рекомендуют в качестве реагента для фотометрического определения свинца азокраситель арсазен [67] и его сульфопроизводное — сульфарсазен [68], растворимое в воде.

В других методах определения свинца используются ксиленоловый оранжевый [69, 70], пирокатехиновый фиолетовый [71], дифенилкарбазон [72], 7-[ $\alpha$ -(*o*-карбометоксианилино)-бензил]-8-оксихинолин [73], а также окрашенная взвесь иодида свинца [74].

В косвенном методе определения выделяют свинец осаждением в виде хлоранилата, затем разлагают это соединение комплексоном III и по окраске хлораниловой кислоты определяют содержание свинца [75].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Norwitz G., Cohen J., Everett M. E., Anal. Chem., 32, 1132 (1960).
2. Gage J. C., Analyst, 83, 672 (1958).
3. Maynes A. D., McBryde W. A., Anal. Chem., 29, 1259 (1957).
4. Stobart J. A., Analyst, 90, 278 (1965).
5. Tompsett S. L., Analyst, 81, 330 (1956).
6. McCord W. M., Zemp J. W., Anal. Chem., 27, 1171 (1955).
7. Ziegler M., Z. anal. Chem., 180, 351 (1961).
8. Willmer T. K., Arch. Eisenhüttenw., 29, 159 (1958).
9. Claassen A., Bastings L., Analyst, 88, 67 (1963).
10. Баскова З. А., ЖАХ, 14, 75 (1959).
11. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 9, 87 (1964).
12. Назаренко В. А., Фуга Н. А., Флянтикова Г. В., Эстераис К. А., Зав. лаб., 26, 131 (1960).
13. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
14. Волкова А. И., Захарова Н. И., Укр. хим. ж., 23, 530 (1957).
15. Dagnall R. M., West T. S., Young P., Talanta, 12, 583, 589 (1965).
16. Nelson F., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 76, 5916 (1954).
17. Морачевский Ю. В., Зереева М. Н., Рабинович Р. Ш., Зав. лаб., 22, 541 (1956).
18. Johnson E. I., Polhill R. D., Analyst, 82, 238 (1957).
19. Strelow F. W., Toerien von F. S., Anal. Chem., 38, 545 (1966).
20. Korkisch J., Feik F., Anal., Chem., 36, 1793 (1964).
21. Khopkar S. M., De A. K., Talanta, 7, 7 (1960).
22. Umland F., Kirchner K., Z. anal. Chem., 143, 259 (1954).
23. Marshall R. R., Hess D. C., Anal. Chem., 32, 960 (1960).
24. Mayer F. X., Schweda P., Mikrochim. Acta, 1956, 485.
25. Weber O. A., Vouk V. B., Analyst, 85, 40, 46 (1960).
26. Kawahata M., Mochizuki H., Misaki T., Japan Analyst, 11, 448 (1962).
27. Лурье Ю. Ю., Николасова З. В., Зав. лаб., 23, 652 (1957).
28. Mathre O. B., Sandell E. B., Talanta, 11, 295 (1964).
29. Vesterberg R., Sjöholm O., Mikrochemie, 38, 81 (1951).
30. Gage J. C., Analyst, 80, 789 (1955); 82, 453 (1957).
31. Neumann F., Z. anal. Chem., 155, 340 (1957).
32. Irving H. M., Butler E. J., Analyst, 78, 571 (1953).
33. Lockwood H. C., Analyst, 79, 143 (1954).
34. Jones R. A., Szutka A., Anal. Chem., 38, 779 (1966).
35. Marczenko Z., Chem. anal., 9, 1093 (1964).
36. Diaper D. C., Kuksis A., Canad. J. Chem., 35, 1278 (1957).
37. Bloch J. M., Lazare J., Bull. Soc. chim. France, 1960, 1148.
38. Henderson S. R., Snyder L. J., Anal. Chem., 33, 1172 (1961).
39. Analytical Methods Committee, Analyst, 79, 143 (1954).
40. Bonastre J., Chim. analyt., 39, 104 (1957).
41. Abson D., Lipscomb A. G., Analyst, 82, 152 (1957).
42. Browett E. V., Moss R., Analyst, 90, 715 (1965).
43. Riebartisch K., Gottschalk G., Z. anal. Chem., 214, 179 (1965).
44. Griffing M. E., Rozek A., Snyder L. J., Henderson S. R., Anal. Chem., 29, 190 (1957).
45. Муаллер А. Д., Лубина П. И., ЖАХ, 13, 664 (1958).
46. Dozańska W., Czarnodolowa H., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 11, 127 (1960).
47. Abbott D. C., Harris J. R., Analyst, 87, 387 (1962).
48. Dixon B. E., Metson P., Analyst, 85, 122 (1960).
49. Snyder L. J., Henderson S. R., Anal. Chem., 33, 1175 (1961).
50. Moss R., Browett E. V., Analyst, 91, 428 (1966).

51. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
52. Stanton R. E., McDonald A. J., Carmichael I., Analyst, 87, 134 (1962).
53. Powell R. A., Kinser C. A., Anal. Chem., 30, 1139 (1958).
54. Veale C. R., Wood R. G., Analyst, 85, 371 (1960).
55. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Зав. лаб., 25, 28 (1959).
56. Мухина З. С., Тихонова А. А., Жемчужная И. А., Труды комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 71 (1960).
57. Вдовенко М. Е., Спиваковская Н. Е., Зав. лаб., 27, 963 (1961).
58. Мухина З. С., Тихонова А. А., Жемчужная И. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 298 (1960).
59. Püschel R., Lassner E., Mikrochim. Acta, 1965, 751.
60. Milner G. W., Nall W. R., Anal. Chim. Acta, 6, 420 (1952).
61. Meyer S., Koch O. G., Arch. Eisenhüttenw., 31, 711 (1960).
62. Jurczyk J., Hutnik, 32, 394 (1965).
63. Šedivec V., Vašák V., Chem. Listy, 46, 607 (1952).
64. Tertoolen J. F., Detmar D. A., Buijze C., Z. anal. Chem., 167, 401 (1959).
65. Булгакова А. М., Волкова А. М., ЖАХ, 15, 591 (1960).
66. Pollard F. H., Hanson P., Geary W. J., Anal. Chim. Acta, 20, 26 (1959).
67. Лукин А. М., Черная Л. С., Петрова Г. С., Соснина А. И., Зав. лаб., 28, 398 (1962).
68. Лукин А. М., Петрова Г. С., ЖАХ, 15, 295 (1960).
69. Марченко П. В., Укр. хим. ж., 30, 224 (1964).
70. Гуркина Т. В., Игошин А. М., ЖАХ, 20, 778 (1965).
71. Яковлев П. Я., Разумова Г. П., Зав. лаб., 31, 1307 (1965).
72. Trinder N., Analyst, 91, 587 (1966).
73. Umland F., Meckenstock K., Z. anal. Chem., 177, 244 (1960).
74. Meyer S., Koch O. G., Arch. Eisenhüttenw., 29, 677 (1958).
75. Wynne E. A., Burdick R. D., Fine L. H., Anal. Chem., 33, 807 (1961).

## СЕЛЕН

Селен (Se, ат. вес 78,96) образует селениды [Se(II)], селениты [Se(IV)] и селенаты [Se(VI)]. Наиболее устойчивы соединения селена(IV). Двуокись селена  $\text{SeO}_2$  — летучее соединение, легко возгоняющееся (в отличие от двуокиси теллура) и растворяющееся в воде с образованием селенистой кислоты. При растворении в азотной кислоте селен превращается в Se(IV). Сильные окислители (царская водка, сплавление с щелочью) окисляют селен до Se(VI). Достаточно мягкие восстановители восстанавливают Se(IV) и Se(VI) до элементного состояния. Вообще соединения селена легче восстанавливаются и труднее окисляются, чем соответствующие соединения теллура. Селен(IV) образует летучие хлоридные и бромидные комплексы.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА

### Отгонка

Для отделения селена чаще всего применяют отгонку в виде летучего бромида  $\text{SeBr}_4$  [1—4] или хлорида  $\text{SeCl}_4$  [1, 5, 6]. Отгонку проводят из среды бромистоводородной кислоты [в присутствии брома, который препятствует восстановлению селена(IV)] или из среды концентрированной соляной кислоты (см. стр. 347). В колбу добавляют серную или хлорную кислоту и прекращают отгонку только тогда, когда отделится весь  $\text{HBr}$  или  $\text{HCl}$ , т. е. при появлении белого дыма серной или хлорной кислоты. Пропускание тока азота через колбу способствует отгонке. Этим методом отделяют селен от теллура, который количественно остается в колбе. Вместе с селеном в приемник поступают мышьяк, германий и сурьма.

Из различных нелетучих материалов селен можно выделить в виде двуокиси  $\text{SeO}_2$  в токе кислорода, пропускаемом через кварцевую трубку с исследуемым образцом при температуре  $1000^\circ$ . Налет двуокиси селена в холодной части трубки растворяют и определяют селен любым методом [7].

### Осаждение

Селен относится к элементам, которые легко восстанавливаются химическими веществами до элементного состояния, и это свойство используется для его выделения [11]. В качестве восстановителей применяют преимущественно хлорид олова, двуокись серы, гипофосфит и гидразин. В случае следовых количеств селена носителями служит мышьяк [8—10] или теллур [10, 10a]. При осаждении селена из 1—8 н. раствора соляной кислоты сернистым газом выделяются количественно или частично теллур, золото, металлы платиновой группы, ртуть, висмут, сурьма, олово, медь. Благородные металлы выделяются частично в виде селенидов [11].

Возможно осадительное разделение селена(IV) и селена(VI). Из среды 0,5 н. соляной кислоты сернистый газ осаждает Se(IV), а Se(VI) выделяется только после доведения кислотности раствора до 4 н. по соляной кислоте [12]. В почти нейтральном растворе гидразин восстанавливает селен(IV). После подкисления раствора соляной кислотой до концентрации HCl 2,1—2,5 н. восстанавливается и выделяется в элементном виде и Se(VI); в этих условиях начинает восстанавливаться также теллур(IV) [13]. Тиомочевина в горячем растворе восстанавливает селен, а с теллуrom образует растворимый комплекс [14].

Следовые количества селенидов выделяются из раствора при осаждении железа(III) или марганца (количество не должно быть меньше 100—500 мг) в виде гидроокисей [15, 16].

При прокаливании (800°) образца со смесью соды и окиси магния образуется плав, из которого водой выщелачивают селенат. Труднорастворимый теллулат магния остается в осадке [17].

### Экстракция и другие методы

При концентрации соляной кислоты выше 6 н. образуется комплекс  $\text{Se}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ , который ассоциируется с метилэтилкетонem и другими алифатическими монокетонами, и в этом виде его экстрагируют хлороформом [18]. Этот метод позволяет отделять селен от теллура.

Инарида [19] отделял селен(IV) от селена(VI) путем экстракции диэтилдитиокарбамата селена(IV) трибутилфосфатом из среды разбавленной соляной кислоты. Экстракцией селена в виде дитиолата из 7 н. раствора соляной кислоты можно отделить селен от многих элементов [20].

Ионообменники не нашли широкого применения в методах отделения селена [14, 17].

Некоторые методы отделения селена от теллура описаны в разделе, относящемся к теллуру.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА

Наиболее широко применяется известный с 1955 г. чувствительный метод с 3,3'-диаминобензидином. Определение проводят или в водной среде, или с использованием экстракции окрашенного комплекса толуолом. Для определения относительно больших количеств селена применяют простой, хотя и мало чувствительный метод с использованием окрашенного золя элементного селена.

### Метод восстановления до элементного селена

На получении коричневатого-желтого золя элементного селена, образующегося в кислой среде в присутствии защитного коллоида под действием соответствующего восстановителя, основан простой, но достаточно чувствительный метод определения селена [21—24].

В качестве защитного коллоида, препятствующего коагуляции восстановленного селена, применяют гуммиарабик, желатину или поливиниловый спирт.

Восстановителями селена(IV) служат хлорид олова [6], аскорбиновая кислота [2, 22], тиомочевина [15, 23], гидразин [24]. Хлорид олова в 3—4 н. растворе соляной кислоты быстро восстанавливает селен на холоду. В зависимости от восстановителя и кислотности среды образуются окрашенные псевдорастворы различного оттенка.

Молярный коэффициент погашения золя селена, полученного в среде 3 н. соляной кислоты с добавкой поливинилового спирта при восстановлении хлоридом олова, равен  $1,7 \cdot 10^3$  при 400 нм (удельное поглощение 0,022). При больших длинах волн поглощение золя уменьшается, а в ультрафиолетовой области увеличивается. При длине волны 325 нм поглощение в 2 раза больше, а при 450 нм вдвое меньше, чем при 400 нм.

Определению селена по этому методу мешают теллур, ртуть, золото и металлы платиновой группы, которые легко восстанавливаются до элементного состояния.

В виде окрашенного золя селен определяют в стали [9, 24], свинце [23], серной кислоте [6], сточных водах [2, 22], воздухе [21].

#### Реагенты и растворы

1. Хлорид олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 20%-ный раствор в 3 н. соляной кислоте.
2. Стандартный раствор селена, содержащий 1 мг/мл Se. Растворяют в воде 1,4050 г двуокиси селена, очищенной возгонкой и сохраняемой над пятиокисью фосфора, и разбавляют раствор водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.
3. Поливиниловый спирт, 2%-ный раствор.

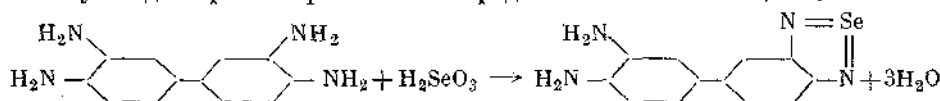
#### Методика определения

Отделение селена отгонкой. К анализируемому раствору в колбе для перегонки емкостью 50—100 мл, содержащему селен(IV), добавляют концентрированную соляную кислоту до концентрации 7 г-экв/л. Приливают 10 мл серной кислоты (1 : 1), бросают кусочки фарфора и подсоединяют колбу к прямому холодильнику, конец которого погружают в приемник с небольшим количеством 2 н. соляной кислоты. Отгонку ведут до появления в колбе белого дыма серной кислоты. После охлаждения добавляют 5—10 мл концентрированной соляной кислоты и снова перегоняют до появления белого дыма. Приемник следует охлаждать водой со льдом.

Определение селена. К анализируемому раствору (кислотность ~ 3 н. по соляной кислоте), содержащему в объеме ~ 35 мл не более 1,0 мг селена, добавляют 5 мл раствора поливинилового спирта и перемешивают. При постоянном перемешивании приливают 2,5 мл раствора хлорида олова. Фотометрируют окрашенный псевдораствор при 400 нм (фиолетовый фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду.

#### Метод с применением 3,3'-диаминобензидина

В кислой среде селен(IV) образует с 3,3'-диаминобензидином желтый трудно растворимый в воде комплекс, называемый пиазоселенолом, который используют для фотометрического определения селена [25, 26].



При определенном соотношении реагентов может образоваться симметричный дипиазоселенол [27].

По Хосту и Джиллису [25], цветную реакцию проводят в среде 0,1 н. соляной кислоты, причем интенсивность окраски увеличивается в течение 50 мин. Фотометрируют окрашенный водный псевдораствор. В экстракционно-фотометрическом методе Ченга [26] в среде с pH 2—3 (в присутствии муравьиной кислоты) реакция идет в течение 30 мин, после чего раствор нейтрализуют до pH 6—7 и экстрагируют пиазоселенол толуолом. Нагревание раствора ускоряет цветную реакцию [28]. Для образования комплекса необходим значительный избыток диаминобензидина.

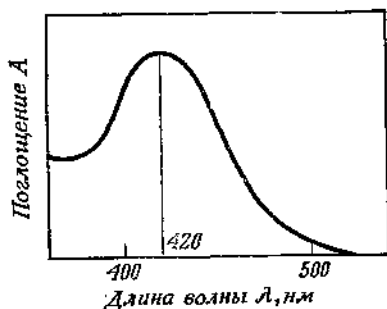


Рис. 57. Кривая поглощения комплекса селена с 3,3'-диаминобензидином в толуольном растворе (измерения относительно раствора реагента).

В области pH 5—10 коэффициент распределения пиазоселенола между водой и толуолом довольно высок. Практически комплекс селена переходит в органическую фазу при встряхивании уже с первой порцией толуола. Экстрагируется и свободный реагент. Кроме толуола, легко растворяют пиазоселенол бензол и ксилол.

Пиазоселенол имеет два максимума поглощения — при 340 и 420 нм. Диаминобензидин поглощает только при 340 нм, а при 420 нм поглощение его ничтожно. Фотометрические измерения проводят при 420 нм. На рис. 57 представлена кривая поглощения пиазоселенола в толуоле.

Молярный коэффициент погашения раствора пиазоселенола в толуоле при 420 нм равен  $1,02 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,13).

Этот метод практически специфичен для селена. Теллур не взаимодействует с диаминобензидином. Ванадий(V) и железо(III) окисляют диаминобензидин с образованием окрашенного продукта окисления. Железо(III) можно маскировать при помощи фторидов или фосфатов. Комплексоны III маскирует многие металлы и препятствует их осаждению из нейтральной среды. Определению селена с применением диаминобензидина мешают вещества, восстанавливающие селен до элементного состояния.

При помощи диаминобензидина определяют селен в меди [7, 8, 29], стали [29, 30], свинце [8], теллуридах сурьмы и висмута [31], теллуре и его соединениях [13, 14], силикатах [17], почвах [32], сульфидных рудах [33], серной кислоте [34], растительных тканях [35], биологическом материале [3, 20, 28, 36], органических веществах [37], воде [17, 38], воздухе [39].

Подобно 3,3'-диаминобензидину, другие ароматические *o*-диамины также взаимодействуют с селеном(IV) в кислой среде. Метод с применением *o*-фенилендиамина [40—42] более чувствителен, чем метод с диаминобензидином. Кроме того, селен определяют при помощи 2,3-диаминафталина [43], 4-диметиламино-1,2-фенилендиамина [44] и 4,5-диамино-6-тиопиримидина [45].

#### Реагенты и растворы

1. 3,3'-Диаминобензидинтетрахлоргидрат, 0,5%-ный раствор в кипяченной и охлажденной воде. Раствор устойчив в течение нескольких часов, а затем темнеет вследствие окисления кислородом воздуха.
2. Стандартный раствор селена, содержащий 1 мг/мл Se. О способе приготовления см. стр. 347.
3. Муравьиная кислота, 10%-ный раствор.
4. Толуол.

## Методика определения

К анализируемому раствору, в  $\sim 30$  мл которого содержится не более 200 мкг селена, добавляют 2 мл раствора муравьиной кислоты, 5 мл раствора диаминобензидина и доводят кислотность раствора до pH 2,0—2,5. Оставляют раствор на 30 мин, после чего нейтрализуют аммиаком до pH 6—7. Экстрагируют пиазоселенол одной или двумя порциями толуола, встряхивая каждый раз в течение 1 мин, но не очень сильно во избежание образования эмульсии. Экстракт помещают в мерную колбу емкостью 50 мл (или меньше, в зависимости от количества селена) и доливают толуолом. Раствор перемешивают и фотометрируют при 420 нм (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду или раствор холостого опыта (при небольшом количестве селена).

**Примечание.** В присутствии других металлов (Al, Bi, Cu, Ni и др.) вначале добавляют 2—10 мл 10%-ного раствора комплекса III в качестве маскирующего вещества. Для маскирования железа(III) берут также 0,05—0,5 г (в зависимости от количества железа) фторида натрия.

## Другие методы определения селена

Бусев с сотр. предложил ряд серусодержащих соединений в качестве реагентов для фотометрического определения селена: 2-меркаптобензимидазол [46—48], N-(меркаптоацетил)-*n*-анизидин, N-(меркаптоацетил)-*n*-толуидин [48, 49], 1-фенилтиосемикарбазид [50], 1,4-дифенилтиосемикарбазид [50а, б].

Станчев [51] использовал для определения селена висмутитол II — превосходный реагент на теллур (см. стр. 390).

Из группы серусодержащих реагентов тиогликолевая кислота также применяется для определения селена [52].

В методе Киркбрайта и Иоэ [53] определяемый селен(IV) окисляет фенилгидразинсульфовую кислоту, а продукт окисления реагирует с 1-нафтил-амином с образованием азокрасителя, который и фотометрируют.

Достаточно чувствителен метод, при котором селен(IV) окисляет дифенилгидразин [54], а полученное красно-фиолетовое соединение экстрагируют хлороформом ( $\epsilon = 3,68 \cdot 10^4$  при длине волны 530 нм).

Селенистая кислота окисляет ионы иодида до иода, который определяют фотометрически в виде  $I_3^-$  при 352 нм или в виде синего иодокрахмального комплекса [55].

1,4'-Диантримид [56, 57] и 2,2'-диантримид [58] образуют с селеном(IV) в среде концентрированной серной кислоты окрашенные соединения, используемые для фотометрического определения селена.

В результате нагревания до 175° элементарного селена с концентрированной серной кислотой получается зеленый аддукт



который используется для определения селена в серной кислоте [59].

В косвенном методе Боде и Мозентина [60] в растворе, содержащем цитраты (pH 4,5) и избыток ионов меди, осаждают селен гидроксиламином в виде селенида  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Для отделения и растворения осадка превращают медь и селен в диэтилдитиокарбаматы, которые экстрагируют четыреххлористым углеродом. Молярный коэффициент поглощения раствора (считая на селен) равен  $2,62 \cdot 10^4$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bock R., Jacob D., Z. anal. Chem., 200, 81 (1964).
2. Fogg D. N., Wilkinson N. T., Analyst, 81, 525 (1956).
3. Handley R., Johnson C. M., Anal. Chem., 31, 2105 (1959).
4. Barcza L., Z. anal. Chem., 199, 10 (1964).

5. Dolique R., Perahia S., Bull. Soc. chim. France, **13**, 44 (1946).
6. Kotarski A., Marczenko Z., Chem. anal., **5**, 235 (1960).
7. Gebauer W., Spang A., Z. anal. Chem., **175**, 175 (1960).
8. Luke C. L., Anal. Chem., **31**, 572 (1959).
9. Leontovitch N., Chim. analyt., **42**, 329 (1960).
10. Иванова А. И., Блюм И. А., Зав. лаб., **27**, 371 (1961).
- 10a. Воронкова М. А., Сидоренко Г. А., ЖАХ, **22**, 1085 (1967).
11. Bode H., Z. anal. Chem., **153**, 335 (1956).
12. Bode H., Stemmer H. D., Z. anal. Chem., **155**, 96 (1957).
13. Veale C. R., Analyst, **85**, 130, 133 (1960).
14. Jilek A., Vřeštal J., Havir J., Chem. Zvesti, **10**, 110 (1956).
15. Сахаров А. А., ЖАХ, **15**, 615 (1960).
16. Chan Y. K., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, **33**, 36 (1965).
17. Князева Р. Н., Клейман В. Я., Зав. лаб., **31**, 410 (1965).
18. Jordanov N., Futekov L., Talanta, **12**, 371 (1965); **13**, 163 (1966).
19. Inarida M., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 403 (1966).
20. Косальский В. В., Ермаков В. В., ЖАХ, **21**, 447 (1966).
21. Berton A., Chim. analyt., **35**, 91 (1953).
22. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents, Analyst, **81**, 607 (1956).
23. Гладких В. П., Зав. лаб., **24**, 275 (1958).
24. Leontovitch N., Chim. analyt., **41**, 56 (1959).
25. Hoste J., Gillis J., Anal. Chim. Acta, **12**, 158 (1955).
26. Cheng K. L., Anal. Chem., **28**, 1738 (1956).
27. Barcza L., Mikrochim. Acta, **1964**, 967.
28. Cummins L. M., Martin J. L., Maag D. D., Anal. Chem., **37**, 430 (1965).
29. Cheng K. L., Chemist-Analyst, **45**, 67 (1956).
30. Nivière P., Chim. analyt., **47**, 125 (1965).
31. Cheng K. L., Goydich B. L., Anal. Chem., **35**, 1965 (1963).
32. Stanton R. E., McDonald A. J., Analyst, **90**, 497 (1965).
33. Barcza L., Zsindely S., Z. anal. Chem., **199**, 117 (1964).
34. Danzuka T., Ueno K., Anal. Chem., **30**, 1370 (1958).
35. Sluzewska L., Roczniki Państw. Zakł. Hig., **15**, 303 (1964).
36. Cummins L. M., Martin J. L., Maag G. W., Maag D. D., Anal. Chem., **36**, 382 (1964).
37. Kelleher W. J., Johnson M. J., Anal. Chem., **33**, 1429 (1961).
38. Sikorowska C., Roczniki Państw. Zakł. Hig., **16**, 11 (1965).
39. West P. W., Cimerman C., Anal. Chem., **36**, 2013 (1964).
40. Ariyoshi H., Kuniwa M., Toei K., Talanta, **5**, 112 (1960).
41. Throop L. J., Anal. Chem., **32**, 1807 (1960).
42. Toei K., Ito K., Talanta, **12**, 773 (1965).
43. Lott P. F., Cukor P., Moriber G., Solga J., Anal. Chem., **35**, 1159 (1963).
44. Demeyere D., Hoste J., Anal. Chim. Acta, **27**, 288 (1962).
45. Chan F. L., Talanta, **11**, 1019 (1964).
46. Бусев А. И., Хоанг Минь Тяу, ЖАХ, **17**, 1091 (1962).
47. Бусев А. И., Бабенко Н. Л., Хоанг Минь Тяу, ЖАХ, **18**, 1094 (1963).
48. Бусев А. И., Talanta, **11**, 485 (1964).
49. Бусев А. И., Хоанг Минь Тяу, ЖАХ, **18**, 360 (1963).
50. Бусев А. И., Хоанг Минь Тяу, ЖАХ, **18**, 1370 (1963).
- 50a. Сушкова С. Г., Мурашова В. И., ЖАХ, **21**, 1475 (1966).
- 50b. Мурашова В. И., Сушкова С. Г., Бакунина Л. И., Зав. лаб., **33**, 280 (1967).
51. Stantscheff P., Z. anal. Chem., **220**, 33 (1966).
52. Kirkbright G. F., Ng W. K., Anal. Chim. Acta, **35**, 116 (1966).
53. Kirkbright G. F., Yoe J. H., Anal. Chem., **35**, 809 (1963).
54. Мурашова В. И., Сушкова С. Г., ЖАХ, **19**, 1503 (1964).
55. Lambert J. L., Arthur P., Moore T. E., Anal. Chem., **23**, 1101 (1951).
56. Langmyhr F. J., Omang S. H., Anal. Chim. Acta, **23**, 565 (1960).
57. Langmyhr F. J., Myhrstad J. A., Anal. Chim. Acta, **35**, 212 (1966).
58. Langmyhr F. J., Dahl I., Anal. Chim. Acta, **29**, 377 (1963); **35**, 24 (1966).
59. Wiberley S. E., Bassett L. G., Burrill A. M., Lyng H., Anal. Chem., **25**, 1586 (1953).
60. Bode H., Mösenthin H., Z. anal. Chem., **164**, 232 (1958).

## СЕРА

Сера (S, ат. вес 32,06) встречается главным образом в электроотрицательном двухвалентном ( $H_2S$  и сульфиды), электроположительном четырехвалентном ( $SO_2$  и сульфиты) и шестивалентном ( $H_2SO_4$  и сульфаты) состоянии. Она растворяется в некоторых органических растворителях (например, в сероуглероде, бензоле, ацетоне). При растворении в щелочных

растворах сульфидов сера образует желтые полисульфиды ( $S^{2-} + nS \rightarrow S_{n+1}^{2-}$ ). При нагревании серы с раствором сульфитов образуются тиосульфаты ( $S_2O_3^{2-}$ ). При взаимодействии серы с цианидами щелочных металлов получают роданиды ( $SCN^-$ ). Сульфиды, сульфиты и тиосульфаты обладают восстановительными свойствами; персульфаты (перекисное производное сульфатов) — сильные окислители. Комплексообразующие свойства проявляют преимущественно сульфиды при взаимодействии, например, с As, Sb, Mo, Pt, и тиосульфаты, при взаимодействии, например, с Ag, Cu, Fe(III). Наиболее устойчивые соединения серы — сульфаты; они дают ряд труднорастворимых соединений, например с барием и свинцом, а также прочные комплексы с цирконием и торием.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

Отделение серы в различных ее формах от других элементов связано вообще с соответствующими методами определения серы и рассматривается подробнее в соответствующих разделах.

Наиболее важными методами отделения серы являются дистилляционные методы. Кислородсодержащие соединения серы восстанавливают до сероводорода, который уносится потоком инертного газа (например, азота) в приемник, куда наливают раствор, содержащий ионы цинка или кадмия [1, 2] (см. ниже «Метод с применением метиленового голубого»). Перед определением сульфидной серы сероводород отгоняют из подкисленного раствора.

При прокаливании образца сера превращается в летучий сернистый газ, который поглощают соответствующим раствором и затем проводят цветную реакцию (см. «Метод с применением парарозанилина»).

Высокоселективный метод отделения серы состоит в осаждении ее в солянокислой среде в виде труднорастворимого сульфата бария. В случае следовых количеств в качестве носителя используют хроматные ионы.

При пропускании анализируемого раствора через сильно кислотный катионит сульфаты отделяются от ионов металлов [4, 5].

Экстракционным методом можно отделить элементную серу от других элементов. В качестве растворителя используют ацетон [6], пиридин, сероуглерод.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

Сера относится к элементам, встречающимся во многих видах, поэтому для ее определения в различных состояниях разработано много фотометрических методов. Ниже более подробно описаны два чувствительных фотометрических метода: метод с применением метиленового голубого, по которому сначала переводят серу в сероводород, и метод с применением парарозанилина, где в цветной реакции участвует двуокись серы. Кроме того, описан турбидиметрический метод, для определения которым сера должна быть в виде сульфатных ионов. Указанные методы отличаются высокой селективностью.

#### Турбидиметрический метод

Если концентрация сульфатных ионов в растворе относительно мала, то сульфат бария, образующийся после добавления хлорида бария, не выпадает в осадок, а остается в виде тонкой взвеси, вызывая помутнение раствора. Оценка степени помутнения по сравнению со стандартами или фотоэлектрическое измерение составляют основу метода определения небольших количеств сульфатов (или других соединений после их окисления в сульфатные ионы) [7—10]. Турбидиметрический метод определения сульфатов — простой и быстрый по методике проведения — обладает, однако, недостаточной точностью и чувствительностью.



Взвесь  $\text{BaSO}_4$  получают в солянокислой среде. Помутнение сначала понемногу усиливается, но через 10—15 мин устанавливается временное равновесие. Кристаллы сульфата бария осаждаются при долгом стоянии, и поэтому сравнение с одновременно приготовленными стандартными образцами или фотоэлектрическое измерение следует проводить через точно определенное время от момента добавки хлорида бария, например через 15 мин. Определение сульфатов проводят при комнатной температуре; повышение температуры ускоряет процесс выпадения осадка.

Добавление 20—30% этилового спирта понижает растворимость сульфата в воде и увеличивает его дисперсность. Некоторые авторы рекомендуют добавлять защитные коллоиды [11, 12], которые стабилизируют полученную взвесь. Такое же действие оказывает гликоль или глицерин [8, 9].

Турбидиметрическим методом в виде сульфата бария определяют сульфаты (т. е. серу) в растительных тканях [9, 11—13], почвах [11, 13, 14], реактивах [10], воде и биологических жидкостях [15], перекиси водорода [16], органических веществах [17], нефтепродуктах [18].

Этот метод применяют также для автоматического определения сульфатов при производстве фосфорной кислоты [19].

### Реагенты и растворы

1. Хлорид бария, 2%-ный раствор.

2. Стандартный раствор серы (в виде сульфатов), содержащий 1 мг/мл S. Растворяют в воде 5,4370 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , прокаленного при 400—500°, и разбавляют раствор водой в мерной колбе на 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

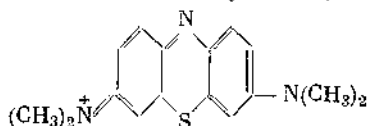
### Методика определения

Анализируемый раствор, находящийся в мерном цилиндре и содержащий не более 120 мкг серы в виде сульфатных ионов, подкисляют 2,5 мл 2 н. соляной кислоты; к нему добавляют 10 мл этилового спирта и воду до объема ~ 40 мл, затем быстро вливают 5 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  и перемешивают. Через 15 мин сравнивают полученную взвесь с серней одновременно приготовленных стандартных образцов. Наблюдение следует проводить сверху на черном фоне в месте, которое хорошо и равномерно освещается.

Можно также измерять поглощение мутных растворов в фотоэлектрическом колориметре при оптимальном светофильтре.

### Метод с применением метиленового голубого

Сера в виде сульфатов или других кислородсодержащих соединений под действием восстановительной смеси, состоящей из подистоводородной кислоты и гипофосфита, восстанавливается до сероводорода; последний отгоняют в токе азота в приемник с раствором соли цинка, где происходит поглощение сероводорода с образованием  $\text{ZnS}$ . Затем в сильно кислой среде сероводород вступает в реакцию с *n*-аминодиметиланилином в присутствии ионов железа, образуя метиленовый голубой [1, 20—23]



Для восстановления соединений серы применяют и другие восстановители, например олово(II) [21] или хром(II) [22].

Реакция образования метиленового голубого протекает довольно

быстро — в течение нескольких секунд. Анализируемый раствор, содержащий сульфат, после добавления кислого раствора амина тщательно перемешивают, затем быстро вносят раствор соли железа(III) и снова тщательно перемешивают. Оптимальная кислотность реакции соответствует 0,6 н. концентрации соляной или серной кислоты [23]. В результате цветной реакции в метиленовый голубой переходит 65—70% сероводорода [1, 24].

Образовавшийся метиленовый голубой можно экстрагировать хлороформом в присутствии избытка перхлоратных ионов [23]. Метиленовый голубой является красителем катионного характера, поэтому образует с анионными перхлоратными ионами нейтральные ионные пары, растворимые в неполярных растворителях, например в хлороформе. С ионами хлора и сульфатными ионами метиленовый голубой соответствующих соединений не дает.

При избытке перхлората порядка  $10^4$  метиленовый голубой практически полностью экстрагируется из его раствора двумя или тремя порциями хлороформа. Состояние равновесия между двумя фазами наступает при встряхивании в течение 20—30 сек. Установлено, что выход экстракции хлороформом зависит от того, находятся ли перхлоратные ионы в растворе в момент образования метиленового голубого, или их вносят в раствор только тогда, когда краситель там уже образовался. В первом случае выход экстракции равен 95—97%, во втором — около 80%. Среда 0,6 н. соляной или серной кислоты — оптимальная для образования метиленового голубого — благоприятна и для экстракции хлороформом.

На рис. 58 показаны кривые поглощения метиленового голубого в хлороформе (кривая 1) и в водном растворе (кривая 2). Максимум поглощения в хлороформе ( $\lambda_{\text{макс}} = 650$  нм) острее и интенсивнее примерно на 7%. Молярный коэффициент погашения равен  $2,73 \cdot 10^4$ , удельное поглощение 0,85. Максимум поглощения в случае водного раствора немного сдвинут вправо ( $\lambda_{\text{макс}} = 662$  нм).

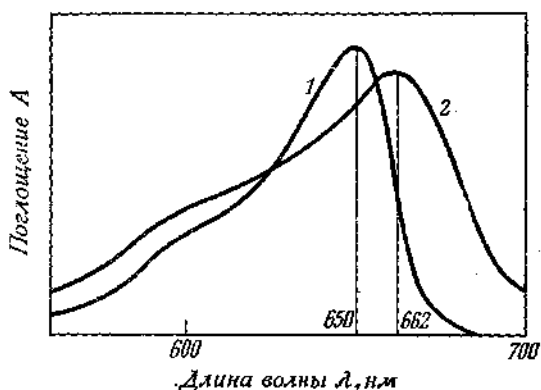
Методом с использованием метиленового голубого определяют серу в различных реактивах, в том числе в хлориде бария [23], в растительной ткани [20, 25], почве [20, 25], хrome и его сплавах [26], стали и чугуна [27, 28], кобальте [27], селене [29].

Если в анализируемом образце надо определить только сульфидную серу, то к навеске образца в перегонной колбе вместо восстановителя добавляют серную кислоту (1 : 2) и отгоняют сероводород в токе азота; дальнейшие операции проводят, как описано в методике определения.

Сульфидную серу определяют в воздухе [30] и биологическом материале [31].

Такеуши и соотр. [32] определяли серу в органических соединениях, улавливая на серебряной сеточке сернистый газ, образующийся при сжигании образца. Водород при повышенной температуре восстанавливает серу до сероводорода, который поглощается ацетатом натрия, после чего его определяют в виде метиленового голубого.

Дюкра и Ратуи [33] пропускали раствор, содержащий следы сульфатных ионов, через анионит, насыщенный роданидными ионами. К элюату с вытес-



Р и с. 58. Кривые поглощения растворов метиленового голубого.

1 — раствор в хлороформе; 2 — раствор в воде.

ненными роданидными ионами добавляли метиленовый голубой и образовавшиеся ионные пары из метиленового голубого и роданидных ионов экстрагировали дихлорэтаном при pH 1.

### Реагенты и растворы

1. *n*-Аминодиметиланилин,  $\sim 0,005$  *M* раствор. Растворяют 0,50 г  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{SO}_4$  в соляной кислоте (1 : 1) и разбавляют раствор той же кислотой до 500 мл.

2. Стандартный раствор серы (в виде сульфатов), содержащий 1 мг/мл S. О способе приготовления см. стр. 352.

3. Восстановитель. Растворяют 2,5 г гипофосфита натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в 25 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мл концентрированной иодостовородной кислоты (кислота может быть только слегка окрашена выделившимся свободным иодом). Нагревают раствор в круглодонной колбе емкостью 250 мл с обратным холодильником при слабом кипении в течение 1 час, пропуская в раствор азот через узкую трубку со скоростью 3—4 пузырька в 1 сек. Раствор охлаждают, пропуская через него азот, затем переливают в склянку с пришлифованной пробкой и хранят в темном месте.

4. Ацетат цинка, 0,25 *M* раствор. Растворяют 27,5 г ацетата цинка и 7,0 г ацетата натрия в 500 мл воды. Следы тяжелых металлов удаляют осаждением в виде сульфидов с цинком в качестве носителя. К полученному раствору ацетатов добавляют 1 мл 1%-ного свежеприготовленного раствора сульфида натрия, перемешивают и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают. Первые порции фильтрата отбрасывают, фильтрат собирают и хранят в склянке с пришлифованной пробкой.

5. Раствор соли железа(III),  $\sim 0,25$  *M*. Растворяют 30 г квасцов  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в 1 н. соляной кислоте и разбавляют раствор той же кислотой до 250 мл.

6. Раствор для промывания азота. Растворяют 2 г  $\text{KMnO}_4$  и 4 г  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в 100 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 1) и кипятят в открытом сосуде в течение 20 мин.

7. Перхлорат натрия, 1 *M* раствор. Растворяют 31 г  $\text{NaClO}_4$  в 250 мл воды.

8. Хлороформ.

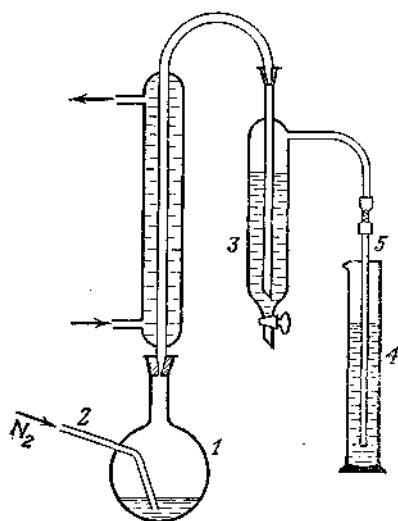


Рис. 59. Стеклянный прибор (на шлифах) для перегонки и поглощения сероводорода.

### Методика определения

Анализируемый образец, содержащий не более 25 мкг серы, помещают в колбу 1 прибора, изображенного на рис. 59. Если имеют дело с раствором, то подщелачивают его раствором едкого натра и выпаривают в колбе досуха при перекрытой боковой трубке 2, предназначенной для подачи азота.

Воду в промывалке 3 следует менять через несколько определений. В мерный цилиндр 4 емкостью 25 мл, служащий приемником, наливают 2,5 мл раствора ацетата цинка и 15 мл воды и присоединяют к прибору, как показано на рис. 59.

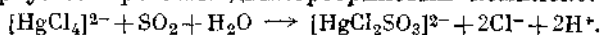
В колбу 1 с анализируемым образцом отмеряют 3 мл раствора восстановителя. Быстро подсоединяют колбу к прибору, одновременно начинают пропускать через боковую трубку 2 азот, который для очистки пропускают через склянку с промывным раствором со скоростью 1—2 пузырька в секунду.

Затем нагревают раствор в колбе 1, доводя его до кипения за 1—2 мин, и поддерживают кипение в течение 15 мин. Отсоединяют приемник 4 вместе с подводной трубкой, добавляют 2,5 мл раствора  $\text{NaClO}_4$ , перемешивают и через трубку 5 вливают на дно цилиндра 2,5 мл раствора *p*-аминодиметиланилина, перемешивают, быстро добавляют 0,5 мл раствора соли железа(III) и снова перемешивают. Через 5 мин переносят окрашенный раствор в делительную воронку и экстрагируют двумя-тремя порциями хлороформа. Объединенные экстракты помещают в мерную колбу, объем которой зависит от содержания серы, доливают хлороформ до метки, перемешивают и фотометрируют при 650 нм (оранжевый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

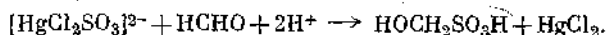
**Примечание.** Если не требуется высокая чувствительность, можно провести определение без экстракции. В этом случае не добавляют раствор перхлората натрия, а после появления окраски раствор в мерной колбе разбавляют водой до метки и фотометрируют при 662 нм.

### Метод с применением парарозанилина

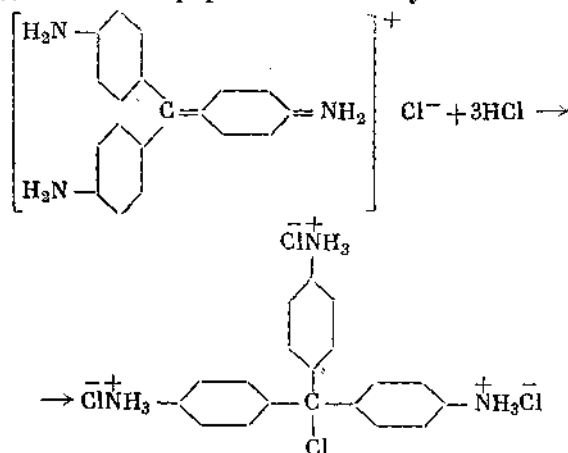
Двуокись серы в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  (тетрахлормеркурат натрия) образует со ртутью прочный дихлорсернистый комплекс:



Связанная в этот комплекс двуокись серы очень устойчива к окислению. При взаимодействии с формальдегидом, взятым в избытке, получается оксиметилсульфокислота.

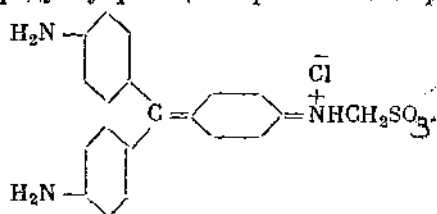


При сильном подкислении парарозанилина получается его бесцветная форма



В результате реакции бесцветного парарозанилина с оксиметилсульфокислотой образуется окрашенное в пурпурный цвет соединение, служащее основой чувствительного фотометрического метода определения сернистого газа, сульфитов или других соединений серы после превращения их в сернистый газ [34—386].

Окрашенному продукту реакции приписывают формулу



Молярный коэффициент погашения этого соединения при  $\lambda_{\text{макс}} = 560 \text{ нм}$  составляет приблизительно  $3,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,47).

В присутствии диметилформамида чувствительность реакции повышается в 3 раза. Считают, что в этом случае образуется продукт реакции парарозанилина, формальдегида и сернистого газа [38].

Метод с применением парарозанилина, предложенный Уэстом и Гэком [34], благодаря чувствительности, точности и специфичности уже нашел широкое применение. Этим методом определяют серу в воздухе [39], органических соединениях [40, 41], почвах [42], минералах [43], неорганических веществах [44], селене [45], окиси урана и фториде циркония [46], никеле и его сплавах [47], рафинированной меди [48].

Хельвит и Гордон [49] на основе метода с парарозанилином разработали непрерывный способ определения сернистого газа в атмосфере. Содержание  $\text{SO}_2$  в других газах определяют, пропуская анализируемый образец через поглотительную склянку с тетрахлоромеркуратом натрия. Определению сернистого газа мешает двуокись азота, которую удаляют при помощи сульфаминовой кислоты, добавляемой к поглотителю [50].

Общее содержание серы в металлах и других твердых материалах определяют сжиганием серы в токе кислорода и поглощением образовавшегося сернистого газа раствором тетрахлоромеркурата натрия [40, 41, 47, 48].

Модификациями рассматриваемого метода являются способы определения сернистого газа с использованием фуксина [51] и *n*-аминоазобензола [52].

#### Реагенты и растворы

1. Парарозанилин хлоргидрат, 1%-ный раствор.
2. Парарозанилин, бесцветная форма, 0,04%-ный раствор. К 4 мл раствора хлоргидрата парарозанилина прибавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают и разбавляют раствор водой до 100 мл.
3. Формальдегид, 0,2%-ный раствор, свежеприготовленный. 5 мл 40%-ного раствора формальдегида разбавляют водой до 1 л.
4. Тетрахлоромеркурат натрия  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$ , 0,1 н. раствор. Растворяют 27,2 г  $\text{HgCl}_2$  и 11,7 г  $\text{NaCl}$  в воде и разбавляют раствор водой до 1 л.
5. Стандартный раствор сульфита, содержащий 0,1 мг/мл  $\text{SO}_2$ . Растворяют 0,1625 г  $\text{NaHSO}_3$  в 0,1 М растворе  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$ , перемешивают и разбавляют тем же раствором до 1 л. Раствор неустойчив.

#### Методика определения

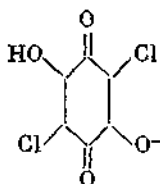
К 20–30 мл раствора  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$ , содержащего не более 50 мкг  $\text{SO}_2$  (после поглощения из газовой смеси или отделения путем отгонки), в мерной колбе емкостью 50 мл добавляют по 5 мл растворов бесцветного парарозанилина и формальдегида. Смесь разбавляют раствором  $\text{Na}_2\text{HgCl}_4$  до метки, перемешивают и оставляют на 30 мин. Измеряют поглощение окрашенного раствора при 560 нм (желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

#### Другие методы определения серы и ее соединений

Кроме турбидиметрического метода и метода с применением метиленового голубого (после восстановления до сероводорода), для определения сульфатов разработан ряд методов.

Бертолачини и Берней [53] определяли сульфаты косвенным методом, используя взвесь хлоранилата бария. Сульфатные ионы образуют сульфат бария, освобождая при  $\text{pH} \sim 4$  эквивалентное количество окрашенных ионов

хлоранилата [54, 55]



Поглощение раствора измеряют при 530  $\mu\text{m}$ . Реакцию проводят в водно-спиртовой среде. Этиловый спирт понижает растворимость хлоранилата бария. Этим методом определяют сульфаты в биологическом материале [3], органических соединениях [5], воде [54] и нефтепродуктах [56]. Можно также определять сульфаты при помощи родизоната бария [57] — реагента, родственного хлоранилату.

• Для косвенного определения сульфатов используются ионы хромата и меньшая растворимость сульфата бария по сравнению с хроматом бария. Эквивалентное для определения сульфатов количество хроматных ионов устанавливают при помощи дифенилкарбазида [58, 59] (см. стр. 451) или замеряют поглощение хроматных ионов [60, 61] (см. стр. 453).

В другом косвенном методе сульфаты осаждают в виде сульфата свинца  $\text{PbSO}_4$  из водно-ацетоновой или водно-диоксановой среды. После растворения осадка определяют количество свинца дитизоновым методом [62].

В косвенных методах с использованием ализарина [63], ксиленолового оранжевого [64] и азокрасителя амаранта [65] сульфаты вытесняют реагенты из их комплексов с торием или цирконием.

При нагревании серной кислоты (после отделения катионов на ионите) с сахарозой в соответствующих условиях образуется окрашенный в зеленый цвет продукт реакции, на использовании водного раствора которого основан метод определения сульфатов [4].

Концентрацию серной кислоты в пределах 85—99% или 80—99,5% определяют по цветной реакции кислоты с хиализарином [66] или 1,1'-диантримидом [67].

Элементарную серу можно определять фотометрически в виде железороданидного комплекса после перевода ее в ион роданида в результате реакции с цианидами [68, 69].

Прямой метод определения серы основывается на образовании окрашенного продукта, который получается при нагревании серы с реактивом Шёнберга — N-(4,4'-диметоксибензогидрилиден)бензиламин. Окрашенное в синий цвет соединение экстрагируют бензолом [70].

Харт [6] определял элементарную серу турбидиметрическим методом. Добавка воды к ацетоновому раствору серы вызывает помутнение.

Турбидиметрические методы определения сульфидов основываются на взвесах, которые образуются в результате реакции сульфидных ионов с ионами свинца ( $\text{PbS}$ ) [71, 72] и ионами висмута ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) [73].

Бронский [74] определял сульфиды, фотометрируя окрашенный в синий цвет раствор, образующийся при реакции сероводорода с бесцветным комплексом тиофлуоресцеина с серебром.

Косвенный дитизоновый метод определения сульфидов состоит в том, что раствор дитизоната серебра в хлороформе встряхивают с раствором сульфидов и освобожденный дитизон фотометрируют при 598  $\mu\text{m}$  [75].

Сульфиды, а также тиосульфаты определяют при помощи хлоранилата ртути [76].

Сероводород восстанавливает молибдаты в 0,4 н. растворе серной кислоты в молибденовую синь, которую используют для фотометрического определения соединений серы после их восстановления [77].

Сульфиты и сернистый газ определяют по обесцвечиванию синего иод-крахмального раствора [78] или раствора бихромата [79]. При пропускании сернистого газа через раствор, содержащий железо(III) и 1,10-фенантролин, появляется оранжевая окраска, обусловленная образованием фенантролината железа(II) [80].

Для определения тиосульфатов используют реакцию обесцвечивания ими раствора метиленового голубого [81].

Урбан [82] разработал метод определения тиосульфатов вместе с полиитионатами. Под действием катализатора  $\text{CuCl}_2$  тиосульфаты вступают в быструю реакцию с цианидами, образуя роданид-ионы, которые определяют при помощи цветной реакции с железом(III). Реакция цианолиза (образования роданидов) с тритионатами длится 5—15 мин, тетратионатами — 1,5 мин. Косвенным путем в виде железороданидного комплекса можно определять различные полиитионаты [82, 83].

Тетратионаты реагируют с сульфитами, образуя тиосульфаты. Избыток сульфитов связывают формальдегидом и определяют образовавшиеся тиосульфаты при помощи цветной реакции с иодом [84].

Используя аниониты, Игуши [85] разделил ионы  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , а Поллард с сотр. [86] разделил тиосульфаты, сульфиты и полиитионаты.

В фотометрическом методе определения персульфатов используется их окисляющее действие на алциановый синий (производное фталоцианина) [87].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gustafsson L., *Talanta*, 4, 227 (1960).
2. Pomeroy R., *Anal. Chem.*, 26, 570 (1954).
3. Buck M., *Z. anal. Chem.*, 184, 427 (1961).
4. Ohlweiler O. A., Meditsch J. O., *Anal. Chim. Acta*, 25, 233 (1961).
5. Stofeyn P., Keane W., *Anal. Chem.*, 36, 397 (1964).
6. Harj M. G., *Analyst*, 86, 472 (1961).
7. Токтамаев Г. В., Руднев Н. А., *ЖАХ*, 5, 82 (1950).
8. Toennies G., Bakay B., *Anal. Chem.*, 25, 100 (1953).
9. Steinhilber A., *Analyst*, 78, 47 (1953).
10. Kelly H. J., Rogers L. B., *Anal. Chem.*, 27, 759 (1955).
11. Butters B., Chenery E. M., *Analyst*, 84, 239 (1959).
12. Garrido M. L., *Analyst*, 89, 61 (1964).
13. Chaudhry I. A., Cornfield A. H., *Analyst*, 91, 528 (1966).
14. Massoumi A., Cornfield A. H., *Analyst*, 88, 321 (1963).
15. Blanc P., Bertrand P., Liandier L., *Chim. analyt.*, 37, 305 (1955).
16. Kemula W., Brachaczek W., Kornacki J., *Chem. anal.*, 3, 939 (1958).
17. Zdybsek G., McCann D. S., Boyle A. J., *Anal. Chem.*, 32, 558 (1960).
18. Klipp R. W., *Anal. Chem.*, 33, 1912 (1961).
19. Claudy H. N., Karasek F. W., Ayres B. O., Skinner J. G., *Anal. Chem.*, 31, 1255 (1959).
20. Johnson C. M., Nishita H., *Anal. Chem.*, 24, 736 (1952).
21. Budd M. S., Bewick H. A., *Anal. Chem.*, 24, 1536 (1952).
22. Stone H. W., Forstner J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1840 (1957).
23. Marzenko Z., Cholui-Lenarczyk L., *Chem. anal.*, 10, 729 (1965).
24. Skerrett E. J., Dicks G. J., *Analyst*, 86, 69 (1961).
25. Steinberg A., Iismaa O., Freney J. R., Barrow N. J., *Anal. Chim. Acta*, 27, 158 (1962).
26. Федорова А. А., Кричевская А. М., Липкова Ф. В., *Зав. лаб.*, 27, 1460 (1961).
27. Tyon P., Humblet L., *Talanta*, 3, 232 (1960).
28. Krieger, O. H., Wolfe A. L., *Talanta*, 9, 673 (1962).
29. Muschaweck J., Siebke H., *Z. anal. Chem.*, 209, 325 (1965).
30. Jacobs M. B., Braverman M. M., Hochheiser S., *Anal. Chem.*, 29, 1349 (1957).
31. Patel S. S., Spencer C. P., *Anal. Chim. Acta*, 27, 278 (1962).
32. Takeuchi T., Fujishima I., Wakayama Y., *Mikrochim. Acta*, 1965, 635.
33. Ducret L., Ratouis M., *Anal. Chim. Acta*, 21, 91 (1959).
34. West P. W., Gaeke G. C., *Anal. Chem.*, 28, 1816 (1956).
35. Nauman R. V., West P. W., Tron F., Gaeke G. C., *Anal. Chem.*, 32, 1307 (1960).
36. Terraglio F. P., Manganello R. M., *Anal. Chem.*, 34, 675 (1962).
37. Pate J. B., Lodge J. P., Wartburg A. F., *Anal. Chem.*, 34, 1660 (1962).

38. Huitt H. A., Lodge J. P., Anal. Chem., 36, 1305 (1964).
- 38a. Nietruch F., Prescher K. E., Z. anal. Chem., 226, 259; 231, 28 (1967).
386. Scaringelli F. P., Saltzman B. E., Frey S. A., Anal. Chem., 39, 1709 (1967).
39. Pate J. B., Ammons B. E., Swanson G. A., Lodge J. P., Anal. Chem., 37, 942 (1965).
40. Seefield E. W., Robinson J. W., Anal. Chim. Acta, 22, 61 (1960).
41. Dokladalova J., Mikrochim. Acta, 1965, 344.
42. Bloomfield C., Analyst, 87, 586 (1962).
43. Sen Gupta J. G., Anal. Chem., 35, 1971 (1963).
44. Dokladalova J., Z. anal. Chem., 208, 92 (1965).
45. Acs L., Barabas S., Anal. Chem., 36, 1825 (1964).
46. Larsen R. P., Ross J. E., Inber N. M., Anal. Chem., 31, 1596 (1959).
47. Burke K. E., Davis C. M., Anal. Chem., 34, 1747 (1962).
48. Barabas S., Kaminski J., Anal. Chem., 35, 1702 (1963).
49. Helwig H. L., Gordon C. L. Anal. Chem., 30, 1810 (1958).
50. West P. W., Ordoveza F., Anal. Chem., 34, 1324 (1962).
51. Bohnstedt U., Budenz R., Z. anal. Chem., 159, 102 (1957).
52. Kniseley S. J., Throop L. J., Anal. Chem., 38, 1270 (1966).
53. Bertolacini R. J., Barney J. E., Anal. Chem., 29, 281 (1957).
54. Prochazkova L., Z. anal. Chem., 182, 103 (1961).
55. Agterdenbos J., Martinius N., Talanta, 11, 875 (1964).
56. Klipp R. W., Barney J. E., Anal. Chem., 31, 596 (1959).
57. Бабко А. К., Лутвиненко В. А., ЖАХ, 18, 237 (1963).
58. Алимариц И. П., Шескольская А. Я., ЖАХ, 1, 166 (1946).
59. Iwasaki I., Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 847 (1957); J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 79, 32 (1958).
60. Broekhuysen J., Bechet J., Anal. Chim. Acta, 13, 277 (1955).
61. Middleton K. R., Analyst, 87, 444 (1962).
62. Baranowski R., Ciba J., Czerniec J., Gregorowicz Z., Chem. anal., 10, 499 (1965).
63. Бабко А. К., Маркова Л. В., Зав. лаб., 24, 524 (1958).
64. Palaty V., Talanta, 10, 307 (1963).
65. Lambert J. L., Yasuda S. K., Grotheer M. P., Anal. Chem., 27, 800 (1955).
66. Zimmerman E., Brandt W. W., Talanta, 1, 374 (1958).
67. Langmyhr F. J., Skaar O. B., Anal. Chim. Acta, 23, 27 (1960).
68. Bartlett J. K., Skoog D. A., Anal. Chem., 26, 1008 (1954).
69. Ерденбаева М. И., Усенова З. М., ЖАХ, 21, 378 (1966).
70. Ory H. A., Warren V. L., Williams H. B., Analyst, 82, 189 (1957).
71. Luke C. L., Anal. Chem., 21, 1369 (1949).
72. Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я., Зав. лаб., 31, 1303 (1965).
73. Dean G. A., Analyst, 91, 530 (1966).
74. Wronski M., Chem. anal., 5, 457 (1960).
75. Kirsten W. J., Mikrochim. Acta, 1955, 1086.
76. Hoffmann E., Z. anal. Chem., 185, 372 (1962).
77. Stratmann H., Mikrochim. Acta, 1954 668; 1956, 1031.
78. Katz M., Anal. Chem., 22, 1040 (1950).
79. Sussman S., Portnoy I. L., Anal. Chem., 24, 1652 (1952).
80. Stephens B. G., Lindstrom F., Anal. Chem., 36, 1308 (1964).
81. Quentin K. E., Pachmayr F., Z. anal. Chem., 200, 250 (1964).
82. Urban P. J., Z. anal. Chem., 179, 415, 422; 180, 110, 116 (1961).
83. Koh T., Iwasaki I., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 352 (1966).
84. Iwasaki I., Suzuki S., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 576 (1966).
85. Iguchi A., Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, 597.
86. Pollard F. H., Nickless G., Glover R. B., J. Chromatogr., 15, 533 (1964).
87. Villegas E., Pomeranz Y., Shellenberger J. A., Anal. Chim. Acta, 29, 145 (1963).

## СЕРЕБРО

Серебро (Ag, ат. вес 107,87) встречается в соединениях в одновалентном состоянии. Серебро(II) не имеет значения для фотометрических методов определения. Серебро(I) образует труднорастворимые галогениды и сульфид серебра  $Ag_2S$ . Характерными для серебра являются аммиачные, цианидные и гипосульфитные комплексы. Серебро в следовых количествах при избытке ионов  $Cl^-$  или  $SCN^-$  образует растворимые комплексы.



## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

### Экстракция

Выделение серебра из раствора анализируемого образца или отделение серебра от других металлов часто бывает связано с одновременным его определением дитизоновым методом [1]. Условия экстракции серебра дитизоном, его отделения от других металлов, в частности от ртути и меди, рассматриваются ниже.

Из других способов экстракционного выделения серебра следует указать на экстракцию хлороформом в виде диэтилдитиокарбамата (pH 4—11, маскирование комплексом III) [2], экстракцию гексоном серебра, связанного в ионные пары с *n*-бутиламином и салициловой кислотой [3], и экстракцию метиленхлоридом серебра, связанного с сахаринатом и три-*n*-бутиламином [4].

### Осаждение

Разработано несколько способов выделения следов серебра] вместе с носителями. Сендел и Ноймайер [5] предлагают в качестве носителя теллур. В анализируемый раствор вносят теллурид натрия и  $\text{SnCl}_2$  в качестве восстановителя.

Полное выделение серебра из раствора достигается при осаждении его в виде сульфида вместе со ртутью, медью или свинцом как носителями [1, 6].

Загорский и Кемпинский [7] выделяли серебро в элементном виде путем восстановления (цементации) цинковой пылью (pH 4—5) или в виде труднорастворимого соединения серебра с *n*-диметиламинобензильденроданином, причем избыток реагента, выпадающий в осадок в водной среде (pH ~ 4), служил носителем.

В присутствии железа(II) (соль Мора) в аммиачной среде серебро восстанавливается и выделяется количественно из раствора вместе с гидроксидом железа(II) [8].

Можно также выделять серебро в виде бромида, применяя таллий(I) в качестве носителя [9].

### Ионный обмен

Ионы серебра сорбируются в виде хлорида на колонке с сильно основным анионитом, а затем серебро смывается раствором аммиака [1, 10].

На катионитах типа дауэкс-50 можно отделять серебро от Ce, Zr, Th, Be, Fe, переводя эти металлы в анионные комплексы, а от Cu, U, Al, Zn — селективным вымыванием азотной кислотой [11]. При поглощении на катионите дауэкс-50 свинца, серебра и ртути(II) сначала смывают свинец 0,25 н. раствором ацетата аммония, а затем серебро — 0,25 н. раствором аммиака [12].

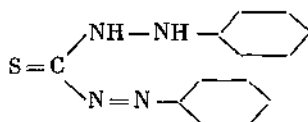
Выдра [13] предложил адсорбировать серебро из растворов с pH > 8,5 (также в присутствии комплексона III) на колонке с силикагелем, отделяя его таким способом от многих металлов.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЕБРА

Из фотометрических методов определения серебра главными являются экстракционно-фотометрический с применением дитизона и метод с применением роданина, осуществляемый в водной среде. Методы близки по селективности, но дитизоновый метод более чувствителен и более точен. Из других методов заслуживает внимания метод с пирогалловым красным и косвенный метод с применением карбамата меди и меркупрала.

## Дитизоновый метод

В кислой среде ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ) дитизон (см. стр. 37)



образует с ионами серебра оранжево-желтый первичный дитизонат серебра  $\text{AgHDz}$ , растворимый в четыреххлористом углероде и других неполярных растворителях. Раствором дитизона в четыреххлористом углероде быстро и количественно экстрагируют серебро даже из 8 н. серной кислоты.

Дитизонат  $\text{AgHDz}$  используют в фотометрических методах определения серебра [14—17]; молярный коэффициент поглощения  $\epsilon = 3,05 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,28) при  $\lambda_{\text{макс}} = 462 \text{ нм}$ . Кривая поглощения дитизоната серебра показана на рис. 17 (стр. 40).

При более высоких значениях pH и избытке серебра образуется вторичный дитизонат  $\text{Ag}_2\text{Dz}$ , окрашенный в пурпурный цвет. Этот комплекс при избытке дитизона и подкислении водного раствора легко переходит в желтый  $\text{AgHDz}$  [18]. Последний устойчив к действию даже 5%-ного раствора едкого натра.

Из сильно кислой среды, не содержащей хлоридов, серебро экстрагируется вместе с другими благородными металлами [Au, Pt(II), Pd], ртутью и медью [19]. Присутствие хлоридов в кислом растворе препятствует образованию дитизоната серебра [20]. Однако следы хлоридов не мешают этой реакции. Из среды 0,25 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,25 н.  $\text{HNO}_3$  экстрагировали 25 мкг серебра в присутствии 25 мкг  $\text{Cl}^-$ , причем экстракция дитизоном проходила количественно. В присутствии 250 мкг  $\text{Cl}^-$  в экстракт переходило 60% находившегося в водном растворе серебра.

Образовавшийся  $\text{AgHDz}$  можно разложить, встряхивая экстракт в четыреххлористом углероде с 1 н. соляной кислотой. Пользуясь этим, можно отделять серебро от перечисленных выше металлов [20]. Для извлечения серебра из экстракта, содержащего дитизонаты серебра, ртути и меди, можно также применять подкисленный раствор роданида [1, 21]. Перед определением серебра в реэкстракте роданид следует разложить.

Из раствора, содержащего хлориды, но имеющего pH 2—5, дитизон экстрагирует серебро. В присутствии комплексона III при pH 4—5 можно экстрагировать серебро, а также ртуть и золото из раствора, содержащего значительные количества Cu, Bi, Zn, Cd, Ni и Pb. При нагревании до кипения в течение 2 мин раствора с pH 4,7, содержащего ионы серебра и золота, в присутствии комплексона III золото восстанавливается до элементного состояния [22]. Летучесть ртути и ее соединений используют для удаления Hg из образца путем прокаливании — операция, которую проводят до определения серебра.

Определение серебра при помощи дитизона используют в фотометрических одно- и двухцветных методах и в методе экстракционного титрования. В двухцветных методах окраска изменяется с желтой на зеленую. Поскольку дитизонат серебра прочнее дитизоната меди, в двухцветном методе вместо дитизона можно применять фиолетовый раствор  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ . Изменение окраски тогда более резкое — с желтой на фиолетовую. Этот способ позволяет не удалять присутствующие в анализируемом растворе ионы меди.

Синякова и Цветкова [21] при определении следов серебра в металлическом висмуте обнаружили, что присутствие в растворе больших по сравнению с серебром количеств ртути способствует экстракции очень малых количеств серебра, например 1 мкг.

При помощи дитизинового метода определяют серебро в жидкостях [1], соединениях урана [23], олове [20, 26], висмуте [21, 26], золоте [24], свинце [25, 26], цинке, кадмии, таллии, никеле, кобальте, меди, сурьме, мышьяке, марганце и железе [26], в концентратах меди [26а].

В чистом селене и теллуре определяют серебро при помощи близкого дитизону реагента ди-2-нафтилтиокарбазона ( $\varepsilon = 4,73 \cdot 10^4$  при 505 нм) [27].

### *Реагенты и растворы*

1. Дитизон, 0,01%-ный раствор в четыреххлористом углероде. Растворяют 50 мг реагента (считая на «активный» неокисленный дитизон) в 100 мл четыреххлористого углерода. Отфильтровывают раствор через бумажный фильтр в делительную воронку емкостью 500 мл. Реэкстрагируют 100 мл разбавленного раствора аммиака (1 : 50). Коричневый слой четыреххлористого углерода, содержащий дифенилтиокарбодиазон (продукт окисления дитизона), отбрасывают, а оранжевый аммиачный раствор дитизона подкисляют 1 н. соляной кислотой и встряхивают с 200 мл четыреххлористого углерода до обесцвечивания водного раствора. Полученный зеленый раствор дитизона в четыреххлористом углероде разбавляют растворителем до 500 мл и хранят в склянке из темного стекла под слоем 2 н. серной кислоты. Рабочие растворы (например 0,001%-ные) получают по мере необходимости путем соответствующего разбавления основного 0,01%-ного раствора (порции отбирают пипеткой).

Концентрацию дитизона в растворе четыреххлористого углерода определяют путем измерения поглощения зеленого раствора или методом экстракционного титрования, применяя стандартный раствор серебра. Определение проводят следующим образом. В делительную воронку вносят 100 мкг серебра (10 мл раствора серебра при концентрации 0,01 мг/мл), добавляют из бюретки (темного стекла) порциями 0,001%-ный раствор дитизона и встряхивают. Образующийся оранжевый дитизонат серебра сливают и опять встряхивают с новой порцией дитизона. Под конец добавляют 0,5—0,2 мл раствора дитизона. Первое экстракционное титрование имеет ориентировочный характер. На экстракционное титрование 100 мкг серебра идет 23,75 мл точно 0,001%-ного раствора дитизона.

2. Стандартный раствор серебра, содержащий 1 мг/мл Ag. Растворяют в воде, содержащей 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , 1,5750 г высушенного при 110° нитрата серебра и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления основного раствора водой.

3. Четыреххлористый углерод. Регенерацию использованного растворителя или очистку торгового продукта проводят следующим образом. В делительную воронку на 500 мл наливают 400 мл растворителя и промывают последовательно серной кислотой (1 : 2), 10%-ным раствором едкого натра, водой, 1%-ным раствором  $\text{KMnO}_4$  в серной кислоте (1 : 9), водой и 5%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Прозрачный слой четыреххлористого углерода сушат в конической колбе над 50 г безводного сульфата калия. Затем переносят колбу для перегонки, добавляют 1 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 76—78°.

Для очистки торгового или длительное время хранившегося четыреххлористого углерода (или хлороформа) часто бывает достаточно промыть его 0,1 н. раствором гипосульфита натрия и водой.

### *Методика определения*

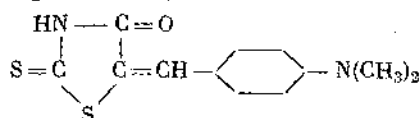
Анализируемый раствор, содержащий не более 80 мкг серебра и не содержащий хлоридов, подкисляют серной или азотной кислотой до концентрации 1—2 н. и экстрагируют серебро (и другие благородные металлы) неболь-

пими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде (1 мл 0,001%-ного раствора дитизона соответствует 4,2 мкг серебра). Последняя порция добавленного дитизона не должна изменять зеленую окраску на желтую или может изменить ее на фиолетовую [обусловленную  $\text{Cu}(\text{HDz})_2$ ].

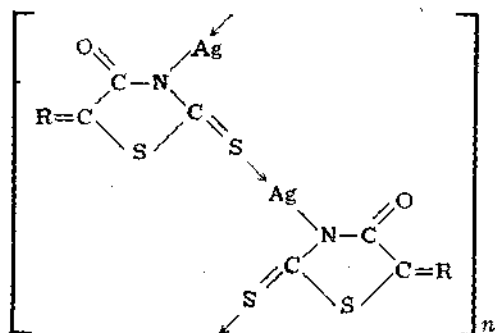
Объединенные экстракты оранжево-желтого цвета встряхивают в течение 20 сек с 1 н. соляной кислотой. Содержащий серебро водный слой отделяют, добавляют немного комплексона III, pH раствора доводят аммиаком до 4—5 и экстрагируют серебро порциями 0,001%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Из экстракта удаляют свободный дитизон при помощи разбавленного аммиака (2 капли концентрированного аммиака в 25 мл воды). Окрашенный раствор  $\text{AgHDz}$  переносят в мерную колбу на 50 мл (или меньше), доливают четыреххлористым углеродом до метки, перемешивают и фотометрируют при 462 нм (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют четыреххлористый углерод.

### Роданиновый метод

*n*-Диметиламинобензильденроданин (*n*-диметиламинобензалроданин, для краткости называемый роданином)



взаимодействует с ионами серебра с образованием трудно растворимого в воде соединения, окрашенного в красный цвет. Строение его полностью еще не выяснено. Раньше считали, что серебро замещает водород в иминной группе реагента. На основании новых исследований одни авторы полагают [28—30], что при реакции образуется внутрикомплексное соединение, где сера тиокарбонильной группы связана координационной связью с серебром, которое одновременно связано с азотом. Другие авторы считают [31], что в системе образуется линейный полимеризованный комплекс, которому приписывают следующую структуру:

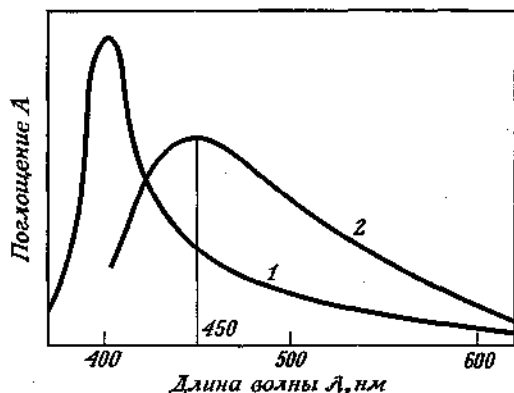


Основу метода определения серебра составляет поглощение красного псевдораствора соединения роданина с серебром в присутствии избытка желтого роданина [5, 32—34]. На рис. 60 представлены кривые поглощения реагента и его соединения с серебром. Максимум поглощения соединения находится при 450 нм. Молярный коэффициент погашения при этом равен  $2,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,18).

Интенсивность окраски зависит от кислотности раствора, концентрации роданина и времени. Оптимальная кислотность фотометрируемого раствора соответствует 0,05 н. концентрации азотной кислоты (pH ~ 1,8) [34]. При оптимальной концентрации роданина 0,001—0,002% максимум окраски

достигается через 5 мин после начала цветной реакции, затем окраска ослабевает. Температуру окрашенных растворов следует поддерживать постоянной, так как большие колебания ее оказывают влияние на интенсивность окраски.

Присутствие ацетона (оптимальная концентрация 5%), который служит растворителем роданина, также оказывает влияние на прочность золя как соединения, так и свободного реагента. При большой концентрации ацетона в растворе происходит коагуляция и соединение выпадает в осадок, при



Р и с. 60. Кривые поглощения.

1 — раствор *n*-диметиламинобензилиденроданина; 2 — комплекс с серебром (измерения относительно раствора реагента).

низкой его концентрации коагулирует и осаждается реагент. Высокие концентрации солей ускоряют коагуляцию золя. Обычно серебро предварительно выделяют из анализируемого раствора, например восстановлением хлорцианом вместе с теллуром в качестве носителя [5]. Для предохранения золя от коагуляции применяют защитные коллоиды — гуммиарабик или желатину.

Ионы золота, платины, палладия, ртути реагируют в кислой среде так же, как серебро. Медь(II) не мешает реакции.

Присутствие анионов, образующих с серебром труднорастворимые соединения, понижает чув-

ствительность реакции с роданином. Не должны присутствовать хлориды и роданиды. Кастанья и Шово [30] определяли серебро в присутствии хлоридов (в биологическом материале), проводя определение в аммиачной среде.

Рингбом и Лийко [35] определяли серебро косвенным методом. Сначала они осаждали серебро роданином. Другие металлы маскировали комплексом III. От непрореагировавшего роданина осадок отмывали спиртом. Соединение роданина с серебром растворяли в растворе цианида калия и измеряли желтую окраску, обусловленную выделившимся роданином.

Наряду с метилроданином применяют также его аналог — *n*-диэтиламинобензилиденроданин, который имеет такие же аналитические свойства.

Роданиновым методом серебро определяют в рудах [34, 35], окислах свинца [36], фотографической бумаге [37], растительных [5] и других биологических материалах [29].

#### Реагенты и растворы

1. Роданин, 0,03%-ный раствор в ацетоне, устойчивый.
2. Стандартный раствор серебра, содержащий 1 мг/мл Ag. О способе приготовления см. стр. 362.
3. Гуммиарабик, 1%-ный раствор.

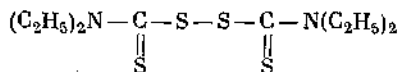
#### Методика определения

Анализируемый азотнокислый раствор, содержащий не более 120 мкг серебра, должен содержать столько азотной кислоты, чтобы ее концентрация после разбавления до 50 мл соответствовала 0,05 н. раствору. Добавляют 1 мл раствора гуммиарабика и разбавляют раствор водой до 30—40 мл. Затем прибавляют 2,5 мл раствора роданина, доливают раствор водой до объема 50 мл в мерной колбе и перемешивают. Измеряют поглощение раствора спустя 5 мин при длине волны 450 нм (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют холостую пробу.

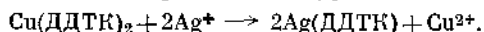
### Другие методы определения серебра

Многие органические реагенты, применяемые в фотометрических методах определения серебра, содержат в молекуле серу, как, например, дитизон и роданин.

Диэтилдитиокарбамат меди  $\text{Cu}(\text{ДДТК})_2$  [38, 39] (см. стр. 52) и меркупраль (комплекс меди с дикупралем или дисульфидом тетраэтилтиурама) [40—42]



используют для косвенного определения серебра. Раствор диэтилдитиокарбамата меди в хлороформе или бензольный раствор меркупралья обесцвечивается при встряхивании с водным раствором, содержащим серебро, так как при этом образуются соответствующие очень прочные бесцветные комплексы серебра. Реакцию замещения меди серебром в молекуле диэтилдитиокарбамата меди можно представить уравнением



Для прямого определения серебра применяют также и другие серу-содержащие органические соединения: дитиол [43], дитио- $\beta$ -изоиндиго [44], дальцин (диаллилдитиокарбамидогидразин) [45].

Дэгнал и Уэст [46] предложили для фотометрического определения серебра пирогаллоловый красный (максимум поглощения при 390 мμ) и бромпирогаллоловый красный (максимум поглощения 440 мμ). При использовании 1,10-фенантролина получают тройные комплексы с серебром и пирогаллоловым красным или бромпирогаллоловым красным, и эти комплексы можно экстрагировать [47, 48].

Сиджия [49] определял серебро косвенным методом, используя реакцию замещения серебром никеля в его цианидном комплексе. В пиридино-аммиачной среде в присутствии диметилглиоксима образуется желтая окраска, обусловленная диметилглиоксиматом никеля, растворимым в пиридине.

В других методах определения серебра используется золь сульфида серебра [4], а также золь, который образуется при восстановлении серебра сахарозой [50]. Применяют также окрашенный пиридиновый раствор соединения серебра с солью Рейнеке [51].

Следует указать на методы, которые основываются на окрашенных соединениях двухвалентного серебра. В присутствии персульфата  $\text{Ag}(\text{II})$  образует с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой оливково-зеленый анионный комплекс [52]. Окрашенные комплексы серебра(II) дает также с 2,2'-дипиридилом и трипиридилом в присутствии персульфата [53].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pierce T. B., *Analyst*, 85, 166 (1960).
2. Bode H., *Z. anal. Chem.*, 144, 165 (1955).
3. Betteridge D., West T. S., *Anal. Chim. Acta*, 26, 101 (1962).
4. Ziegler M., Sbrzesny H., Glemser O., *Z. anal. Chem.*, 173, 411; 175, 324 (1960).
5. Sandell E. B., Neumayer J. J., *Anal. Chem.*, 23, 1863 (1951); *Anal. Chim. Acta*, 5, 445 (1951).
6. Supfle K., Werner R., *Mikrochemie* 36/37, 866 (1951).
7. Zagórski Z., Kempniński O., *Chem. anal.*, 4, 423 (1959).
8. Triché H., Rocques G., *Bull. Soc. chim. France*, 1955, 1507.
9. Angermann W., Bastius H., *Neue Hütte*, 9, 36 (1964).
10. Kemula W., Brajter K., Ciešlik S., Lipińska-Kostrowicka H., *Chem. anal.*, 5, 225 (1960).
11. Rangnekar A. V., Khopkar S. M., *Mikrochim. Acta*, 1965, 642.
12. De A. K., Majumdar S. K., *Talanta*, 10, 201 (1963).
13. Vydra F., *Talanta*, 10, 753 (1963).
14. Erdey L., Rady G., Fleps V., *Hung. Chim. Acta*, 5, 133 (1954).

15. Schweitzer G. K., Dyer F. F., Anal. Chim. Acta, 22, 172 (1960).
16. Dyer F. F., Schweitzer G. K., Anal. Chim. Acta, 23, 1 (1960).
17. Suzuki N., Japan Analyst, 8, 283 (1960).
18. Tremillon B., Bull. Soc. chim. France, 1954, 1156, 1160.
19. Friedeberg H. D., Anal. Chem., 27, 305 (1955).
20. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
21. Сильякова С. И., Цеткова Л. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 191 (1960).
22. Горюшина В. Г., Гайлус Е. Я., Зав. лаб., 22, 905 (1956).
23. Mareček J., Singer E., Z. anal. Chem., 203, 336 (1964).
24. Miyamoto M., Japan Analyst, 9, 869 (1960).
25. Jones P. D., Newman E. J., Analyst, 87, 66 (1962).
26. Cyranowska M., Chem. anal., 6, 649 (1961).
- 26a. Ostachowska J., Kunz K., Rudy Metale, 11, 426 (1966).
27. Tunyosa B. Г., Андреевич А. М., Бажанова Л. А., ЖАХ, 21, 1179 (1966).
28. Navrátil O., Kotas J., Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 2736 (1965).
29. Тупеевич Н. М., Гезалив В. Ф., ЖАХ, 11, 180 (1956).
30. Castagna M., Chauveau J., Bull. Soc. chim. France, 1961, 1165.
31. Stephen W. I., Townshend A., J. Chem. Soc., 1965, 3738.
32. Allen J. A., Holloway D. G., Nature, 166, 274 (1950).
33. Cave G. C., Hume D. N., Anal. Chem., 24, 1503 (1952).
34. Struszyński M., Nowicka T., Marczenko Z., Przem. Chem., 32, 574 (1953).
35. Ringbom A., Linko E., Anal. Chim. Acta, 9, 80 (1953).
36. Dicker E. S., Johnson E. A., Analyst, 82, 285 (1957).
37. Шушкова Н. Н., ЖАХ, 15, 431 (1960).
38. Рпеймер С. Е., Ломозов А. С., Смогова А. В., ЖАХ, 17, 674 (1962).
39. Hattori T., Kuroha T., Japan Analyst, 11, 723 (1962).
40. Michal J., Zyka J., Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1135 (1957).
41. Michal J., Pavlikova E., Zyka J., Z. anal. Chem., 160, 277 (1958).
42. Patrovsky V., Chem. Listy, 57, 268 (1963).
43. Dux J. P., Fairheller W. R., Anal. Chem., 33, 445 (1961).
44. Gagliardi E., Theis M., Klementsitz W., Mikrochim. Acta, 1954, 653.
45. Dutt N. K., Sen Sarma K. P., Z. anal. Chem., 177, 7 (1960).
46. Dagnall R. M., West T. S., Talanta, 8, 711 (1961).
47. Dagnall R. M., West T. S., Talanta, 11, 1533 (1964).
48. Dagnall R. M., West T. S., Talanta, 11, 1627 (1964).
49. Siggia S., Anal., Chem., 19, 923 (1947).
50. Hepenstrick H., Helv. Chim. Acta, 32, 364 (1949).
51. Weyers J., Chem. anal., 5, 979 (1960).
52. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 184, 98 (1961).
53. Gagliardi E., Presinger P., Mikrochim. Acta, 1964, 1175.

## СКАНДИЙ

Скандий (Sc, ат. вес 44,96) вместе с иттрием и лантанидами принадлежит к группе редкоземельных элементов. Однако он довольно сильно отличается от лантанидов и иттрия и может быть от них легко отделен. Поэтому он рассматривается отдельно в настоящем разделе.

В соединениях скандий встречается исключительно в трехвалентном состоянии. По химическим свойствам он близок к лантанидам и иттрию (см. стр. 311). Гидроокись  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  осаждается уже при pH 4,8 и растворяется в щелочной среде, что сближает скандий с алюминием.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ

#### Осаждение

Вместе с другими редкоземельными элементами скандий можно выделить в виде труднорастворимого оксалата или фторида. При осаждении в виде оксалата в качестве носителя рекомендуется лантан, а при фторидном осаждении — кальций.

Назаренко и Бирюк [1] отделяли скандий от многих элементов (Al, Sn, W, Mo, Nb, Ta, V, Ti), осаждая его едким кали в присутствии перекиси водо-

рода в виде гидроокиси вместе с железом в качестве носителя. Из полученного концентрата железо удаляют экстракцией эфиром его хлоридного комплекса. Потери скандия при осаждении едким кали (в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) не превышают 0,5%.

Осаждение скандия тартратом аммония из нейтральных растворов позволяет отделять его от лантанидов [1—4]. В случае микрограммовых количеств скандия в качестве носителя применяют иттрий. В присутствии больших количеств других элементов, кроме лантанидов (более 20 мг Al, 20 мг Fe, 2 мг Zr, 2 мг Th), количественное выделение скандия в виде тартрата становится невозможным. Скандий перед определением отделяют от иттрия экстракцией в виде роданида.

### Экстракция

Из солянокислого раствора (0,1—0,2 н. HCl), содержащего ~50%  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , скандий практически количественно экстрагируется тремя порциями эфира, в то время как в водном растворе остаются весь иттрий и лантаниды [2, 5]. Вместе со скандием экстрагируется Fe(III), Co, Al, Ga, In, Mo, Re и некоторые другие элементы.

Из довольно концентрированных растворов соляной кислоты (9—11 н. HCl) трибутилфосфат экстрагирует скандий, в водной фазе остаются иттрий, лантаниды, алюминий, бериллий, уран и хром [6—8].

Скандий можно также отделять от редкоземельных и многих других элементов экстракцией теноилтрифторацетатом [9, 10] или N-бензоилфенил-гидроксиламиноом [11].

### Ионный обмен

Скандий в виде анионного сульфатного комплекса поглощается сильно основным анионитом дауэкс-1 [12, 13]. В растворе остаются иттрий, лантаниды, алюминий, бериллий и др. Вместе со скандием анионитом поглощаются торий, цирконий и уран. Скандий поглощается анионитом также в виде роданидного комплекса [14].

Курода и Хикава [14а] предложили поглощать скандий, иттрий и редкоземельные элементы сильно основным анионитом из их раствора в смеси (9 : 1) ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с 3 н. HCl. При элюировании разбавленной соляной кислотой первыми вымываются иттрий и редкоземельные элементы, а затем скандий.

После поглощения ионов металлов на колонке с сильно кислотным катионитом скандий вымывается разбавленной серной кислотой или раствором оксалата аммония, подкисленным серной кислотой [15, 15а]. Редкоземельные элементы, иттрий и другие металлы (например, Al, Ca, Cd, Co, Cu, In, Mg, Mn, Ni, Zn) не образуют отрицательно заряженных сульфатных комплексов и остаются на колонке. Для вымывания скандия с катионитовой колонки применяют также раствор роданида аммония, подкисленный соляной кислотой [16].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКАНДИЯ

Подтверждением возрастающего в последнее время интереса к скандию служит опубликование большого числа работ по его фотометрическому определению. В нескольких работах [3, 17, 18] дается сравнительная оценка этих методов. Наиболее эффективными методами определения скандия являются методы с применением арсеназо III (реагента, используемого также для определения суммы редкоземельных элементов), ксиленолового оранжевого, сульфоназо и 2,4-сульфохлорфенола Р. Наиболее высокой чувствительностью обладают методы с применением ксиленолового оранжевого



и арсеназо III. Ряд методов отличается высокой избирательностью и позволяет определять скандий в присутствии иттрия и лантанидов. Возможность подбора таких реагентов, которые взаимодействуют со скандием и не реагируют с другими редкоземельными элементами, обусловлена большей склонностью скандия к гидролизу (рН начала выделения гидроокиси скандия равно 4,8, для редкоземельных элементов это значение лежит в пределах 6,3—7,8).

#### Метод с применением ксиленолового оранжевого

Ксиленоловый оранжевый, принадлежащий к группе трифенилметановых красителей (см. стр. 50), реагирует со скандием в слабо кислых растворах с образованием комплекса красно-фиолетового цвета, что является основой высокочувствительного фотометрического метода определения скандия [4, 19—21]. В слабо кислом растворе (рН 1—5) реагент обладает желто-оранжевой окраской, а при  $\text{pH} > 5$  изменяет свою окраску на красно-фиолетовую.

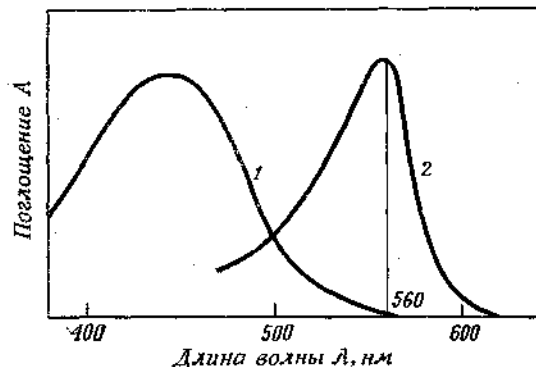


Рис. 61. Кривые поглощения водных растворов (рН 2,6).

1 — ксиленоловый оранжевый; 2 — комплекс со скандием (измерения относительно раствора реагента).

Окраска комплекса ксиленолового оранжевого со скандием наиболее интенсивна в растворах с рН 2,5—2,7. С повышением кислотности интенсивность окраски уменьшается довольно быстро; с ростом рН наблюдается медленное ослабление окраски. Максимум поглощения комплекса находится при 555—560 нм. При этой длине волны поглощение реагента незначительно. На рис. 61 представлены кривые поглощения ксиленолового оранжевого и его комплекса со скандием при рН 2,6. Молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}$  составляет  $2,9 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,65). Растворы комплекса устойчивы во времени.

В комплексе ксиленолового оранжевого со скандием, полученном при умеренном избытке реагента, отношение скандия к реагенту составляет 1 : 1. При очень большом избытке реагента образуется другой, менее интенсивно окрашенный комплекс с максимумом поглощения при 525 нм.

В связи с тем что реакция ксиленолового оранжевого со скандием более избирательна при низких значениях рН, рекомендуется определять скандий не при рН 2,6, когда достигается максимальная интенсивность окраски, а при рН 2,0. При рН 2,6 определению скандия мешают Th, Zr, Ti, Fe(III), Bi, In, Al и Y (лантаниды не мешают). При снижении рН до 2,0 мешающее влияние большинства перечисленных металлов ослабевает, а иттрий вообще не оказывает влияния. Согласно Белопольскому и Попову [4], в присутствии иттрия получают все же несколько завышенные результаты определения скандия; поэтому они рекомендуют в растворы, применяемые для построения калибровочного графика, вводить примерно такие же количества иттрия, какие содержатся в анализируемом растворе.

Железо(III) и церий(IV) перед определением скандия восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Из анионов определению скандия мешают оксалаты, сульфаты, фториды и фосфаты.

Данным методом скандий определяют в минералах и золе углей [4], магнии и его сплавах [19], меди [20].

## Реагенты и растворы

1. Ксиленоловый оранжевый, 0,05%-ный раствор. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды. Раствор устойчив.

2. Стандартный раствор скандия, 1 мг/мл Sc. Растворяют 0,1530 г окиси скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в 10 мл горячей 2 н.  $\text{HCl}$  и разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением исходного раствора  $\sim 0,01$  н. соляной кислотой.

3. Аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор, свежеприготовленный.

4. Формиатный буферный раствор с pH 3,5. Растворяют в воде 60 мл муравьиной кислоты и 28 г едкого натра и разбавляют водой до 1 л.

## Методика определения

К слабо кислому (pH  $\sim 1$ ) анализируемому раствору, содержащему не более 60 мкг Sc, прибавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл буферного раствора, 5 мл раствора ксиленолового оранжевого и разбавляют водой до объема  $\sim 40$  мл. Устанавливают pH 2,0 ( $\pm 0,1$ ), раствор переносят в мерную колбу, разбавляют водой до метки, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при 560 нм (желтый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

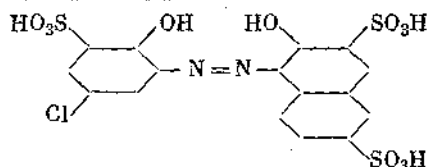
Примечания: 1. Если в анализируемом растворе содержится иттрий (введенный, например, в качестве носителя в количестве 2—10 мг при выделении скандия в виде тартрата), то в раствор при построении калибровочного графика вводят такие же количества иттрия.

2. Формиатный буферный раствор прибавляют для установления необходимого значения pH реакционной смеси.

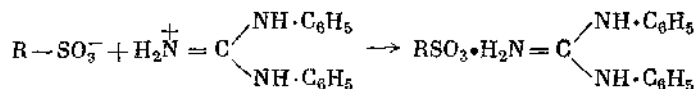
## Другие методы определения скандия

Примерно такая же чувствительность определения скандия, как и в методе с ксиленоловым оранжевым, достигается с применением арсеназо III [17, 18, 22, 23]. Оптимальное значение pH для определения скандия этим методом составляет 1,5—3,0; молярный коэффициент погашения комплекса  $\epsilon = 2,9 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 640$  нм. Метод с применением арсеназо I [9, 17, 24] менее чувствителен и обладает значительно худшей избирательностью (оптимальное значение pH 7—8,  $\epsilon = 1,6 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{max}} = 570$  нм).

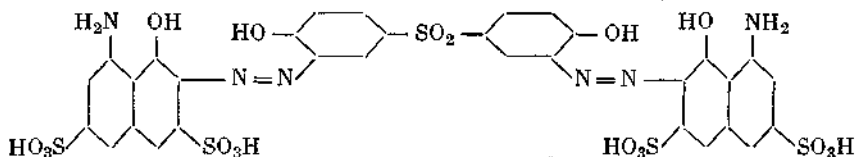
Рябчиков и соавторы [18, 25] предложили в качестве реагента для определения скандия 2,4-сульфохлорфенол Р



Этот реагент в растворах с pH 2,5—3,0 образует со скандием окрашенный комплекс (максимум поглощения при 530 нм), который после добавления дифенилгуанидина можно экстрагировать *n*-бутанолом. В водной фазе остаются лантаниды, Y, Ca, Mg, Zn и Fe(II). Определению мешают Th, Ti, U и Al. Дифенилгуанидин в качестве органического катиона образует с сульфогруппами реагента малодиссоциированную соль, обеспечивая тем самым возможность экстракции комплекса скандия. Реакцию с дифенилгуанидином можно представить следующей схемой:

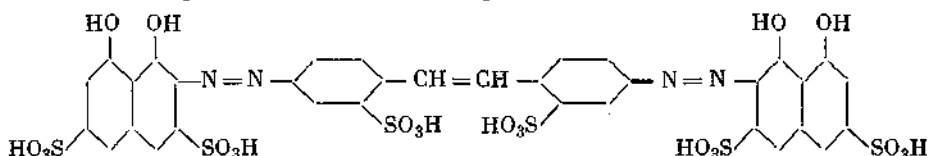


Брудз и сотр. [3], а также другие авторы [17] рекомендуют сульфоназо в качестве высокоизбирательного реагента для определения скандия.



В уксуснокислой среде (pH 5—6) сульфоназо не реагирует с иттрием, и поэтому его можно применять для определения скандия после выделения в виде тартрата с иттрием в качестве носителя. Молярный коэффициент поглощения комплекса сульфоназо со скандием составляет  $1,0 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 575 \text{ нм}$ .

Большой чувствительностью ( $\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$ ) и избирательностью отличается метод с применением стильбазохрома



предложенный Черкесовым и Алыковым [17, 26].

Из других азосоединений для определения скандия применяют сульфопенилазохромотроповую кислоту [17], *n*-нитроазобензолхромотроповую кислоту [27], стильбазо [18], 4-(2-пиридилазо)резорцин [28],  $\alpha$ -(2,4-диоксифенилазо)пиридин [29], хлорфосфоназо III [29a], люмогаллон [29b], азопронизводные 8-оксихинолина [30] и нитробромарсеназо [30a].

Окач и Врхлабский [31] разработали метод определения скандия с применением глиоксаль-бис-(2-оксианила), известного как реагент на кальций.

В других фотометрических методах используются пирокатехиновый фиолетовый [32], бромпирогаллоловый красный [32a], пропилфлуорон [1, 33], хинализарин [34], кверцетин [35], мурексид [35a], антраруфин-2,6-дисульфокислота [8] и хромазурил S [35b]. К наиболее старым методам принадлежит метод с применением ализарина S [7, 10].

Следует выделить экстракционно-фотометрические методы с применением 8-оксихинолина [36, 37] и его дихлор- и дибромзамещенных [37]. Молярные коэффициенты поглощения комплекса скандия с этими реагентами составляют соответственно  $5,9 \cdot 10^3$  (при  $\lambda_{\text{макс}} = 370 \text{ нм}$ ),  $1,0 \cdot 10^4$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 397 \text{ нм}$ ) и  $1,2 \cdot 10^4$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 402 \text{ нм}$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Зав. лаб., 28, 401 (1962).
2. Fischer W., Steinhäuser O., Hohmann E., Z. anal. Chem., 133, 57 (1951).
3. Брудз В. Г., Тумов В. И., Осико Е. П., Драпкина Д. А., Смирнова К. А., ЖАХ, 17, 568 (1962).
4. Белополюский М. П., Попов Н. П., Зав. лаб., 30, 1441 (1964).
5. Vickery R. C., J. Chem. Soc., 1956, 3113.
6. Peppard D. F., Faris J. P., Gray P. R., Mason G. W., J. Phys. Chem., 57, 294 (1953).
7. Eberle A. R., Lerner M. W., Anal. Chem., 27, 1551 (1955).
8. MacDonald J. C., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 28, 264 (1963).
9. Onishi H., Banks C. V., Anal. Chim. Acta, 29, 240 (1963).
10. Ashbrook A. W., Analyst, 88, 113 (1963).
11. Алимарин И. П., Цзе Юнь-чанг, Talanta, 8, 317 (1961).
12. Hamaguchi H., Ohuchi A., Onuma N., Kuroda R., J. Chromatogr., 16, 396 (1964).
13. Hamaguchi H., Ohuchi A., Shimizu T., Onuma N., Kuroda R., Anal. Chem., 36, 2305 (1964).
14. Hamaguchi H., Onuma N., Kishi M., Kuroda R., Talanta, 11, 495 (1964).
- 14a. Kuroda R., Hikawa I., J. Chromatogr., 25, 408 (1966).
15. Strelow F. W., Bothma C. J., Anal. Chem., 36, 1217 (1964).
- 15a. Kuroda R., Nakagomi Y., Ishida K., J. Chromatogr., 22, 143 (1966).

16. *Hamaguchi H., Kuroda R., Aoki K., Sugisita R., Onuma N.*, *Talanta*, **10**, 153 (1963).
17. *Черкесов А. И., Алыков Н. М.*, *ЖАХ*, **19**, 945, 1067 (1964).
18. *Рябчиков Д. И., Саввин С. Б., Дедков Ю. М.*, *ЖАХ*, **19**, 1210 (1964).
19. *Володарская Р. С., Дерезяшко Г. Н.*, *Зав. лаб.*, **29**, 148 (1963).
20. *Bertan S. S., Dival G. R., Russel D. S.*, *Anal. Chem.*, **35**, 1392 (1963).
21. *Конькова О. В.*, *ЖАХ*, **19**, 73 (1964).
22. *Кузнецов В. И., Ни Чже-Мин, Мясоедова Г. В., Оханова Л. А.*, *Acta Chim. Sinica*, **27**, 74 (1961).
23. *Саввин С. Б.*, *Зав. лаб.*, **29**, 131 (1963).
24. *Назаренко В. А., Бирюк Е. А.*, *Укр. хім. ж.*, **29**, 198 (1963).
25. *Рябчиков Д. И., Саввин С. Б., Дедков Ю. М.*, *Зав. лаб.*, **31**, 154 (1965).
26. *Алыков Н. М., Черкесов А. И.*, *ЖАХ*, **20**, 870 (1965).
27. *Sangal S. P.*, *Microchem. J.*, **8**, 313 (1964).
28. *Sommer L., Hnilickova M.*, *Anal. Chim. Acta*, **27**, 241 (1962).
29. *Бусев А. И., Чанг Фан*, *Talanta*, **9**, 101 (1962).
- 29a. *Фадеева В. И., Алимарин И. П.*, *ЖАХ*, **17**, 1020 (1962).
- 29b. *Ахмедов М. К., Гамбаров Д. Г.*, *ЖАХ*, **22**, 276 (1967).
30. *Бусев А. И., Лунина Г. Е.*, *ЖАХ*, **20**, 1069 (1965).
- 30a. *Бусев А. И., Лунина Г. Е., Басаргин Н. Н.*, *ЖАХ*, **21**, 1414 (1966).
31. *Окаб А., Vrchlasky M.*, *Z. anal. Chem.*, **195**, 338 (1963).
32. *Оносова С. П., Куницыч Г. К.*, *ЖАХ*, **20**, 802 (1965).
- 32a. *Shimizu T.*, *Talanta*, **14**, 473 (1967).
33. *Бирюк Е. А., Назаренко В. А.*, *ЖАХ*, **14**, 298 (1959).
34. *Beck G.*, *Mikrochemie*, **34**, 282 (1949).
35. *Hamaguchi H., Kuroda R., Sugisita R., Onuma N., Shimizu T.*, *Anal. Chim. Acta*, **28**, 61 (1963).
- 35a. *Sangal S. P.*, *Microchem. J.*, **11**, 508 (1966).
- 35b. *Ishida R., Hasegawa N.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1153 (1967).
36. *Umland F., Puchelt H.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **16**, 334 (1957).
37. *Nishikawa Y., Hiraki K., Goda S., Shigematsu T.*, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **83**, 1264 (1962).

## СТРОНЦИЙ И БАРИЙ

Стронций (Sr, ат. вес 87,62) и барий (Ba, ат. вес 137,34), как и близкий им кальций, находятся в растворах исключительно в двухвалентном состоянии. Основность возрастает от  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  к  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , подобным же образом увеличивается и растворимость их в воде. Хромат и сульфат бария растворимы труднее, чем соответствующие соединения стронция. Прочность сравнительно слабых комплексов (например, с комплексом III, с тартратами) уменьшается в ряду Ca, Sr, Ba.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

Перед проведением фотометрического определения стронция или бария необходимо отделить их от металлов I—III аналитических групп. Применяемые для этой цели методы рассмотрены в разделе «Кальций» (стр. 197).

### Ионный обмен

Эти методы главным образом с использованием сильно кислотных катионитов применяют для разделения щелочноземельных металлов. После сорбции катионов на колонке проводят их селективное вымывание соответствующими элюентами, причем используют различия в прочности комплексов щелочноземельных металлов с комплексообразующими веществами элюента. Чаще всего применяют комплексон III [1—6]. В некоторых работах [2, 4] рассматривают также отделение стронция и бария от радия. В качестве элюента берут комплексон IV (1,2-диаминоциклогексантетрауксусная кислота) в смеси с ацетатом аммония [7].

Из реагентов другого типа для разделительного вымывания щелочноземельных металлов с колонки катионита используют раствор лактата аммония [8—10], раствор цитрата аммония и соляную кислоту [9].

Нельсон и Краус [41] разделяли стронций, барий, кальций и магний на сильно основном анионите при помощи лимонной кислоты как комплексообразователя.

При отделении стронция от кальция на анионите в качестве элюента применяют также разбавленную азотную кислоту в метиловом спирте [42].

### Другие методы отделения

Барий можно отделять от стронция путем осаждения в виде  $\text{BaSO}_4$  из среды, содержащей комплексон III, при  $\text{pH} \sim 8$ . Осаждением стронция в виде  $\text{SrSO}_4$  из раствора комплексона III при  $\text{pH} \sim 5$  отделяют стронций от кальция [43]. Для осадительного отделения бария от стронция и кальция используют способность замещения ионов  $\text{Co}^{2+}$  в комплексах комплексона III металлами IV аналитической группы [44].

Небольшие количества стронция отделяют от кальция осаждением в виде родизонатов [45, 46]. Следовые количества стронция выделяют из морской воды вместе с  $\text{MnO}_2 \cdot \text{aq}$  в качестве носителя после соответствующего связывания кальция и других металлов [47].

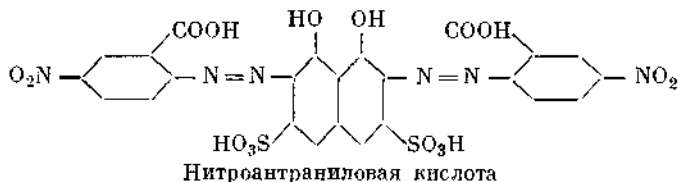
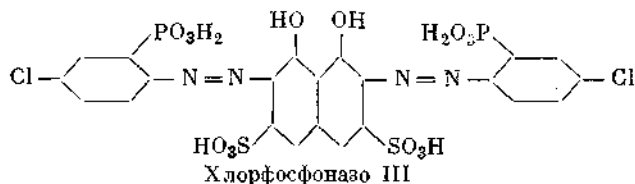
Хорошие результаты получают при экстракционном отделении ацетоном больших количеств кальция от стронция из смеси безводных нитратов этих металлов. Смесь эфира со спиртом (1 : 1) оказалась менее подходящим экстрагентом [48].

Следовые количества стронция выделяют экстракцией гексоном в виде комплекса с теноилтрифторацетоном [49, 20].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОНЦИЯ

Прямые фотометрические методы определения стронция основываются главным образом на органических реагентах, применяемых и для определения кальция; это мурексид [21, 22] и металлофталейн (*o*-крезолфталейн-комплексон) [21]. Окрашенные комплексы стронция с этими реагентами образуются в щелочной среде при  $\text{pH} 11,3$  и  $10,6$ ; максимум поглощения комплексов лежит при 545 и 575  $\text{nm}$  соответственно.

В качестве реагентов на стронций можно рекомендовать *бис*-азопроизводные хромотроповой кислоты — хлорфосфоназо III [23] и нитроантрапиловую кислоту [24], определения с которыми показывают высокую чувствительность и селективность.



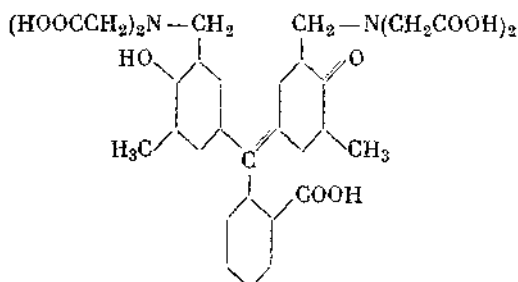
Цветная реакция на стронций с этими реагентами осуществляется в слабо кислых растворах ( $\text{pH} 2-5$ ).

В косвенных методах стронций осаждают определенным количеством дилитуровой [25, 26] или хлораниловой кислоты [27]. Измеряя поглощение избытка реагента, определяют содержание стронция.

Другой косвенный метод определения стронция основывается на осаждении и отделении стронция в виде хромата  $\text{SrCrO}_4$ . Растворив осадок в кислоте, определяют хром(VI) по окраске хромат-ионов или проводят цветную реакцию  $\text{Cr(VI)}$  с дифенилкарбазидом [28].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БАРИЯ

Для фотометрического определения бария используют один из первых комплексометрических индикаторов — металлофталейн (о-крезолфталейн-комплексон, крезолфталексон)



Цветную реакцию проводят в растворе с рН 11,3. Максимум поглощения окрашенного комплекса находится при 575 нм.

Для определения бария предложен ряд азокрасителей на основе хромотроповой кислоты [30—32]. Лукин с сотр. [32] определял барий с помощью хлорфосфоназо III при рН 5,5—6,0 в присутствии комплексона III, который в значительной степени маскирует ионы кальция и стронция. Этим методом можно определять барий в присутствии равных количеств стронция, в 10 раз больших количеств кальция и в 20 раз больших количеств магния. Разница между максимумами поглощения ( $\Delta\lambda$ ) хлорфосфоназо III ( $\lambda = 565$  нм) и его комплекса с барием ( $\lambda = 660$  нм) очень велика (95 нм).

В косвенном методе определения бария его осаждают и отделяют в виде хромата  $\text{BaCrO}_4$ . Растворив осадок в кислоте, определяют барий путем измерения поглощения хромат-ионов или после проведения цветной реакции хрома(VI) с дифенилкарбазидом [33].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bovy R., Duyckaerts G., Anal. Chim. Acta, 11, 134 (1954).
2. Duyckaerts G., Lejeune R., J. Chromatogr., 3, 58 (1960).
3. Bouquiaux J., Gillard J. H., Anal. Chim. Acta, 30, 273 (1964).
4. Nelson F., J. Chromatogr., 16, 403 (1964).
5. Седнев М. П., Старобинец Г. Л., Акунювич А. М., ЖАХ, 21, 23 (1966).
6. Brandt P. J., Van't Riet B., Anal. Chem., 38, 1790 (1966).
7. Sulcek Z., Povondra P., Štengl R., Talanta, 9, 647 (1962).
8. Lerner M., Rieman W., Anal. Chem., 26, 610 (1954).
9. Milton G. M., Grummitt W. E., Canad. J. Chem., 35, 541 (1957).
10. Knapstein H., Z. anal. Chem., 175, 255 (1960).
11. Nelson F., Kraus K. A., J. Am. Chem. Soc., 77, 801 (1955).
12. Fritz J. S., Waki H., Garralda B. B., Anal. Chem., 36, 900 (1964).
13. Афанасьева Л. И., ЖАХ, 14, 294 (1959).
14. Tockstein A., Novak V., Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 56 (1959).
15. Weiss H. V., Shipman W. H., Anal. Chem., 29, 1764 (1957).
16. Boni A., Anal. Chem., 35, 744 (1963).
17. Shipman W. H., Anal. Chem., 38, 1175 (1966).
18. Баранов В. И., Виленский В. Д., ЖАХ, 17, 295 (1962).
19. Kiba T., Mizukami S., Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 1007 (1958).
20. Johnson W. C., Anal. Chem., 38, 954 (1966).
21. Pollard F. H., Martin J. V., Analyst, 81, 348 (1956).
22. Russell D. S., Campbell J. B., Berman S. S., Anal. Chim. Acta, 25, 81 (1961).

23. Лукин А. М., Зеличенко С. Л., Чернышева Т. В., ЖАХ, 19, 1513 (1964).
24. Дедков Ю. М., Макарова В. П., Винокурова Ф. А., Чащихина М. В., Саввин С. Б., ЖАХ, 20, 440 (1965).
25. Карнаузов А. С., Мизера М., Палочин Р., ЖАХ, 15, 502 (1960).
26. Palouš R., Khranauchoff A., Mizera S., Anal. Chim. Acta, 24, 96 (1961).
27. Lucchesi P. J., Lewin S. Z., Vance J. E., Anal. Chem., 26, 521 (1954).
28. Nozaki T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 80, 1278 (1959).
29. Cohen A. I., Gordon L., Anal. Chem., 28, 1445 (1956).
30. Саввин С. Б., Дедков Ю. М., Макарова В. П., ЖАХ, 17, 43 (1962).
31. Budešinsky V., Vrzalova D., Z. anal. Chem., 210, 161 (1965).
32. Лукин А. М., Смирнова К. А., Чернышева Т. В., ЖАХ, 21, 1300 (1966).
33. Agterdenbos J., Z. anal. Chem., 159, 202 (1958).

## СУРЬМА

Сурьма (Sb, ат. вес 121,75) встречается в электроотрицательном трехвалентном (в сурьмянистом водороде) и электроположительном трехвалентном (в антимонитах) и пятивалентном (в антимонатах) состоянии. Наиболее устойчивы соединения сурьмы(III). Ионы  $Sb^{3+}$  гидролизуются уже при  $pH \sim 1$ . Гидроокись сурьмы  $Sb(OH)_3$  растворяется при  $pH \sim 10$ , превращаясь в антимонит. Сурьма(V) имеет более кислый характер, чем сурьма(III). Сурьма(III) и сурьма(V) образуют сульфидные, галогенидные, тартратные, оксалатные и слабые сульфатные комплексы.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

### Осаждение

Небольшие или следовые количества сурьмы выделяют из кислой среды ( $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ) в виде гидратированной сурьмяной кислоты вместе с  $MnO_2 \cdot aq$  в качестве носителя [1—7], который постепенно образуется при нагревании раствора в результате реакции между переходящими в раствор ионами  $Mn^{2+}$  и ионами  $MnO_4^-$ . Осадок носителя  $MnO_2 \cdot aq$  образуется также при взаимодействии ионов  $MnO_4^-$  с этиловым спиртом [8]. Сурьма выделяется количественно в пределах значений  $pH$  1—7, однако во избежание соосаждения некоторых других металлов [Bi, As, Au, Fe(III), Tl(III), Pb, Cu] обычно проводят реакцию при  $pH$  1—1,2 [5, 6]. Одновременно с сурьмой количественно выделяется олово. Осаждению сурьмы с  $MnO_2 \cdot aq$  мешают фториды и другие соединения, образующие комплексы с сурьмой [2]. В присутствии свинца в анализируемом растворе не должно быть сульфатов, кроме тех случаев, когда перед отделением сурьмы свинец удаляют в виде  $PbSO_4$ . Осадок  $MnO_2 \cdot aq$  с сурьмой перед определением растворяют в соляной кислоте (1 : 1) с небольшой добавкой  $H_2O_2$ . Можно осолить фильтр вместе с осадком в концентрированной серной кислоте, содержащей небольшое количество концентрированной азотной кислоты.

Выделение следовых количеств сурьмы сероводородом [7, 9] из раствора в 0,5—1 н. соляной или серной кислоте применяют в тех случаях, когда анализируемый раствор не содержит большого количества металлов I и II аналитических групп, осаждающихся из кислой среды в виде сульфидов. В качестве носителя используют медь или молибден. Присутствие щавелевой кислоты мешает осаждению олова, а в присутствии винной кислоты не осаждаются вольфрам и ванадий.

Сурьму можно выделить из раствора методом цементации, т. е. осаждением на менее благородный металл, например на цинк [10], медь или железо. Ионы сурьмы можно восстановить до элементного состояния. При выделении следовых количеств сурьмы по этому методу в качестве носителя используют теллур [11].

### Экстракция

Хлоридный комплекс сурьмы(V) из 1—10 н. раствора соляной кислоты экстрагируют изопропиловым эфиром [12—17]. Максимальный выход экстракции (около 99%) достигается при 5—7 н. концентрации соляной кислоты. Практически выгоднее экстрагировать сурьму(V) из 2 н. соляной кислоты (экстракция идет на 94%), так как в этом случае не экстрагируется железо(III). Большая разница в степени экстракции изопропиловым эфиром хлоридных комплексов Sb(V) и Sb(III) позволяет разделять эти формы сурьмы [12]. Перед окислением Sb(III) в Sb(V) можно экстрагировать железо(III) из 6—7 н. соляной кислоты. Хлоридный комплекс Sb(V) экстрагируют этилацетатом в присутствии цитратов и оксалатов [13].

Из раствора 10 н. по серной кислоте и 0,005—0,05 н. по иодиду калия сурьму(III) экстрагируют бензолом в виде  $SbI_3$  [8, 18]. Затем из бензольного экстракта извлекают сурьму 1 н. серной кислотой.

Диэтиловым эфиром экстрагируют пиридиниодидный комплекс сурьмы [19].

Экстракцией дитиокарбаматных комплексов сурьмы(III) из кислой среды сурьму отделяют от большинства металлов [7, 20—22]. После превращения сурьмы в пентавалентную можно предварительно экстрагировать карбаматы висмута и меди [20].

Условия экстракции сурьмы трибутилфосфатом из солянокислой среды рассмотрены в работе [23].

Циранковска и Довнарвич [24] отделяли сурьму от макроколичеств свинца в виде соединения с купфером. Можно также экстрагировать сурьму в виде комплекса с бензоилфенилгидроксиламином [25].

### Ионный обмен

Превращение сурьмы(III) в анионный тартратный комплекс [26, 27] позволяет отделять на катионитах сурьму от Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Mn и Fe. Перечисленные металлы образуют сравнительно слабые тартратные комплексы, которые задерживаются на колонке.

Сурьму и олово разделяют на анионите амберлит IRA-400 с нанесенной на него малоновой кислотой [28]. На сильно основных анионитах сорбируются хлоридные комплексы сурьмы(V) [29].

### Отгонка

Для отделения следовых количеств сурьмы используют летучесть сурьмянистого водорода  $SbH_3$ . Для восстановления сурьмы в довольно концентрированной соляной кислоте применяют амальгамированный цинк [30]. Анализируя органические вещества на содержание сурьмы, Еник [31] превращал сурьму в антимоид магния. Затем он разлагал это соединение разбавленной серной кислотой, а выделяющийся  $SbH_3$  выдувался током азота в промывную склянку с раствором нитрита натрия (в качестве окислителя).

Летучий хлорид сурьмы отгоняют из раствора в 11 н. соляной кислоте. Подбирая соответствующие условия, отделяют сурьму от мышьяка и олова [32].

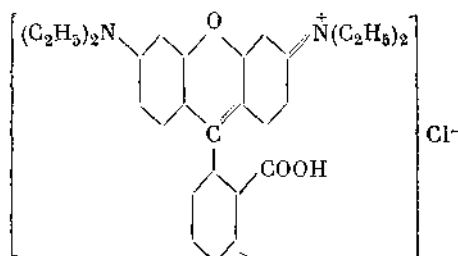
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ

Для фотометрического определения сурьмы используют главным образом ассоциаты (ионные пары) между  $[SbCl_6]^-$  и родамином В или другими основными красителями. Эти экстракционно-фотометрические методы отличаются высокой чувствительностью и селективностью. Для определения высоких концентраций сурьмы почти всегда применяют простой в выполнении иодидный метод.

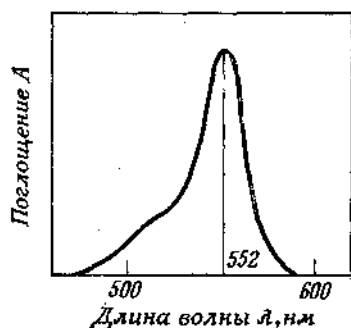


## Родаминовый метод

Отрицательно заряженный хлоридный комплекс сурьмы(V)  $[\text{SbCl}_6]^-$  образует с родамином С — основным ксантоновым красителем (см. стр. 51) —



трудно растворимый в воде ассоциат  $[\text{родамин В}] \cdot [\text{SbCl}_6]$ , который легко экстрагируется бензолом и изопропиловым эфиром [33, 34]. Фиолетово-розовые растворы комплекса в этих растворителях являются основой чувствительного фотометрического метода определения сурьмы [1, 9, 35]. Родамин В растворяется в кислых растворах, окрашивает их в розовый цвет и не растворяется ни в бензоле, ни в изопропиловом эфире. На рис. 62 показана кривая поглощения комплекса в эфирном растворе.



Р и с. 62. Кривая поглощения раствора ассоциата  $[\text{SbCl}_6]^-$  с родамином В в изопропиловом эфире.

Молярный коэффициент поглощения эфирного раствора равен  $9,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,80) при  $\lambda_{\text{макс}} = 552$  нм. Бензольный раствор комплекса имеет максимум поглощения при 565 нм.

Растворимость комплекса [родамин В] ·  $[\text{SbCl}_6]$  в бензоле весьма ограничена. Концентрация сурьмы в бензольной фазе не может превышать 2 мг/мл. Растворимость окрашенного комплекса в изопропиловом эфире очень высокая.

Для окисления сурьмы(III) в сурьму(V) в рассматриваемом методе чаще всего применяют сульфат церия, который даже на холоду количественно и быстро окисляет сурьму(III) в среде 6 н. соляной кислоты. Поскольку избыток церия(IV) может окислить родамин В, то его восстанавливают гидроксиламином, который в условиях реакции не восстанавливает сурьму(V).

Церий(IV) восстанавливается даже самой соляной кислотой, на что указывает исчезновение желтой окраски раствора еще до прибавления  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ . Гидроксиламин восстанавливает в первую очередь образовавшийся хлор, который может окислять добавляемый впоследствии родамин В. Кроме церия(IV), для окисления сурьмы(III) применяют нитрит натрия, избыток которого восстанавливают мочевиной [36].

Определению сурьмы родаминовым методом мешают металлы, хлоридные комплексы которых дают такую же реакцию с родамином В, как и сурьма. К этим металлам относятся трехвалентные золото, таллий, галлий и железо. Золото отделяют после восстановления сульфитом до металла. Галлий и железо отделяют экстракцией в виде хлоридных комплексов еще до окисления сурьмы(III) в сурьму(V). Следовые количества железа(III) маскируют фосфорной кислотой.

Рекомендуется также следующий удобный способ [13, 14]. Хлоридный комплекс сурьмы(V) экстрагируют изопропиловым эфиром из 1,5—2 н. соляной кислоты. Затем бесцветный эфирный экстракт встряхивают с водным раствором роданина В, причем эфирный слой окрашивается. Хлоридный комплекс железа(III) не экстрагируется изопропиловым эфиром из 1,5—2 н. соляной кислоты.

В том случае, когда сурьму(V) не экстрагируют предварительно эфиром, к водному раствору после восстановления избытка окислителя добавляют роданин В и экстрагируют водный раствор бензолом или изопропиловым эфиром. Если бензольный экстракт получается мутным, для осветления добавляют немного метилового спирта [35].

Рамет и Сендел [34] указывают на необходимость быстрого введения роданина В в раствор после окисления сурьмы, так как  $[SbCl_6]^-$  постепенно гидролизует, переходя в ион  $[Sb(OH)Cl_5]^-$ , который не экстрагируется роданином В.

Родаминовый метод применяют для определения сурьмы в свинце [4, 37, 38], меди и ее сплавах [13, 39], олове и его сплавах [40], цинке [16], стали [17], германии и кремнии [41], почвах и минералах [14], органических соединениях [20], природных водах [8].

#### Реагенты и растворы

1. Родамин В, 0,02%-ный раствор в 1 н. соляной кислоте. Растворяют 20 мг реагента в 100 мл кислоты.

2. Стандартный раствор сурьмы, содержащий 1 мг/мл Sb. Растворяют 2,7400 г тартрата антимошила-калия  $(SbO)K_2C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  в соляной кислоте (1 : 1) и раствор разбавляют этой же кислотой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления соляной кислотой (1 : 1) основного раствора.

3. Перманганат калия, 1%-ный раствор.

4. Нитрат марганца, 1%-ный раствор.

5. Сульфат церия, 3%-ный раствор в 1 н. серной кислоте.

6. Гидроксиламин хлоргидрат, 1%-ный раствор, неустойчив.

7. Изопропиловый эфир или бензол.

#### Методика определения

Отделение сурьмы осаждением с  $MnO_2 \cdot aq$ . К анализируемому раствору, не содержащему хлоридов, но содержащему 2 мл концентрированной азотной кислоты (считая на 100 мл раствора), добавляют 1 мл раствора  $KMnO_4$ , нагревают почти до кипения и приливают 1 мл раствора  $Mn(NO_3)_2$ . Снова нагревают до кипения и поддерживают кипение в течение 2 мин. Добавляют 0,5 мл раствора  $KMnO_4$  и 1 мл раствора  $Mn(NO_3)_2$ , опять нагревают до кипения и кипятят в течение 2 мин. После охлаждения раствора до 50—60° отфильтровывают выпавший осадок через бумажный фильтр, промывают осадок и фильтр горячей азотной кислотой (1 : 100). Фильтр с осадком переносят в химический стакан, приливают 3 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до потемнения содержимого стакана, добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревать до полного озоления органического вещества. Упаривают большую часть кислоты (оставив в стакане около 0,5 мл). Остывший остаток растворяют в соляной кислоте и определяют сурьму, как описано ниже.

Отделение сурьмы экстракцией. К анализируемому раствору, содержащему не более 50 мкг сурьмы, приливают столько концентрированной соляной кислоты (~12 н.), чтобы концентрация ее в растворе стала 6 н. (объем раствора 20—30 мл). Добавляют 10 капель раствора

сульфата цезия и перемешивают. По истечении 5 мин добавляют 10 капель раствора хлоргидрата гидроксилamina и перемешивают. Еще через 2 мин разбавляют двойным (по отношению к исходному объему раствора) количеством воды, переносят раствор в делительную воронку и обрабатывают двумя порциями изопропилового эфира, встряхивая каждый раз в течение ~30 сек. Эфирный экстракт промывают двумя порциями 1 н. соляной кислоты.

**Определение сурьмы.** В делительную воронку с эфирным раствором хлоридного комплекса сурьмы(V) добавляют 5 мл раствора роданида В и перемешивают. Окрашенный эфирный экстракт переносят в мерную колбу, доливают до метки изопропиловым эфиром, перемешивают и измеряют поглощение при 552 нм (желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют растворитель или воду.

**Примечание.** Если применяют бензол, то методика модифицируется следующим образом. Через 2 мин после добавления  $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$  приливают 5 мл раствора роданида В и разбавляют раствор водой так, чтобы концентрация соляной кислоты стала 2 н. Переносят раствор в делительную воронку и встряхивают с 2—3 порциями бензола, каждый раз в течение 1 мин. Полученный бензольный экстракт переносят в мерную колбу. Если экстракт получится мутным вследствие образования эмульсии, приливают 1 мл этилового спирта, доливают бензолом до метки, перемешивают и измеряют поглощение раствора при 565 нм (желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют бензол или воду.

### Иодидный метод

Сурьма(III) образует с иодидами в сернокислой среде зеленовато-желтый комплекс [42—46]. Окраска усиливается с повышением концентраций иодида калия, но начиная с 5%-ной концентрации, интенсивность окрашенного

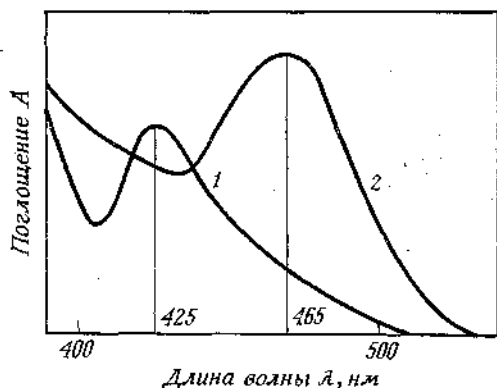


Рис. 63. Кривые поглощения водных растворов иодидных комплексов.

1 — комплекс с сурьмой; 2 — комплекс с висмутом.

раствора не изменяется. Концентрация серной кислоты в конечном растворе должна быть в пределах 3—5 н. серной кислоты. При концентрации серной кислоты выше 5 н. окраска усиливается вследствие довольно быстрого выделения иода.

Чтобы избежать выделения иода под влиянием кислорода воздуха или случайно присутствующих в растворе окислителей, к раствору добавляют восстановитель — чаще всего аскорбиновую кислоту, а также гипосульфит или сульфит.

Кислый водный раствор иодидного комплекса сурьмы  $[\text{SbI}_4]^-$  имеет два максимума поглощения: менее интенсивный в видимой области при 425 нм и более интенсивный — примерно в 8 раз — при 330 нм [43]. Молярный коэффициент поглощения при 425 нм равен  $4,0 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,033). Кривая поглощения иодидного комплекса сурьмы показана на рис. 63 (кривая 1).

Определению сурьмы иодидным методом мешает висмут, который также образует желтый иодидный комплекс. В случае 1%-ного раствора иодида калия висмут дает цветную реакцию, в то время как сурьма еще не проявляется. Следовательно, измеряя поглощение анализируемого раствора при двух различных концентрациях (1%-ной и 5%-ной) иодида калия можно определить содержание сурьмы в присутствии висмута.

Сурьму отделяют от висмута путем экстракции бензолом из раствора иодидов. Установлено, что из раствора 10 н. серной кислоты и 0,05 н. иодида калия (4 мл 10%-ного раствора  $\text{KI}$  в 50 мл исследуемого раствора)  $\text{SbI}_3$

экстрагируется легко, тогда как комплекс висмута совсем не извлекается.

Окраска бензольного экстракта  $SbI_3$  приблизительно в 5 раз слабее окраски комплекса  $[SbI_4]^-$  в водном растворе (в оптимальных для этой среды условиях).

Таллий осаждают в виде ТН и отделяют фильтрованием [47]. Медь маскируют тиомочевинной, которая образует с медью прочный бесцветный комплекс. Тиомочевина выполняет одновременно роль восстановителя (может заменить аскорбиновую кислоту) [30, 48].

Определению сурьмы иодидным методом не мешают As, Hg, Fe, Cu, Pb, W, если их количества того же порядка, что и сурьмы.

Рассматриваемым методом определяют сурьму в чугунах [3, 49], сталях [50], олове [51], сплавах меди и олова [52, 53], золоте [53], бронзах [48], свинце [54], пищевых продуктах [55], органических соединениях [20].

Сурьмянистый водород в смеси газов определяют иодидным методом после окисления до  $Sb(III)$  [56].

Возможность экстракции сурьмы бензолом в виде  $SbI_3$  из 10 н. серной кислоты в присутствии небольшого избытка иодида калия была использована для разработки высокочувствительного косвенного иодокрахмального метода определения сурьмы [46]. Из промытого серной кислотой бензольного экстракта извлекают водой  $SbI_3$ . В полученном водном растворе окисляют бромом ионы иода в иодатные. После удаления избытка брома иодатные ионы вступают в реакцию с добавленным иодидом калия, в результате чего выделяется иод, который определяют по цветной реакции с раствором крахмала (см. «Определение иодидов», стр. 187, и «Определение палладия», стр. 300). По этому методу 1 атому сурьмы в  $SbI_3$  соответствуют 18 атомов иода. Молярный коэффициент погашения (считая на сурьму) составляет приблизительно  $3,2 \cdot 10^5$  (удельное поглощение 2,6).

#### *Реагенты и растворы*

1. Иодид калия, 40%-ный раствор.

2. Стандартный раствор сурьмы, содержащий 1 мг/мл Sb. Раствор можно приготовить из тартрата антимоунила-калия (см. стр. 377) или следующим образом: растворяют 0,1000 г порошкообразной сурьмы в 25 мл концентрированной серной кислоты. Охлажденный раствор при перемешивании разбавляют водой, опять охлаждают и доливают водой в мерной колбе до объема 100 мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора 1 н. серной кислотой.

3. Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор, свежеприготовленный.

#### *Методика определения*

К анализируемому раствору в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему не более 1 мг сурьмы, добавляют 10 мл серной кислоты (1 : 1), 5 мл раствора аскорбиновой кислоты и 10 мл раствора иодида калия. Доливают раствор водой до метки и перемешивают. Через 5 мин измеряют поглощение желтого раствора при 425 нм (синий фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду.

#### *Другие методы определения сурьмы*

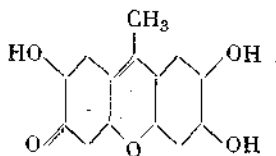
Для определения сурьмы роданин В можно заменить другими основными красителями: кристаллическим фиолетовым [31, 57—60], метиловым фиолетовым [24, 61—63а], бриллиантовым зеленым [10, 64—67], малахитовым зеленым [64]. Сурьму(III) окисляют в солянокислой среде перцем(IV) или

нитритом натрия. Для экстракции используют бензол, толуол [59, 62], трихлорэтилен [58]. Методами с применением перечисленных выше красителей определяют сурьму в германии [60], цинке, алюминии и олове [61], молибдене и его соединениях [62], хrome и его сплавах [63], свинце [63a], сульфиде цинка [65], органических веществах [31].

Бусев и сотр. [41, 68] предложили в качестве реагента для фотометрического определения сурьмы основные антипириновые красители, которые также образуют с  $[SbCl_6]^-$  ассоциаты, растворимые в бензоле и толуоле. Молярные коэффициенты погашения комплексов сурьмы с шестью исследованными красителями находятся в пределах  $2,6 \cdot 10^4$ — $4,6 \cdot 10^4$  при длинах волн в области 560—585 нм.

Христофер и Уэст [69] определили сурьму(III) с помощью бромпирогаллолового красного (рН раствора 6,6—6,8), применяя для маскирования мешающих металлов комплексон III, цианид калия и фториды. Молярный коэффициент погашения составлял  $3,5 \cdot 10^4$  при 560 нм.

Желтый метилфлуорон (2,3,7-триокси-9-метил-6-флуорон) [70—72] в кислой среде (рН ~ 2) образует с сурьмой(III) оранжевый комплекс. Молярный коэффициент погашения равен  $4,0 \cdot 10^4$  при 530 нм. Окрашенное трудно растворимое в воде соединение получается в виде псевдораствора в присутствии желатины или поливинилового спирта. Таким же чувствительным, но менее селективным является метод с применением фенилфлуорона [49, 73, 74]



К менее чувствительным фотометрическим методам определения сурьмы относятся методы с применением пирролидиндитиокарбамата [7, 22] и диэтилдитиокарбамата [21]. Экстракты комплексов сурьмы(III) в хлороформе окрашены в желтый цвет.

Можно также определять сурьму, применяя желтый бромидный комплекс [75] или комплекс сурьмы с тиомочевинной [76], но это низкочувствительные методы. Предложен также косвенный метод, основывающийся на образовании золя серебра при взаимодействии сурьмянистого водорода со щелочным раствором *n*-сульфамидбензоата серебра [77].

## ЛИТЕРАТУРА

1. MacNulty B. J., Woollard L. D., Anal. Chim. Acta, **13**, 64 (1955).
2. Бабко А. К., Штокало М. И., Зав. лаб., **21**, 767 (1955).
3. Rooney R. C., Analyst, **82**, 619 (1957).
4. Luke C. L., Anal. Chem., **31**, 1680 (1959).
5. Ogden D., Reynolds G. F., Analyst, **89**, 538 (1964).
6. Reynolds G. F., Tyler F. S., Analyst, **89**, 579 (1964).
7. Kovacs E., Guyer H., Z. anal. Chem., **208**, 255 (1965).
8. Portmann J. E., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, **35**, 35 (1966).
9. Onishi H., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, **11**, 444 (1954).
10. Солодатов А. А., Кулина Э. Г., Катаев Г. А., ЖАХ, **19**, 1267 (1964).
11. Бусев А. И., Тунцова В. Г., Богданова Е. С., Андрейчук А. М., ЖАХ, **20** 812 (1965).
12. Edwards F. C., Voigt A. F., Anal. Chem., **21**, 1204 (1949).
13. White C. E., Rose H. J., Anal. Chem., **25**, 351 (1953).
14. Ward F. N., Lakin H. W., Anal. Chem., **26**, 1168 (1954).
15. Schweitzer G. K., Storms L. E., Anal. Chim. Acta, **19**, 154 (1958).
16. Van Aman R. E., Hollibaugh F. D., Kanzelmeyer J. H., Anal. Chem., **31**, 1783 (1959).
17. Kidman L., Waite C. B., Metallurgia, **66**, 143 (1962).
18. Ramette R. W., Anal. Chem., **30**, 1158 (1958).
19. Бурюк Е. А., Зав. лаб., **30**, 651 (1964).
20. Wyatt P. F., Analyst, **80**, 368 (1955).

21. Bode H., Z. anal. Chem., 144, 165 (1955).
22. Kovacs E., Guyer H., Z. anal. Chem., 186, 267 (1962).
23. Прицалова М. М., Рябчиков Д. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 9, 301 (1958).
24. Cyrankowska M., Downarowicz J., Chem. anal., 10, 67 (1965).
25. Lyle S. J., Shendrikar A. D., Anal. Chim. Acta, 36, 286 (1966).
26. Marczenko Z., Chem. anal., 2, 255 (1957).
27. Khorasani S. S., Khundkar M. H., Anal. Chim. Acta, 25, 292 (1961).
28. Dawson J., Magee R. J., Mikrochim. Acta, 1958, 330.
29. Stronski I., Rybakow W. N., Chem. anal., 4, 877 (1959).
30. Зайковский Ф. В., ЖАХ, 9, 155 (1954).
31. Jenik J., Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 1056 (1958).
32. De Bruyne P., Hoste J., Bull. Soc. Chim. Belges, 70, 221 (1961).
33. Кузнецов В. И., ДАН СССР, 52, 231 (1946); Зав. лаб., 18, 618 (1950).
34. Ramette R. W., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 13, 455 (1955); J. Am. Chem. Soc. 78, 4827 (1956).
35. Nielsch N., Böltz G., Z. anal. Chem., 143, 264 (1954).
36. Greenhalgh R., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 27, 305 (1962).
37. Luke C. L., Anal. Chem., 25, 674 (1953).
38. Corbett J. A., Metallurgia, 65, 43 (1962).
39. Dozinel C. M., Z. anal. Chem., 157, 401 (1957).
40. Coppins W., Price J. W., Metallurgia, 53, 133 (1956).
41. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., 25, 1588 (1953).
42. McChesney E. W., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18, 146 (1946).
43. Elkind A., Gayer K. H., Boltz D. F., Anal. Chem., 25, 1744 (1953).
44. Marczenko Z., Chem. anal., 2, 160 (1957).
45. Washington R. A., Analyst, 90, 502 (1965).
46. Marczenko Z., Zoladek I., Limbach A., Chem. anal., в печати.
47. Maurice M. J., Van Lingen R. L., Anal. Chim. Acta, 28, 91 (1963).
48. Володарская Р. С., Зав. лаб., 25, 143 (1959).
49. Janoušek I., Hutn. Listy, 19, 276 (1964).
50. Ploum H., Arch. Eisenhüttenw., 33, 601 (1962).
51. Coppins W., Price J. W., Metallurgia, 46, 52 (1952).
52. Никитина Е. И., Зав. лаб., 14, 938 (1948).
53. Dym A., Analyst, 88, 232 (1963).
54. Bassett J., Jones J. C., Analyst, 91, 176 (1966).
55. Mazur H., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 11, 217 (1960).
56. Gann W., Z. anal. Chem., 221, 254 (1966).
57. Лурье Ю. Ю., Филиппова Н. А., Зав. лаб., 18, 30 (1952); 19 771 (1953).
58. Študlar K., Janoušek I., Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 1965 (1960).
59. Блюм И. А., Соловьев И. Т., Шебалкова Г. Н., Зав. лаб., 27, 950 (1961).
60. Ржезач З., Думз Ю., Зав. лаб., 29, 1176 (1963).
61. Jean M., Anal. Chim. Acta, 7, 462 (1952); 11, 82 (1954).
62. Лазарев А. И., Лазарева В. И., Зав. лаб., 25, 405 (1959).
63. Никитина Е. И., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 311 (1960).
- 63a. Cyrankowska M., Downarowicz J., Chem. anal., 12, 137 (1967).
64. Bevilard P., Compt. rend., 236, 711 (1953); 238, 2087 (1954).
65. Kowalczyk M., Ogiolda K., Pukas T., Rudy Metale, 4, 67 (1959).
66. Stanton R. E., McDonald A. J., Analyst, 87, 299 (1962).
67. Burke R. W., Menis O., Anal. Chem., 38, 1719 (1966).
68. Бусев А. И., Богданова Е. С., Тупцова В. Г., ЖАХ, 20, 585 (1965).
69. Christopher D. H., West T. S., Talanta, 13, 507 (1966).
70. Gillis J., Hoste J., Claeys A., Anal. Chim. Acta, 1, 291 (1947).
71. Meyer S., Koch O. G., Z. anal. Chem., 179, 175 (1961).
72. Asmus E., Brandt K., Z. anal. Chem., 208, 189 (1965).
73. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., ЖАХ, 10, 289 (1955); 11; 560 (1956).
74. Ming-Lien Lu, Acta Chim. Sinica, 25, 353 (1959).
75. Nielsch W., Boltz G., Mikrochim. Acta, 1954, 313.
76. Nielsch W., Boltz G., Z. anal. Chem., 143, 81 (1954).
77. Ciuhanda G., Rocsin M., Z. anal. Chem., 174, 118 (1960).

### ТАЛЛИЙ

Таллий (Tl, ат. вес 204,37) встречается в соединениях в одно- и трех-валентном состоянии. Соединения таллия(І) более устойчивы. Гидроксид ТlОН — растворимое в воде сильное основание. Таллий(І) образует трудно-растворимые соединения — белый TlCl, желтый TlI, черный Tl<sub>2</sub>S — и непроч-

ные гипосульфитные и аммиачные комплексы. Бесцветные ионы  $Tl^{3+}$  могут существовать только в сильно кислой среде, так как при  $pH \sim 0,3$  выпадает коричневый осадок гидроокиси  $Tl(OH)_3$ , который не обладает амфотерными свойствами. Таллий(III) образует хлоридные, оксалатные и тартратные комплексы. Ионы  $Tl^+$  окисляются в ионы  $Tl^{3+}$  только окислителями, например перманганатом калия, хлорной водой, бромной водой.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ

### Экстракция

Из галогенидных комплексов таллия наибольшее значение для отделения таллия методом экстракции имеет бромидный комплекс [1—4]. Из 1 н. бромистоводородной кислоты диэтиловый эфир извлекает количественно таллий(III) и золото(III). При указанной концентрации бромистоводородной кислоты в незначительных количествах экстрагируются железо(III), галлий, индий, ртуть и теллур. Для экстракции можно применять изопропиловый эфир [2, 3].

Менее селективна экстракция таллия(III) из солянокислого раствора [5—8]. Для диэтилового эфира оптимальная концентрация  $HCl$  1—3 н., а для изопропилового эфира — 2—4 н. [8]. Выход экстракции при использовании этилацетата или амилацетата несколько ниже (около 98%), чем в случае эфиров (99,8%). Из солянокислой среды вместе с таллием частично экстрагируются  $Au(III)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Sb$ ,  $Sn$ ,  $Hg$ ,  $Mo$ ,  $As$ ,  $Ge$ ,  $Ga$ .

Экстракция иодидных комплексов таллия(III) и таллия(I) [5] имеет меньшее значения для аналитических целей.

Таллий(I) экстрагируется из аммиачной среды, содержащей цитраты и цианиды, при  $pH$  около 11 хлороформным раствором дитизона [9—13]. Вместе с таллием экстрагируются  $Pb$ ,  $Bi$  и  $Sn(II)$ . Раствор дитизоната таллия(I) используется для определения этого элемента.

Таллий можно отделять экстракцией в виде дитиокарбаматных комплексов [14—17], комплексов с 8-оксихинолином, купферомом, бензоилфенилгидроксиламином, теноилтрифторацетоном, тионалидом и другими реагентами [15—17]. Из 1,5—6,0 н. соляной кислоты хлороформ экстрагирует диэтилдитиокарбаминаты свинца и висмута, а таллий остается в водном растворе [18].

### Осаждение и другие методы отделения

Следовые количества таллия(III) выделяются из щелочного раствора в виде  $Tl(OH)_3$  вместе с гидроокисью железа(III), марганца [4] или лантана [19] в качестве носителя.  $Tl(OH)_3$  выделяют количественно из разбавленной азотной кислоты вместе с  $MnO_2 \cdot aq$ , образующейся при действии  $MnO_4^-$  на ионы  $Mn^{2+}$  [20].

Из кислой среды следовые количества таллия(I) осаждают в виде сульфида  $Tl_2S$  вместе с висмутом в качестве носителя [21]. Можно также выделять небольшие количества таллия(I) в виде иодида со свинцом как носителем [22].

Таллий в виде  $TlCl_4^-$  соосаждается из 0,2 н. соляной кислоты с осадком, который образуют *n*-диметиламиноазобензол и гелиантин (метилвый оранжевый) [23].

Гайлман и Ниб [4] выделяли следовые количества таллия путем нагревания в трубке, используя его летучесть. Это свойство является причиной потери таллия при прокаливании анализируемых образцов и при сплавлении с содой, бурой или едким натром [4, 23]. Потеря таллия не происходит при разложении образцов кислотами ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ) или при концентрировании кислых растворов путем выпаривания.

Из раствора, содержащего Bi, Cu, Fe, Pb, Zn и Tl(I), при pH 4 в присутствии комплексона III на колонке с сильно кислотным катионитом удерживается только один таллий(I), откуда его можно смыть 2 н. соляной кислотой [53].

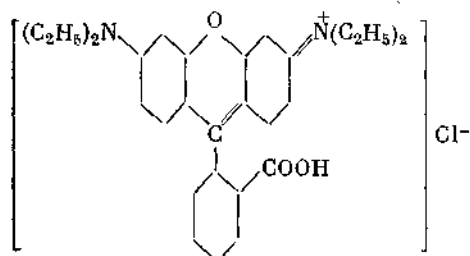
Из раствора, содержащего тартраты, цитраты или пирогосфаты, при pH 3—5 сильно кислотный катионит удерживает таллий, а в элюате находятся Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, Sb. Таллий смывают с колонки 6 н. соляной кислотой [24].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАЛЛИЯ

Из методов определения таллия более подробно рассмотрены чувствительный экстракционно-фотометрический метод с применением родамина В и менее чувствительный иодокрахмальный метод, осуществляемый в водной среде. Заслуживают внимания также методы с применением родственных роданину В основных красителей.

#### Родаминовый метод

Таллий(III) в виде комплексных ионов  $[TlCl_4]^-$  или  $[TlBr_4]^-$  в 1—2 н. соляной кислоте образует красно-фиолетовый комплекс с роданином В.



Этот комплекс слегка флуоресцирует, растворяется в бензоле, изопропиловом эфире, изоамиловом спирте. Окрашенные экстракты использовались Ониши [11, 25] и другими авторами [3, 13, 20, 28] для фотометрического определения таллия.

Молярный коэффициент погашения бензольного раствора ассоциата роданина В с  $[TlCl_4]^-$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 560$  нм равен  $8,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,42).

Для окисления таллия(I) до таллия(III) применяют бромную воду или сульфат церия. Избыток брома удаляют нагреванием раствора. Избыток церия(IV) восстанавливают разбавленным раствором гидроксилamina [28]. Поскольку окраска бензольного экстракта с течением времени бледнеет, рекомендуется измерять поглощение раствора непосредственно после его получения, а в случае необходимости — после его осветления (фильтрация экстракта через сухой фильтр, центрифугирование).

В условиях реакции с таллием(III) роданин В взаимодействует также с золотом(III), железом(III), сурьмой(V), ртутью(II) и галлием. Перед обработкой роданином В таллий обычно отделяют от мешающих определению элементов. При экстракции дитизоном из щелочной среды, содержащей цианиды, в хлороформ наряду с таллием переходят металлы, которые не реагируют с роданином В [11, 13].

Из хлороформного экстракта дитизоната таллий реэкстрагируют разбавленной азотной кислотой или испаряют растворитель и озоляют дитизонат смесью серной и азотной кислот. Применяют также предварительное отделение таллия эфиром в виде бромидного комплекса [3, 26].

Путем цементации на металлической меди можно выделить из раствора золото и ртуть. При этом сурьма восстанавливается частично до элемента,



частично до  $\text{Sb(III)}$ . Таллий восстанавливается до  $\text{Tl(I)}$ . Железо(III) можно маскировать фосфорной кислотой.

При помощи роданина В таллий определяют в кадмийоловянных сплавах [3], свинце [20], цинке и кадмии [26], селене [27], кремнийсодержащих минералах [13].

### Реагенты и растворы

1. Родамин В, 0,1%-ный раствор в 2 н. соляной кислоте.
  2. Стандартный раствор таллия(I), содержащий 1 мг/мл  $\text{Tl}$ .
  - а) Растворяют 1,3000 г нитрата таллия  $\text{TlNO}_3$ , высушенного при температуре  $110^\circ$ , в воде, содержащей 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л.
  - б) Растворяют 1,0360 г окиси таллия  $\text{Tl}_2\text{O}$  в 15 мл горячей азотной кислоты (1 : 1). Разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л.
- Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.
3. Бромная вода, насыщенная.
  4. Бензол.
  5. Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор, свежеприготовленный.
  6. Цитрат натрия, 20%-ный раствор.
  7. Цианид калия, 10%-ный раствор.
  8. Дитизон, 0,01%-ный раствор в хлороформе. О приготовлении см. стр. 362.

### Методика определения

**Отделение таллия дитизоном.** К кислому анализируемому раствору, содержащему не более 100 мкг таллия, добавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты. Через несколько минут приливают 5 мл раствора цитрата натрия, раствор аммиака до установления pH 9—10, 2,5 мл раствора цианида калия и воду до объема 20—30 мл. Экстрагируют таллий тремя порциями хлороформного раствора дитизона, каждый раз в течение 2 мин. К объединенным экстрактам в химическом стакане добавляют 5—6 капель концентрированной серной кислоты и испаряют хлороформ. Затем нагревают сильнее и, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту, озоляют органические вещества. Испаряют частично серную кислоту. Охлажденный остаток растворяют в 10—20 мл 2 н. соляной кислоты.

**Определение таллия.** К полученному раствору в 2 н. соляной кислоте добавляют 1 мл бромной воды и нагревают раствор, не доводя до кипения, до исчезновения желтой окраски, указывающей на отсутствие в растворе свободного брома. Охлажденный раствор переносят в делительную воронку, добавляют 2 мл раствора роданина В и экстрагируют раствор двумя порциями бензола, каждый раз в течение 1 мин. Объединенные бензольные экстракты доливают бензолом до метки в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньше, в соответствии с количеством таллия). Измеряют поглощение окрашенного раствора при 560 нм (желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют бензол или раствор холостого опыта.

### Иодокрахмальный метод

В солянокислом растворе (оптимальная концентрация  $\text{HCl}$  приблизительно 0,5 н.) таллий(I) окисляют бромом до таллия(III). Ионы таллия(III) окисляют иодид-ионы до иода, который дает с крахмалом окрашенное в синий цвет адсорбционное соединение — основу фотометрического определения таллия [9, 10, 29].

Молярный коэффициент погашения синего раствора иодокрахмального комплекса равен  $3,9 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,19) при  $\lambda_{\text{макс}} = 590 \text{ нм}$ .

Окисление таллия(I) бромом протекает количественно даже на холоду. Избыток неиспользованного брома удобнее всего связать фенолом с образованием соответствующего бромфенольного соединения. При сравнительно небольшом содержании брома не происходит образования взвеси бромфенола, которая может помешать фотометрическому измерению поглощения. Водно-глицериновый раствор крахмала устойчив и дает надежные результаты при хорошей воспроизводимости. Количество взятого крахмала (больше необходимого минимума) не оказывает влияния на окрашивание. Количество добавленного иодида калия должно быть всегда одинаковым. Под действием кислорода происходит постепенное выделение иода из иодида и увеличение светопоглощения синим раствором. Однако это увеличение идет медленно и за 1 час составляет около 7%.

Иод, выделившийся в результате действия таллия(III), можно экстрагировать хлороформом или четыреххлористым углеродом и затем фотометрировать фиолетовый экстракт. Однако этот метод менее чувствителен по сравнению с иодокрахмальным методом.

Анализируемый раствор, в котором идет реакция с иодидом, не должен содержать других окислителей во избежание их окислительного действия на иодиды и выделения иода. Небольшое количество железа(III) можно маскировать фосфорной кислотой.

#### Реагенты и растворы

1. Иодид калия, 0,5%-ный раствор, свежеприготовленный.
2. Крахмал, 1%-ный раствор. Смешивают 1 г крахмала с 5 мл воды, полученную смесь постепенно и при перемешивании вливают в 50 мл кипящей воды. Затем добавляют 50 мл глицерина, смесь нагревают и выдерживают при осторожном кипячении в течение 5 мин. Раствор устойчив в течение нескольких недель.
3. Стандартный раствор таллия(I), содержащий 1 мг/мл Тl. О способе приготовления см. стр. 384.
4. Бромная вода, насыщенная.
5. Фенол, 20%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

#### Методика определения

К анализируемому раствору, содержащему не более 400 мкг таллия в 20—40 мл при  $\text{pH} \sim 1$ , добавляют 1—2 мл концентрированной соляной кислоты, 4 капли бромной воды, перемешивают и оставляют раствор на 1 мин. Добавляют 4 капли раствора фенола и снова перемешивают. Через 1 мин добавляют 2 мл раствора иодида калия, 2 мл раствора крахмала и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 50 мл. Перемешивают раствор и измеряют его поглощение при 590 нм (оранжевый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

#### Другие методы определения таллия

Кроме родамина В — основного ксантенового красителя, для определения таллия используют следующие основные трифенилметановые красители (см. стр. 49): метиловый фиолетовый [21, 30—32], кристаллический фиолетовый [21, 33, 34], этиловый фиолетовый [34], бриллиантовый зеленый [35—38], малахитовый зеленый [34, 36]. Анионные хлоридные  $[\text{TiCl}_4]^-$  или бромидные  $[\text{TiBr}_4]^-$  комплексы соединяются с катионами красителя в ионные пары. Для экстракции их используют бензол, толуол или амилацетат.

Этими методами чаще всего определяют следы таллия в минералах и рудах [21, 30, 37].

Дитизон используют не только для отделения таллия, но и для его определения [12, 19, 39, 40]. Молярный коэффициент погашения раствора дитизоната  $\text{TlHDz}$  в хлороформе равен  $3,7 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 505 \text{ нм}$ . Определению таллия мешают свинец, висмут и олово(II). Этим методом определяют таллий в олове [19] и в биологическом материале [39, 40].

Иодидный комплекс таллия(III)  $[\text{TlI}_2]^-$  окрашен в желтый цвет [41]. Этот комплекс образует ионные пары с диантипирилметаном или диантипирилпропилметаном, которые можно экстрагировать бензолом ( $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$  при  $400\text{--}405 \text{ нм}$ ) [42].

Цветные реакции таллия(III) с аминосоединениями — *n*-фенетидином [43], *n*-аминофенолом [44], амидопирином [45], сульфаниловой кислотой, *n*-толуидином, *n*-анизидином [46], аминодифениламином (в присутствии  $\alpha$ -нафтола) [47] — также используются для определения этого элемента.

Из числа различных органических реагентов для определения таллия применяют дибензилдитиокарбамат цинка [48], кверцетин [49], ксиленоловый оранжевый [50], 3-окси-1,3-дифенилтриазин [51].

Разработан ряд косвенных методов определения таллия, основанных на осаждении различных труднорастворимых соединений таллия(I) или таллия(III). Циммер [52] осаждал таллий в виде  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$ , промытый осадок растворял в соляной кислоте и определял хром при помощи дифенилкарбазида. Харгис и Болтц [53] осаждали таллий(I) в виде фосфомолибдата и после растворения осадка восстанавливали гетерополикислоту до фосфорномолибденовой сини. Можно также выделять таллий(I) в виде дипикриламидата и определять его после растворения осадка, используя окрашивание дипикриламином [54]. Таллий(III) осаждают в виде  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{TlCl}_6$ , а после растворения промытого осадка определяют фотометрически кобальт при помощи нитрозо-R-соли [55].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bock R., Kusche H., Bock E., Z. anal. Chem., 138, 167 (1953).
2. Pohl F., Kokes K., Mikrochim. Acta, 1957, 318.
3. Woolley J. F., Analyst, 83, 477 (1958).
4. Geilmann W., Neeb K. H., Z. anal. Chem., 165, 251 (1959).
5. Irving H. M., Rossotti F. J., Analyst, 77, 801 (1952).
6. Horrocks D. L., Voigt A. F., J. Am. Chem. Soc., 79, 2440 (1957).
7. Srivastava T. N., Rupainwar D. C., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1792 (1965).
8. Соломонов Ю. А., Алашарин И. П., Сухановская А. И., ЖАХ, 20, 165 (1965).
9. Haddock L. A., Analyst, 60, 394 (1935).
10. Sill C. W., Peterson H. E., Anal. Chem., 21, 1268 (1949).
11. Onishi H., Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 567 (1957).
12. Clarke R. S., Cuttitta F., Anal. Chim. Acta, 19, 555 (1958).
13. Minczewski J., Wieteska E., Marczenko Z., Chem. anal., 6, 515 (1961).
14. Bode H., Z. anal. Chem., 144, 165 (1955).
15. Багдеев В. В., Соломонов Ю. А., ЖАХ, 17, 852 (1962).
16. Schweitzer G. K., Norton A. D., Anal. Chim. Acta, 30, 119 (1964).
- 16a. Schweitzer G. K., Cochran G. T., Anal. Chim. Acta, 30, 413 (1964).
17. Schweitzer G. K., Davidson J. E., Anal. Chim. Acta, 35, 467 (1966).
18. Maynes A. D., McBryde W. A., Anal. Chem., 29, 1259 (1957).
19. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
20. Luke C. L., Anal. Chem., 31, 1680 (1959).
21. Руднев Н. А., Малофеева Г. Н., Расказова В. С., Зав. лаб., 27, 20 (1961).
22. Truhaut R., Boudene C., Bull. Soc. chim. France, 1957, 1504.
23. Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В., ЖАХ, 10, 241 (1955); ЖАХ, 29, 1875 (1956).
24. Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. П., Зав. лаб., 21, 1289 (1955).
25. Onishi H., Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 945 (1956).
26. Van Aman R. E., Kanzelmeyer J. H., Anal. Chem., 33, 1128 (1961).
27. Miyamoto M., Japan Analyst, 10, 102 (1961).
28. Miketukova V., Kohlíček J., Z. anal. Chem., 208, 7 (1965).
29. Marczenko Z., Limbach A., Praca nie opublikowana.

30. Блюм И. А., Ульянова И. А., Зав. лаб., 23, 283 (1957).
- 30a. Cygankowska M., Downarowicz J., Chem. anal., 12, 137 (1967).
31. Шмелева Г. Г., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 135 (1958).
32. Kovarik M., Moucka M., Chem. anal., 3, 615 (1958).
33. Блюм И. А., Соловьян И. Т., Шебакова Г. Н., Зав. лаб., 27, 950 (1961).
34. Matsuo T., Funada S., Japan Analyst, 12, 521 (1963).
35. Воскресенская Н. Т., ЖАХ, 11, 585 (1956).
36. Лапин Н. Н., Гейц В. О., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР 7, 247 (1956).
37. Воскресенская Н. Т., Зав. лаб., 24, 395 (1958).
38. Ariel M., Bach D., Analyst, 88, 30 (1963).
39. Jamrog D., Piotrowski J., Med. Pracy, 9, 299 (1958).
40. Dyfverman A., Anal. Chim. Acta, 21, 357 (1959).
41. Betteridge D., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 27, 1 (1962).
42. Бусес А. И., Тунцова В. Г., ЖАХ, 14, 550 (1959).
43. Iijima S., Kametoto Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75, 1294 (1954).
44. Гладнишев В. П., Толстиков Г. А., Зав. лаб., 22, 1166 (1956).
45. Kametoto Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 78, 604 (1957).
46. Pfrepper G., Z. anal. Chem., 193, 179 (1963).
47. Крешков А. П., Сенецкая Л. П., Карагодина А. М., ЖАХ, 21, 445 (1966).
48. Foley W. T., Pottier R. F., Anal. Chem., 28, 1101 (1956).
49. Головина А. П., Тунцова В. Г., ЖАХ, 17, 524 (1962).
50. Ootomo M., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1044 (1965).
51. Shome S. C., Das H. R., Das B., Anal. Chem., 38, 1522 (1966).
52. Zimmer H., Z. anal. Chem., 165, 268 (1959).
53. Hargis L. G., Boltz D. F., Anal. Chem., 37, 240 (1965).
54. Горбенко-Германов Д. С., Зенкова Р. А., ЖАХ, 20, 1020 (1965).
55. Nozaki T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 77, 493 (1956).

## ТЕЛЛУР

Теллур (Te, ат. вес 127,60) встречается в электроотрицательном двухвалентном (в теллуридах), электроположительном четырехвалентном (в теллуридах) и шестивалентном (в теллуридах) состоянии. В кислой среде (например, серноокислой) в незакомплексованном состоянии теллур(IV) существует в виде катиона  $Te^{4+}$ . Наиболее важное состояние теллура — четырехвалентное. Окись теллура  $TeO_2$  мало летуча (испаряется при прокаливании в тигле при температуре 800—900°) и практически не растворяется в воде. При растворении теллура в азотной кислоте получается  $Te(IV)$ . Восстановители ( $SnCl_2$ ,  $SO_2$ ,  $NH_2OH$ , гипофосфиты) восстанавливают теллур(IV) до элементного состояния. В шестивалентное состояние теллур переходит только под действием сильных окислителей. Теллур(IV) образует хлоридные и бромидные комплексы, менее летучие, чем соответствующие соединения селена.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА

### Осаждение

Наиболее распространенный способ выделения и отделения теллура от большинства элементов основывается на восстановлении его в кислой среде до элементного состояния и осаждении [1—5]. В качестве восстановителей обычно применяют хлорид олова, сернистый газ и гипофосфористую кислоту. Бодэ и Хеттуэр [3] исследовали подробнее условия выделения теллура при помощи сернистого газа из 0,1—7 н. соляной кислоты. Вместе с теллуrom полностью осаждаются селен, золото, серебро, палладий и платина, и частично ртуть, рутений родий, осмий и иридий. В качестве носителя при осаждении следовых количеств теллура используют селен или мышьяк [5]. Селен отделяют от теллура количественно путем выпаривания досуха раствора этих элементов в соляной или бромистоводородной кислоте (в присутствии небольшого количества свободного брома). Селен улетучивается, а теллур остается.

Князева и Клейман [6] разделяли теллур и селен после сплавления со смесью Эшке (1 вес. ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2$  вес. ч.  $\text{MgO}$ ; сплавление продолжается 40 мин при температуре  $800^\circ$ ). При выщелачивании плава водой в раствор переходит растворимый селенат, а труднорастворимый теллулат магния остается в осадке.

Следовые количества теллура(IV) соосаждаются количественно с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в качестве носителя при pH 6—9.

### Экстракция

Теллур(IV) отделяют от селена и некоторых других элементов в виде диэтилдитиокарбамата [7, 8] путем экстракции четыреххлористым углеродом или хлороформом.

Бусев и сотр. [9, 10] отделяли теллур от селена экстракцией дихлорэтаном из 5—7 н. соляной кислоты в виде ионной пары хлоридного комплекса теллура с диантипирилпропилметаном. Селен остается количественно в водной фазе [9]. Этим методом отделяли также теллур от больших количеств Pb, Bi, Cu и Zn [10]. Вместе с теллуrom экстрагируется золото(III). При встряхивании с водой реэкстрагируется только теллур, а золото остается в органической фазе [10].

Хлоридный комплекс теллура(IV) из 4—10 н. соляной кислоты экстрагируют 20%-ным раствором трибутилфосфата в керосине; при этом теллур(VI) остается в водном растворе [11]. Из 7 н. соляной кислоты теллур(IV) экстрагируют метилэтилкетон [12].

Теллур можно отделять в виде иодидного комплекса экстракцией амилловым спиртом [13].

### Ионный обмен

Теллур(IV), сурьму(V) и олово(IV) адсорбируют на анионите дауэкс-1, а затем вымывают 0,1 н. щавелевой кислотой (pH 4,8) сначала теллур, потом сурьму и в конце 2 н. серной кислотой — олово [14].

Шимек [15] отделял теллур(IV) от сравнительно больших количеств селена(IV), пропуская раствор в 6 н. соляной кислоте через колонку с сильно основным анионитом; отрицательно заряженный комплекс теллура задерживается на колонке.

Из 0,3 н. раствора соляной кислоты на катионите амберлит IR-120 задерживается теллур, а селен выходит с колонки [15a].

При пропускании через колонку с катионитом раствора в 0,01—0,1 н. соляной кислоте теллур сорбируется, а металлы платиновой группы проходят. Из аммиачных растворов платина, палладий, медь и никель поглощаются на колонке, а теллур выходит с элюатом [16].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕЛЛУРА

Большинство фотометрических методов определения теллура основывается на использовании окрашенных, преимущественно желтых, комплексов теллура(IV) с органическими и неорганическими реагентами. Следует особо отметить новый экстракционно-фотометрический метод с применением висмутиола II ввиду его высокой чувствительности (в близкой ультрафиолетовой области) и большой селективности. Метод, основанный на использовании окрашенного золя элементного теллура, прост и хотя менее чувствителен, чем предыдущий, но удобен для определения сравнительно больших количеств теллура. Для определения теллура часто используют тиомочевинный метод.

### Метод восстановления до элементного теллура

В кислой среде восстановители выделяют небольшие количества теллура(IV) в элементном виде. Образующийся окрашенный золь используют для фотометрических измерений. Для устойчивости псевдорастворов проводят восстановление теллура в присутствии защитного коллоида — гуммиарабика или поливинилового спирта.

При использовании в качестве восстановителя хлорида олова [8, 20] оптимальная кислотность раствора соответствует концентрации 1,5—3 н. соляной кислоты. Если восстанавливают гипофосфитом натрия [17—19], то кислотность анализируемого раствора находится в пределах 0,1—0,3 н. (соляная или серная кислота). Оттенок окраски золя (коричневый, синий, красный) зависит от кислотности среды, вида и концентрации восстановителя, поэтому условия протекания цветной реакции должны быть строго одинаковыми для анализируемого и стандартного растворов.

Молярный коэффициент погашения золя теллура после восстановления хлоридом олова при условиях, указанных в разделе «Методика определения», равен  $5,4 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,043) при 400 нм. Псевдораствор не имеет максимума поглощения ни в близкой ультрафиолетовой, ни в видимой области спектра. При длине волны 340 нм поглощение на 15% выше, а при 500 нм на 20% ниже, чем поглощение псевдораствора при 400 нм.

Определению теллура при использовании в качестве восстановителя хлорида олова мешают элементы, которые восстанавливаются и выделяются вместе с теллуrom, а именно селен, ртуть, золото и металлы платиновой группы. Селен легко отделяется от теллура путем двукратного выпаривания досуха раствора обоих элементов в соляной или бромистоводородной кислоте.

В виде окрашенного золя определяют теллур в висмуте [20] и в моче [13].

### Реагенты и растворы

1. Хлорид олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 20%-ный раствор в 2 н. соляной кислоте.
2. Стандартный раствор теллура, содержащий 1 мг/мл  $\text{Te}$ . В химический стакан помещают 1,0000 г порошкообразного теллура соответствующей степени чистоты. Приливают 50 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют небольшими порциями концентрированную азотную кислоту и нагревают до растворения теллура. Затем добавляют 100 мл воды, нагревают раствор до кипения и поддерживают кипение в течение 5 мин (для испарения окислов азота). Приливают 20 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают путем соответствующего разбавления водой основного раствора.
3. Поливиниловый спирт, 2%-ный раствор.
4. Раствор селена(IV), содержащий приблизительно 1 мг/мл  $\text{Se}$  (см. стр. 347).

### Методика определения

Выделение теллура осаждением. Прозрачный анализируемый раствор (объемом около 100 мл при концентрации соляной кислоты ~ 1 н.) нагревают в химическом стакане до кипения. Добавляют 2 мг селена [в виде раствора селена(IV)], а затем по каплям раствор хлорида олова(II) до появления желтой окраски (если раствор содержит железо(III)) и еще 2 мл этого раствора. Полученный раствор с выпавшим осадком выдерживают около 3 час на горячей водяной бане, после чего оставляют на холоду до следующего дня. Селен и теллур отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают разбавленным раствором  $\text{SnCl}_2$  и водой. Осадок растворяют в 5 мл концентрированной соляной кислоты с добавлением 3—4 капель перекиси водорода. Раствор в стакане выпаривают досуха. Добавляют 2 мл

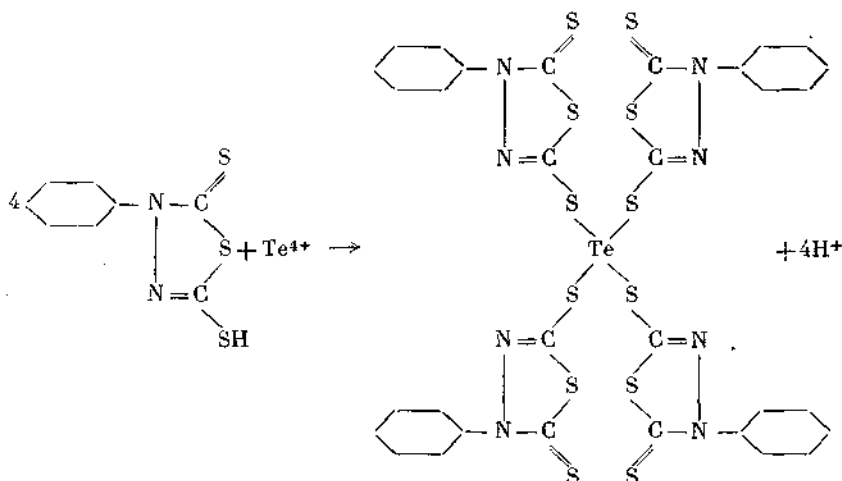
концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха для удаления летучего селена. Остаток в стакане растворяют в разбавленной соляной кислоте.

**Определение теллура.** Анализируемый раствор, содержащий в объеме около 30 мл не более 0,7 мг теллура, подкисляют до концентрации 2 н. соляной кислоты, добавляют 5 мл раствора поливинилового спирта и перемешивают. При перемешивании добавляют 5 мл раствора хлорида олова, доливают водой в мерной колбе емкостью 50 мл, опять перемешивают и измеряют поглощение при 400 нм (фиолетовый фильтр); в качестве раствора сравнения используют воду.

### Метод с применением висмутиола II

Висмутиол II (калиевая соль 3-фенил-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол-2-тион) — реагент, используемый для весового определения висмута и некоторых других металлов, — предложен для фотометрического определения теллура в 1960—1961 гг. независимо друг от друга Янковским с Кширой [21] и Ченгом [22, 23]. Описываемый ниже экстракционно-фотометрический метод определения теллура является модификацией этого метода, разработанной Иосидой с сотр. [24] и опубликованной в 1966 г.

Висмутиол II взаимодействует с теллуrom в кислой среде с образованием нейтрального комплекса, который можно экстрагировать хлороформом. Доказано [24], что соотношение реагентов в комплексе составляет 1 : 4. Предполагают, что реакция протекает по следующей схеме:



Вместе с комплексом из водной фазы хлороформ экстрагирует непрореагировавший висмутиол II, который поглощает в той же области спектра, что и комплекс теллура(IV). Из хлороформного экстракта свободный висмутиол II извлекают реакстракцией буферным раствором с pH ~ 8.

Максимум поглощения комплекса теллура с висмутиолом II находится при 330 нм. Молярный коэффициент погашения при этой длине волны равен  $3,6 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,31). При  $\lambda = 400$  нм коэффициент  $\epsilon$  составляет приблизительно  $8,0 \cdot 10^3$ . Кривая поглощения комплекса представлена на рис. 64.

Степень экстракции комплекса хлороформом из 3 н. соляной кислоты превышает 99%. При экстракции из слабо кислой среды (pH 3,5) степень экстракции составляет только 95%.

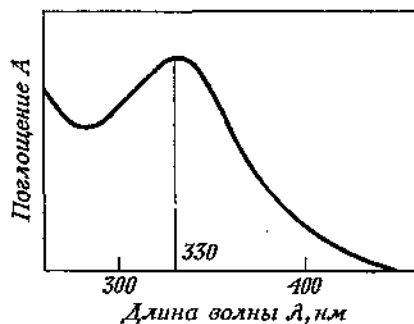
Определению теллура висмутиолом II с применением экстракции хлороформом из 3 н. соляной кислоты мешают селен, медь и ртуть. Влияние селена

очень велико. При содержании селена, равном количеству теллура в растворе, поглощение увеличивается больше чем в 2 раза. В случае меди это увеличение составляет 80%, а в случае ртути — 15%.

Определению теллура мешает присутствие окислителей, которые разлагают висмутиол II. Водный раствор реагента нельзя хранить вследствие его окисления кислородом воздуха; при этом раствор мутнеет и выпадает осадок.

В методе Янковского и Кширы [21] комплекс теллура с висмутиолом II экстрагируют бензолом из среды с pH около 4. Селен немного завышает результаты определения теллура. Влияние многих металлов, мешающих определению при этом значении pH, маскируют комплексом III.

Согласно Ченгу [22], цветную реакцию теллура с висмутиолом II осуществляют в слабо кислой среде (pH 2), после чего экстрагируют хлороформом окрашенный комплекс из водного раствора при pH 6,5. При этом значении pH свободный висмутиол II переходит в экстракт в минимальном количестве. Для маскирования металлов используют комплексон III. В модифицированном методе Ченга и Гойдиша [23] чувствительность увеличивается на 20% благодаря введению в водный раствор соответствующего количества сульфата аммония



Р и с. 64. Кривая поглощения комплекса теллура с висмутиолом II в хлороформном растворе.

#### Реагенты и растворы

1. Висмутиол II, 0,25%-ный раствор в прокипяченной и охлажденной воде. Раствор устойчив в течение суток.
2. Стандартный раствор теллура, содержащий 1 мг/мл Те. О способе приготовления см. стр. 389.
3. Буферный раствор с pH 8. В 500 мл воды растворяют 7 г однозамещенного фосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 7 г буры и 5 г комплексона III, после чего pH раствора доводят до 8 ( $\pm 0,1$ ) (по потенциометру).
4. Хлороформ.

#### Методика определения

Анализируемый раствор, содержащий не более 120 мкг теллура, разбавляют соляной кислотой до концентрации HCl 3 н., добавляют 2 мл раствора висмутиола II и перемешивают, через 1 мин экстрагируют теллур одной или двумя порциями хлороформа, встряхивая смесь 1 мин. Промывают экстракт буферным раствором при pH 8. Экстракт доливают растворителем в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньше, соответственно количеству теллура). Измеряют поглощение желтого раствора при 330 нм (или при соответствующем фильтре); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта. †

#### Другие методы определения теллура

В среде, соответствующей 1 н. серной, азотной или фосфорной кислоте, теллур(IV) образует с тиомочевинной  $\text{S} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$ , концентрация которой в конечном растворе должна быть около 10%, желтый комплекс, используемый для фотометрического определения теллура [25—32]. Максимум поглощения комплекса находится в ультрафиолетовой области при 310—320 нм. В условиях реакции определения теллура тиомочевина дает цветные реакции также с Bi, Sb, Sn, Pd, Hg, Os, Pt. Хиким [31] экстрагировал три-



бутилфосфатом ионную пару, образуемую катионным комплексом тиомочевинны с теллуром и роданид-ионами. Комплекс теллура с дифенилтиомочевинной можно экстрагировать хлороформом из солянокислой среды [33]. Методом с применением тиомочевинны определяют теллур в сплавах меди [25], соединениях свинца [29], соединениях железа [32].

Диэтилдитиокарбамат натрия образует с теллуром(IV) при pH 4—8,8 желтый комплекс, который экстрагируется хлороформом или четыреххлористым углеродом и имеет максимум поглощения при 420 нм. Окраска экстрактов бледнеет на свету, вследствие чего понижается точность определения. При pH 8,5—8,8 комплекс теллура с диэтилдитиокарбаматом можно экстрагировать в присутствии больших количеств селена [7, 34]. Карбаматный комплекс теллура можно экстрагировать трибутилфосфатом [35]. Теллур определяют также при помощи диэтилдитиокарбамата в водно-ацетоновой среде [36].

Теллур(IV) в 0,1—1 н. соляной кислоте образует с иодид-ионами коричнево-желтый комплекс  $[\text{TeI}_6]^{2-}$ , максимум поглощения которого находится около 300 нм [37—39]. При 413 нм молярный коэффициент погашения равен  $7,2 \cdot 10^3$ . Предварительное отделение теллура, например в элементном виде, перед определением в виде иодидного комплекса предотвращает мешающее действие других элементов [41].

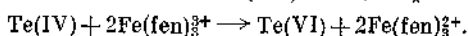
Бромидные [2, 4] и хлоридные [40] комплексы теллура(IV) также положены в основу ряда фотометрических определений этого элемента.

Анионный бромидный или хлоридный комплекс теллура(IV) образует ионные пары с диантипирилпропилметаном, которые экстрагируются дихлорэтаном. В случае бромида максимум окрашенного комплекса находится при 450 нм, а молярный коэффициент погашения равен  $4,2 \cdot 10^3$  [9, 10, 41, 42].

Большой чувствительностью обладает метод, по которому бромидный комплекс теллура экстрагируют бензолом в виде ионной пары с бутилроданином В [5].

Из производных флуорона для определения теллура пригодны пропилфлуорон и 2-окси-1-нафтилфлуорон [43].

Ингеймилс и Сендел [44] основывают определение теллура на реакции  $\text{Te(IV)}$  с ферроином — комплексом  $\text{Fe(III)}$  с 1,10-фенантролином:



Интенсивность красного окрашивания, сообщаемого ферроином, зависит от количества теллура. Этот метод применяют для определения следов теллура в селене [45].

При нагревании элементного теллура до  $175^\circ$  с концентрированной серной кислотой образуется растворимый аддукт красного цвета по реакции  $\text{Te} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TeSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Это соединение используют для определения теллура в серной кислоте [46].

В концентрированной серной кислоте теллур(IV) дает цветную реакцию также с 1,1'-диантримидом [47].

Иосида [48] использовал для определения теллура(IV) дисульфид тетраэтилтиурама (дикупраль). Находит также применение дисульфид тетраэтилтиурама [49].

Из соединений серы для фотометрического определения теллура используют также тиогликолевую кислоту [50].

В фотометрии теллура нашли применение и гетерополикислоты, в состав которых входит теллур(IV). Теллур можно определять на основе окраски теллура(IV)вольфрамовой сини [51], желтой окраски теллурифосфорномolibденовой кислоты [52] или косвенным методом, основанным на обесцвечивании теллуром(IV) желтой кремнемолибденовой кислоты (теллур вытесняет кремний с образованием бесцветной теллура(IV)молибденовой кислоты) [53].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Brown E. G., *Analyst*, 79, 50 (1954).
2. Fletcher N. W., Wardle R., *Analyst*, 82, 743 (1957).
3. Bode H., Hettwer E., *Z. anal. Chem.*, 173, 285 (1960).
4. Шитарева Г. Г., *Зав. лаб.*, 27, 1196 (1961).
5. Иванкова А. И., Блюм И. А., *Зав. лаб.*, 27, 372 (1961).
6. Князева Р. Н., Клейман В. Я., *Зав. лаб.*, 31, 410 (1965).
7. Bode H., *Z. anal. Chem.*, 144, 90, 165 (1955).
8. Павлова В. Н., Васильева Н. Г., Кашилинская С. Э., *Зав. лаб.*, 27, 965 (1961).
9. Бусев А. И., Бабенко Н. Л., Хоанг Минь Тян, *ЖАХ*, 18, 1094 (1963).
10. Бусев А. И., Бабенко Н. Л., Чепик М. Н., *ЖАХ*, 19, 871, 926 (1964).
11. Inarida M., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 79, 696 (1958).
12. Atanassova B. W., *Mikrochim. Acta*, 1966, 970.
13. Hanson C. K., *Anal. Chem.*, 29, 1204 (1957).
14. Smith G. W., Reynolds S. A., *Anal. Chim. Acta*, 12, 151 (1955).
15. Šimek M., *Chem. Listy*, 60, 817 (1966).
- 15a. Aoki F., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 26, 480 (1953).
16. Стрельникова Н. П., Лыцова Г. Г., *Зав. лаб.*, 26, 142 (1960).
17. Johnson R. A., *Anal. Chem.*, 25, 1013 (1953).
18. Johnson R. A., Kwan F. P., Westlake D., *Anal. Chem.*, 25, 1017 (1953).
19. Johnson R. A., Andersen B. R., *Anal. Chem.*, 27, 120 (1955).
20. Сняжкова С. И., Кроль Ч. Я., *Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР*, 12, 206 (1960).
21. Jankovsky J., Kšir O., *Talanta*, 5, 238 (1960).
22. Cheng K. L., *Talanta*, 8, 301 (1961).
23. Cheng K. L., Goydsh B. L., *Talanta*, 13, 1210 (1966).
24. Yoshida H., Taga M., Hikime S., *Talanta*, 13, 185 (1966).
25. Nielsch W., Böltz G., *Z. Metallkunde*, 45, 380 (1954).
26. Nielsch W., Giefler L., *Z. anal. Chem.*, 144, 191 (1955); 145, 347 (1955).
27. Jilek A., Vřestal J., Havr̃ J., *Chem. Zvesti*, 10, 110 (1956).
28. Nielsch W., Giefler L., *Z. anal. Chem.*, 155, 401 (1957).
29. Гладышев В. П., *Зав. лаб.*, 24, 275 (1958).
30. Vřestal J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 25, 443 (1960).
31. Hikime S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 761 (1960).
32. Leontovitch N., *Chim. analyt.*, 43, 391 (1961).
33. Yoshida H., Hikime S., *Talanta*, 11, 1349 (1964).
34. Luke C. L., *Anal. Chem.*, 31, 572 (1959).
35. Inarida M., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 79, 968 (1958).
36. Hikime S., Yoshida H., Yamamoto M., *Japan Analyst*, 10, 112 (1961).
37. Johnson R. A., Kwan F. P., *Anal. Chem.*, 23, 651 (1951).
38. Geiersberger K., Durst A., *Z. anal. Chem.*, 135, 11 (1952).
39. Мурашова В. И., *ЖАХ*, 17, 80 (1962); 21, 345 (1966).
40. Hanson M. W., Bradbury W. C., Carlton J. K., *Anal. Chem.*, 29, 490 (1957).
41. Бусев А. И., Бабенко Н. Л., *ЖАХ*, 18, 972 (1963).
42. Бусев А. И., Бабенко Н. Л., Чепик М. Н., *ЖАХ*, 19, 1057 (1964).
43. Шитарева Г. Г., Назаренко В. А., *Укр. хим. ж.*, 26, 368 (1960).
44. Ingamels C. O., Sandell E. B., *Microchem. J.*, 3, 3 (1959).
45. Etten N., Muschaweck J., *Z. anal. Chem.*, 206, 17 (1964).
46. Wiberley S. E., Bassett L. G., Burrill A. M., Lyng H., *Anal. Chem.*, 25, 1586 (1953).
47. Skaar O. B., Langmyhr F. J., *Anal. Chim. Acta*, 23, 175 (1960).
48. Yoshida H., *Japan Analyst*, 11, 549 (1962).
49. Тумжуеене В. Е., Раманаускас Э. И., *ЖАХ*, 21, 564 (1966).
50. Kirkbright G. F., Ng W. K., *Anal. Chim. Acta*, 35, 116 (1966).
51. Ганелина Е. Ш., *ЖАХ*, 18, 551 (1963).
52. Ку Тзань Лонг, Судяков Ф. П., Шахова З. Ф., *ЖАХ*, 19, 968 (1964).
53. Ку Тзань Лонг, Судяков Ф. П., Шахова З. Ф., *ЖАХ*, 19, 734 (1964).

## ТИТАН

Титан (Ti, ат. вес 47,90) в растворах некомплексообразующих кислот находится в виде иона титана  $Ti^{4+}$  или иона титанила  $TiO^{2+}$  (в менее кислых растворах). С уменьшением кислотности раствора (начиная уже с pH 1) осаждаются основные соли, а затем гидроокись.  $Ti(OH)_4$  обладает очень слабыми амфотерными свойствами (очень плохо растворяется в растворах КОН на холоду). Титан(IV) образует прочные растворимые фторидные,

цитратные и тартратные комплексы, а также комплексы с этилендиамин-тетрауксусной кислотой и перекисью водорода и непрочные сульфатные и хлоридные комплексы. Отличающиеся малой прочностью соединения  $Ti(III)$  (образующиеся в результате восстановления цинком) не нашли применения для фотометрического определения титана.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ТИТАНА

### Осаждение

Титан отделяют от  $V(V)$ ,  $Cr(VI)$ ,  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$ ,  $P$  и  $Al$  осаждением в виде гидроокиси  $Ti(OH)_4$  избытком  $NaOH$  при нагревании [1—4]. Более полное отделение достигается при двойном осаждении. Следовые количества титана выделяют с помощью  $NaOH$  в присутствии носителей — железа [2, 3], марганца, магния [3], лантана [4]. Пршибил и Веселы [5] отделяли титан от железа и алюминия едким натром в присутствии триэтанолamina.

При выщелачивании содового плава анализируемой пробы титан гидролизуются до  $Ti(OH)_4$  и количественно остается в нерастворившемся остатке.

Осаждением титана аммиаком в присутствии комплексона III его отделяют от  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Al$  и других металлов III аналитической группы [6].

Из других методов отделения титана осаждением следует указать на соосаждение титана с цирконием в качестве носителя в виде арсенатов [7, 8], с железом в виде купферонатов [9], с алюминием в виде 8-оксихинолинатов [10] и, наконец, осаждение титана таннином в присутствии комплексона III из аммиачно-щелочной среды [11].

### Экстракция

Титан отделяют от других металлов путем экстракции, особенно от ниобия и тантала [13], а также от ванадия [14] в виде купферонатов [12—14].

Следовые количества титана (вместе с  $Fe$ ,  $Al$  и  $Mn$ ) экстрагируют хлороформом в виде 8-оксихинолината [10]. Диэтилдитиокарбамат также применяют для экстракционного отделения титана от некоторых металлов III аналитической группы [15]. Титан (вместе с цирконием) хорошо экстрагируется 30%-ным раствором трибутилфосфата в четыреххлористом углероде [15a]. Для экстракции титана используют и другие алкилфосфаты [16, 17].

Во всех рассмотренных ниже экстракционно-фотометрических методах экстракционное выделение титана непосредственно связано с его фотометрическим определением.

### Ионный обмен

Большое значение для отделения титана от других металлов имеет ионный обмен. Титан сорбируется на колонке с сильно основным анионитом в виде анионных фторидных [18, 19], сульфосалицилатных [19a] и аскорбинатных [20, 21] комплексов. Элюируют титан с колонки 3 н. соляной кислотой [18] или раствором перекиси водорода в 0,1 н.  $H_2SO_4$  [21]. После поглощения анионитом титана вместе с  $Zr$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Mo$  и  $W$  их последовательно вымывают с колонки соответствующими элюентами [22, 23]. Для разделения титана и молибдена используют различную устойчивость их оксалатных комплексов [24].

Примеры применения катионитов для отделения титана от других металлов приводятся в работах [25—27]. Титан из катионитовой колонки можно вымыть разбавленным раствором  $NH_4F + H_2SO_4$  [26]. Дош и Конрад [27] разделяли титан и цирконий после поглощения их на катионите дауэкс-50, вымывая титан 25%-ной  $HClO_4$ , а затем цирконий — смесью  $HClO_4$  с  $NH_4F$ .

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА

Титан принадлежит к элементам, для определения которых разработано много методов. Титан в больших концентрациях определяют пероксидным методом. Примерно в 10 раз большей чувствительностью обладают методы с применением хромотроповой кислоты, пирокатехин-2,5-дисульфокислоты (тайрона) и диантипирилметана. К наиболее чувствительным методам принадлежат роданидный метод (с экстракцией) и методы с применением флуоронов.

### Перекисный метод

Титан образует с перекисью водорода в кислой среде желто-оранжевый комплекс  $[\text{TiO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ , который давно используется для фотометрического определения элемента [28—30]. Метод довольно прост и избирателен, но обладает малой чувствительностью. Молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 410 \text{ нм}$  (см. рис. 65) составляет  $\sim 7,0 \cdot 10^2$  (удельное поглощение 0,015).

Наиболее подходящей средой для взаимодействия титана с перекисью водорода являются сернокислые растворы (в пределах 1,5—3,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [30]. Соляная кислота менее удобна из-за желтой окраски хлоридных комплексов железа(III) — обычной примеси к титану. Большие количества железа(III) можно маскировать фосфорной кислотой. Фосфорная кислота несколько снижает интенсивность окраски перекисного комплекса титана вследствие комплексообразования с ним.

Присутствие фторидов, сильно связывающих титан, делает невозможным его определение перекисным методом. Винная кислота в небольших количествах не мешает определению, оксалаты и цитраты мешают.

Определению титана с помощью перекиси водорода мешают также ионы металлов, обладающие собственной окраской, и ионы, образующие с перекисью водорода перекисные комплексы (V, Mo, U, Nb, Cr). Из этих металлов наибольшее влияние оказывает ванадий. При 410 нм поглощение перекисного комплекса ванадия составляет примерно четверть поглощения соответствующего комплекса титана. Окраска перекисных комплексов других металлов слабее.

Повышение чувствительности перекисного метода определения титана достигается в присутствии комплексона III [31] или комплексона IV [32]. В этом случае получаются соответствующие смешанные комплексы титана.

Образующийся в водной фазе перекисный комплекс титана можно экстрагировать растворами алкилфосфатов в керосине или бензоле [16, 33]. Клетеник [34] проводил цветную реакцию титана с перекисью водорода в бензольно-спиртовой среде.

Перекисным методом определяют титан в различных материалах, а именно в стали [6, 7, 18, 28], чугунах и железных рудах [35], жаропрочных сплавах [4], тантале и его окисле [36], полиэтилене [8], сплавах титана (0,1—1 %) с плутонием [37] (к раствору сплава в  $\text{HClO}_4$  прибавляют перекись водорода, при этом выпадает труднорастворимая перекись плутония, а в растворе остается желтый комплекс титана).

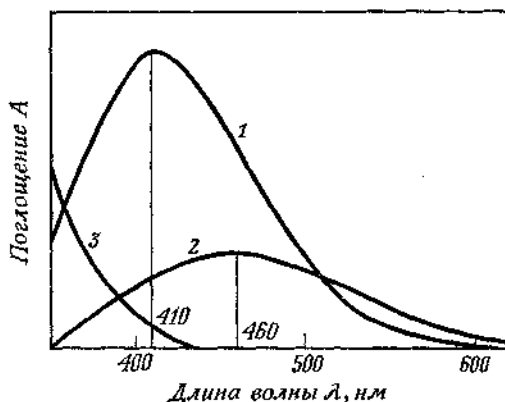


Рис. 65. Кривые поглощения перекисных комплексов титана (1), ванадия (2) и молибдена (3).

Методом дифференциальной спектрофотометрии определяют титан с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  в сплавах урана с титаном [38] и в ильменитовых концентратах [39].

#### *Реагенты и растворы*

1. Перекись водорода, 3%-ный раствор.

2. Стандартный раствор титана, 1 мг/мл Ti.

а) 0,8350 г чистой  $\text{TiO}_2$ , прокаленной при температуре  $\sim 900^\circ$ , сплавляют с 8 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  в кварцевом или платиновом тигле. Прозрачный плав охлаждают и растворяют в 150 мл горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 2). Раствор по охлаждении разбавляют серной кислотой (1 : 5) в мерной колбе емкостью 500 мл.

б) В платиновую чашку помещают 3 г  $\text{K}_2\text{TiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , добавляют 100 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и упаривают раствор до начала выделения белого дыма. По охлаждении споласкивают стенки чашки водой, раствор хорошо перемешивают и снова упаривают до появления белого дыма. Эту операцию повторяют еще раз для полного удаления следов HF. Охлажденный раствор разбавляют серной кислотой (1 : 5) в мерной колбе емкостью 500 мл и перемешивают. В аликвотной части полученного раствора гравиметрическим методом определяют концентрацию титана в виде  $\text{TiO}_2$ . К раствору прибавляют столько  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 5), чтобы концентрация титана в нем была точно 1 мг/мл.

Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора 1 н. серной кислотой.

3. Фосфорная кислота, концентрированная.

#### *Методика определения*

Анализируемый раствор, содержащий не более 1,5 мг Ti, подкисляют в мерной колбе емкостью 50 мл таким количеством  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы ее концентрация в конечном растворе была  $\sim 2$  н. Прибавляют 1 мл фосфорной кислоты [для маскирования железа(III)], 5 мл раствора перекиси водорода, разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют поглощение желтого раствора при 410 нм (голубой светофильтр); в качестве раствора сравнения используют воду.

#### **Метод с применением хромотроповой кислоты**

Хромотроповая кислота, или 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (в продаже встречается преимущественно в виде двуназиевой соли), образует с титаном растворимые в воде окрашенные комплексы (коричнево-красные) различного состава и окраски в зависимости от кислотности среды. С участием двух гидроксильных групп реагента в реакции с титаном образуются шестичленные кольца. Исследованию комплексов титана с хромотроповой кислотой посвящено много работ [40—44]; особенно следует отметить работы Окача и Соммера [42—44].

При определении титана хромотроповой кислотой необходимо точно соблюдать установленное для метода значение pH среды [45]. Наиболее часто для окрашенных растворов применяют формиатную (pH 3,0—3,5) или ацетатную (pH 4—5) буферные смеси. Известны также попытки определения титана хромотроповой кислотой в среде концентрированной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [46].

Молярный коэффициент погашения раствора комплекса титана с хромотроповой кислотой для pH 3,5 при длине волны  $\lambda_{\text{макс}} = 460$  нм составляет  $1,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,36).

Для получения воспроизводимых результатов необходимо применять всегда одинаковый и достаточно большой избыток хромотроповой кислоты [12].

К элементам, мешающим определению титана, принадлежит прежде всего железо(III), образующее с хромотроповой кислотой комплекс зеленого цвета. Перед определением титана большие количества железа необходимо отделять, а малые — восстанавливать аскорбиновой кислотой, сульфитом или гипосульфитом. Ванадий в количествах, не превышающих содержания титана, не оказывает заметного влияния на определение Ti [12, 45].

Цирконий не образует окрашенных комплексов с хромотроповой кислотой, однако несколько ослабляет поглощение комплекса титана. Молибден в концентрациях ниже 50 мкг/мл не мешает. Определению титана мешают фториды, связывающие титан в прочный комплекс. Их можно устранить нагреванием с серной кислотой до начала выделения белого дыма. Анализируемый раствор не должен содержать окислителей (например,  $\text{HNO}_3$ ) вследствие большой склонности хромотроповой кислоты к окислению.

Хромотроповую кислоту применяют для определения малых и следовых количеств титана в чугунах и сталях [45, 47, 48], сплавах меди [49], боре [4], каменной соли [50], щелочах [10], полиэтилене [51].

Недостатком хромотроповой кислоты как фотометрического реагента является потемнение ее растворов при хранении вследствие окисления атомов водорода в положениях 2 и 7. Кузнецов и Басаргин [52] заместили атомы водорода атомами хлора. 2,7-Дихлорхромотроповая кислота устойчива к окислению, ее водные растворы более устойчивы и не темнеют при хранении. Реакция этого реагента с титаном осуществляется в более кислой среде, чем в случае хромотроповой кислоты. Комплекс титана малинового цвета (рН 2) имеет максимум поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 490 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 1,12 \cdot 10^4$ ).

Дихлорхромотроповую кислоту применяют для определения титана в присутствии большого избытка урана [53] и бериллия [54], а также в сталях [55], сплавах алюминия [56], минералах и породах [57].

#### Реагенты и растворы

1. Хромотроповая кислота, 1%-ный раствор. Растворяют 1,0 г двуназиевой соли хромотроповой кислоты в воде, добавляют 20 мл 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты и разбавляют раствор водой до объема 100 мл. Раствор хранят в темной склянке.

2. Стандартный раствор титана, 1 мг/мл Ti. О способе приготовления см. стр. 396.

3. Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор. Раствор неустойчив.

4. Формиатный буферный раствор, рН 3,5. Растворяют в воде 60 мл муравьиной кислоты, 28 г едкого натра и раствор разбавляют водой до 1 л.

#### Методика определения

К кислому анализируемому раствору, содержащему до 100 мкг Ti, прибавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты и нагревают для ускорения количественного восстановления Fe(III). К охлажденному раствору добавляют 2 мл раствора хромотроповой кислоты, аммиак до установления рН  $\sim 2$  и 10 мл формиатного буфера. Смесь разбавляют водой в мерной колбе до объема 50 мл и перемешивают. Через 10 мин измеряют поглощение окрашенного раствора при 460 нм (голубой светофильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холодного опыта.

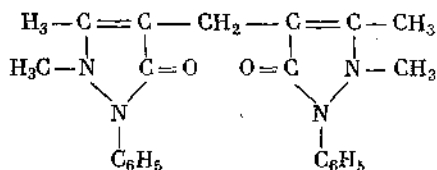
#### Роданидно-диантипирилметановый метод

В растворе с большой концентрацией роданидов и соляной кислоты титан образует желтый роданидный комплекс, который является основой чувствительного метода его определения [58—60]. Можно фотометрировать

водно-ацетоновый раствор или гексоновый (метилизобутилкетонный) экстракт. Согласно Трибала и Кальдеро [60], соединению, экстрагирующемуся гексоном, соответствует формула  $Ti(OH)(SCN)_3$ . Из раствора с концентрацией  $NaSCN$  5,85 н. и  $HCl$  0,85 н. гексон экстрагирует 95% титана. Вместе с комплексом экстрагируется большая часть реагента в виде  $HSCN$ . Выход экстракции снижается при уменьшении концентрации роданида и соляной кислоты в водной фазе. Молярный коэффициент погашения роданидного комплекса титана в гексоновом экстракте составляет  $8,5 \cdot 10^4$  (в водно-ацетоновом растворе  $7,8 \cdot 10^4$ ). Острый пик поглощения находится при 417 нм. Определению титана рассматриваемым методом мешают 10-кратные количества железа(III), 25-кратные количества ниобия и 400-кратные количества молибдена [60]. Роданиды упомянутых металлов можно предварительно отделить экстракцией из 4—5 н. соляной кислоты. Титан при этом экстрагируется только в незначительной степени.

Разработаны модификации роданидного метода, в которых экстрагируются ионные пары, образуемые анионным роданидным комплексом титана и соответствующим органическим основанием. Юнг и Уайт [61], а также другие авторы [2, 9] экстрагировали циклогексаноном ассоциат, образуемый роданидным комплексом титана с окисью три-(*n*-октил)-фосфина (молярный коэффициент погашения  $4,1 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{max} = 432$  нм). Тройные комплексы с участием фурилфенилгидроксиламина [62] и бензоилфенилгидроксиламина [63] экстрагируют хлороформом.

В методике Тананайко и Небылицкой [64] (способ проведения описывается ниже) хлороформом экстрагируется тройное соединение, образуемое роданидным комплексом титана с диантипирилметаном (ДАМ).



Диантипирилметан

Состав экстрагирующегося соединения соответствует формуле  $[Ti(ДАМ)(SCN)_3]$ . Молярный коэффициент погашения комплекса в хлороформе составляет  $6,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 1,25) при  $\lambda_{max} = 420$  нм. Коэффициент распределения комплекса настолько высок, что практически достаточно однократной экстракции хлороформом. Существенное влияние на интенсивность окраски экстракта оказывает чистота применяемого хлороформа. Присутствие в нем спирта снижает поглощение экстрактов.

При определении диантипирилметановым методом концентрация роданида должна быть меньше, чем по методике Трибала и Кальдеро. Оптимальная кислотность водной фазы составляет 2—3 н.  $HCl$ .

Окрашенные экстрагирующиеся тройные роданидные комплексы с ДАМ образуют также  $Fe(III)$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $W$ ,  $Mo$  и  $Nb$ . Никель и ванадий дают только слабо окрашенные комплексы и в количествах 3—5 мг не мешают определению титана. Бесцветные тройные комплексы образуют  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Sn$ ,  $Sb$ ,  $Zr$ . Фториды, фосфаты и комплексонаты (в количествах до 10 мг) не влияют на экстракцию титана. Железо(III) и медь(II) можно восстанавливать тиосульфатом или хлоридом олова [64, 65].

Для фотометрического определения титана используется также желтый катионный комплекс  $[Ti(ДАМ)_3]^{4+}$ , образующийся в разбавленной соляной кислоте при взаимодействии титана с диантипирилметаном [66—68]. При  $\lambda_{max} = 365$  нм молярный коэффициент погашения составляет  $1,36 \cdot 10^4$ . В присутствии винной кислоты происходит разрушение полимерных ионов титана и цветная реакция с ДАМ протекает быстрее [69]. Рассматриваемым

методом определяют титан в сплавах железа, никеля, алюминия, молибдена и ниобия [66, 67], рудах и минералах [70], стали [68]. Большие количества титана определяют методом дифференциальной спектрофотометрии [71]. В присутствии хлоридного комплекса олова(II) ( $\text{SnCl}_2^-$ ) с  $[\text{Ti}(\text{ДАМ})_3]^{4+}$  образуется гидрофобная ионная пара, экстрагирующаяся хлороформом [72].

### Реагенты и растворы

1. Роданид калия, 30%-ный раствор.
2. Диантипирилметан (ДАМ), 5%-ный раствор в 2 н.  $\text{HCl}$ .
3. Стандартный раствор титана, 1 мг/мл  $\text{Ti}$ . О способе приготовления (см. стр. 196).
4. Хлорид олова, 10%-ный раствор в 2 н.  $\text{HCl}$ .
5. Хлороформ, не содержащий спирта. Очищают последовательным встряхиванием с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , водой и 5%-ным раствором  $\text{NaOH}$ .

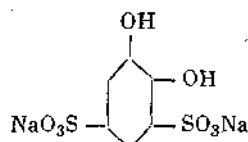
### Методика определения

К кислому анализируемому раствору (объем  $\sim 20$  мл), содержащему до 25 мкг  $\text{Ti}$ , прибавляют 10 мл раствора роданида, 5 мл раствора диантипирилметана, 5 мл конц.  $\text{HCl}$ , 2 мл раствора  $\text{SnCl}_2$  и экстрагируют комплекс титана двумя порциями хлороформа. Экстракт разбавляют хлороформом в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньшей, в соответствии с интенсивностью окраски) до метки, перемешивают и фотометрируют при 420 нм (голубой светофильтр) относительно воды или раствора холостого опыта.

### Другие методы определения титана

Известно несколько других реагентов на титан, подобных хромотроповой кислоте. Эти реагенты содержат реакционноспособные по отношению к титану гидроксильные группы.

Тайрон (двунариевая соль 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфокислоты)



название которого связано с применением его для определения титана [73, 74] и железа (англ. iron), образует с ионами титана в кислой среде желтый комплекс (молярный коэффициент поглощения  $1,5 \cdot 10^4$  при  $\lambda \simeq 390$  нм). Метод нашел применение для определения титана в молибдене [24], никеле [75], алюминии [76], метеоритах [77] и силикатных минералах [78].

Пирокатехин (1,2-диоксибензол) также образует с титаном комплексы, используемые в фотометрии [74, 79]. Пирокатехиновый комплекс титана можно экстрагировать [80—83] хлороформом или дихлорэтаном в присутствии органических оснований (диантипирилметана, N-ацетилаиназина, хинолина и др.).

Сульфосалициловая кислота

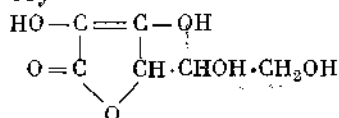


образует с титаном в кислой среде желтый комплекс [84], который можно экстрагировать хлороформом в присутствии трибутиламина [85, 86]. Салициловая кислота также находит применение для фотометрического опре-



деления титана [87, 88]. Салицилатный комплекс можно экстрагировать хлороформом в присутствии пиридина [89].

Коркин [20, 21, 90, 91], а также Sommer [92] рекомендуют в качестве реагента для определения титана (например, в стали [91] и природных водах [21]) аскорбиновую кислоту



с которой титан образует слабо окрашенный комплекс, сильно поглощающий в ультрафиолетовой части спектра.

К наиболее чувствительным фотометрическим методам определения титана принадлежат методы с применением флуоронов [92а], особенно фенилфлуорона [93, 94], диоксифенилфлуорона [95, 96], дисульфофенилфлуорона [97] и 9-метил-2,3,7-триоксифлуорона [98, 99]. Из других органических реагентов для определения титана применяют 8-оксихинолин [100, 101], 8-оксихинальдин [102], катиферон [103], бензогидроксамовую [104] и салицилгидроксамовую [105] кислоты, салициламидоксим [106], ацетилацетон [107], теноилтрифторацетон [108], тимол [109], диоксималеиновую кислоту [110], тетрагидрофуранон (и его производные) [111], бензоилфенилгидроксиламин [112].

Особо следует отметить методы с применением азокрасителей: арсеназо I [113], хлорфосфоназо III [114], эриохром черного Т [115], солохром черного RN [116], солохром голубого В-150 [117], пиридилазонафтола [117а], а также других красителей — ксиленолового оранжевого [118], пирокатехинового фиолетового [119] и бромпирогаллолового красного [120].

Вейцман [121] применил для определения титана тройную титанофосфорно-молибденовую гетерополиоксиду. Для ее экстракции использовали бутанол и этилацетат [122—124]. Для фотометрического определения титана применяют также титаномолибденовую синь (восстановленная титаномолибденовая кислота) [125].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Silverstone N. M., Bach B. B., *Metallurgia*, **62**, 81 (1960).
2. Hibbitts J. O., Kallmann S., Giustetti W., Oberthlin H. K., *Talanta*, **11**, 1464 (1964).
3. Зинченко В. А., Рудина С. И., *Зав. Лаб.*, **27**, 956 (1961).
4. Marczenko Z., *Chem. anal.*, **9**, 1093 (1964).
5. Přibil R., Vesely V., *Talanta*, **10**, 233 (1963).
6. Pickering W. F., *Anal. Chim. Acta*, **9**, 324 (1953); **12**, 572 (1955).
7. Stumm J. R., Roberts K. H., Tuthill S. M., *Anal. Chem.*, **26**, 1902 (1954).
8. Anduze R. A., *Anal. Chem.*, **29**, 90 (1957).
9. Hibbitts J. O., Rosenberg A. F., Williams R. T., Kallmann S., *Talanta*, **11**, 1509 (1964).
10. Marczenko Z., *Mikrochim. Acta*, **1965**, 281.
11. Das J., Banerjee S., *Z. anal. Chem.*, **183**, 42 (1961).
12. Ovenston T. C., Parker C. A., Hatchard C. G., *Anal. Chim. Acta*, **6**, 7 (1952).
13. Алимарин И. П., Губало И. М., *ДАН СССР*, **109**, 1137 (1956).
14. Corbett J. A., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 126 (1964).
15. Rooney R. C., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 428 (1958).
- 15а. Жаровский Ф. Г., Вязовская Л. М., *Укр. хим. ж.*, **32**, 747 (1966).
16. Клеменюк Ю. Б., *ЖАХ*, **17**, 1063 (1962); **18**, 66 (1963).
17. Клеменюк Ю. Б., Вязовская Л. М., *ЖАХ*, **20**, 567 (1965).
18. Athavale V. T., Nadkarni M. N., Venkateswarlu C., *Anal. Chim. Acta*, **23**, 438 (1960).
19. Korkisch J., Arrhenius G., Kharkar D. P., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 270 (1963).
- 19а. Sinek M., *Huta. Listy*, **20**, 424 (1965).
20. Korkisch J., Farag A., *Mikrochim. Acta*, **1958**, 659.
21. Korkisch J., *Z. anal. Chem.*, **178**, 39 (1960).
22. Bandi W. R., Buyok E. G., Lewis L. L., Melnick L. M., *Anal. Chem.*, **33**, 1275 (1961).
23. Dixon E. J., Headridge J. B., *Analyst*, **89**, 185 (1964).
24. Shakashiro M., Freund H., *Anal. Chim. Acta*, **33**, 597 (1965).
25. Strelow F. W., *Anal. Chem.*, **35**, 1279 (1963).
26. Kenna B. T., Conrad F. J., *Anal. Chem.*, **35**, 1255 (1963).

27. Dosch R. G., Conrad F. J., *Anal. Chem.*, **16**, 2306 (1964).
28. Бабко А. К., Волкова А. И., *ЖОХ*, **21**, 1949 (1957).
29. Бабко А. К., Волкова А. И., Лисиценок С. Л., *ЖНХ*, **11**, 478 (1966).
30. Mori M., Shibata M., Kuino E., Ito S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, 904 (1956).
31. Столяров К. П., АгREST Ф. Б., *ЖАХ*, **19**, 457 (1964).
32. Lassner E., Püschel R., Scharf R., *Z. anal. Chem.*, **179**, 345 (1961).
33. Gorican H., Grdenic D., *Anal. Chem.*, **36**, 330 (1964).
34. Клетеник Ю. Б., *ЖАХ*, **19**, 208 (1964).
35. Schöffman E., Malissa H., *Arch. Eisenhüttenw.*, **28**, 623 (1957).
36. Hastings J., McClarity T. A., Broderick E. J., *Anal. Chem.*, **26**, 381 (1954).
37. Bergstresser K. S., *Anal. Chem.*, **29**, 532 (1957).
38. Neal W. T., *Analyst*, **79**, 403 (1954).
39. Малыгина Т. М., Добкина Б. М., *Зав. лаб.*, **27**, 650 (1961).
40. Brandt W. W., Preiser A. E., *Anal. Chem.*, **25**, 567 (1953).
41. Бабко А. К., Попова О. И., *ЖНХ*, **2**, 138 (1957).
42. Okač A., Sommer L., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 477 (1954); **20**, 1251 (1955).
43. Okač A., Sommer L., *Anal. Chim. Acta*, **15**, 345 (1956); *Chem. Listy*, **50**, 1711 (1956).
44. Sommer L., *Z. Anal. Chem.*, **164**, 299 (1958); *Talanta*, **9**, 439 (1962).
45. Rosotte W. W., Jaudon E., *Anal. Chim. Acta*, **6**, 149 (1952).
46. Попова О. И., *Зав. лаб.*, **25**, 148 (1959).
47. Sommer L., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **22**, 1793 (1957); **27**, 2212 (1962).
48. Koch W., Ploum H., *Arch. Eisenhüttenw.*, **24**, 393 (1953).
49. Wiedmann H., *Z. Metallkunde*, **48**, 410 (1957).
50. Marczenko Z., Stepień A., *Chem. anal.*, **5**, 247 (1960).
51. Bolleter W. T., *Anal. Chem.*, **31**, 201 (1959).
52. Кузнецов В. И., Басаргин Н. Н., *ЖАХ*, **16**, 573 (1961).
53. Кузнецов В. И., Басаргин Н. Н., Кукишева Т. Н., *ЖАХ*, **17**, 457 (1962).
54. Басаргин Н. Н., Кукишева Т. Н., Соловьева Н. В., *ЖАХ*, **19**, 553 (1964).
55. Басаргин Н. Н., Ткаченко А. Н., Ступа Л. П., Бородавская Л. Н., *Зав. лаб.*, **28**, 1311 (1962).
56. Буданова Л. М., Пинаева С. Н., *Зав. лаб.*, **29**, 149 (1963).
57. Класова Н. С., Леонова Л. П., *ЖАХ*, **19**, 131 (1964).
58. Crouthamel C. E., Hjelte B. E., Jonson C. E., *Anal. Chem.*, **27**, 507 (1955).
59. Mari E. A., *Anal. Chim. Acta*, **29**, 303, 312 (1963).
60. Tribalat S., Caldero J. M., *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 3187.
61. Young J. P., White J. C., *Anal. Chem.*, **31**, 393 (1959).
62. Пилипенко А. Т., Шпак Э. А., Бойко Ю. П., *Зав. лаб.*, **31**, 150 (1965).
63. Жаровский Ф. Г., Шпак Э. А., Пискунова Э. В., *Укр. хим. ж.*, **28**, 1104 (1962).
64. Таманайко М. М., Небылицкая С. Л., *Зав. лаб.*, **28**, 263 (1962).
65. Таманайко М. М., Царенко Г. Ф., *Укр. хим. ж.*, **30**, 1213 (1964); **31**, 530 (1965).
66. Поляк Л. Я., *ЖАХ*, **17**, 206 (1962); **18**, 956 (1963).
67. Поляк Л. Я., *ЖАХ*, **19**, 1468 (1964); *Зав. лаб.*, **32**, 1317 (1966).
68. Бусев А. И., Шор Ф. И., *Вестн. МГУ*, **1966**, № 5, 83.
69. Лазарева В. И., Лазарев А. И., *ЖАХ*, **21**, 172 (1966).
70. Jeffery P. G., Gregory G. R., *Analyst*, **90**, 177 (1965).
71. Малыгина Т. М., Трамм Р. С., Певзнер К. С., *Зав. лаб.*, **31**, 1054 (1965).
72. Подчайнова В. Н., Долгоров А. В., *ЖАХ*, **20**, 1059 (1965).
73. Yoe J. H., Armstrong A. R., *Anal. Chem.*, **19**, 100 (1947).
74. Sommer L., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **22**, 414 (1957).
75. Andrew T. R., Gentry C. H., *Metallurgia*, **60**, 173 (1959).
76. Monlezun B., *Chim. analyt.*, **42**, 377 (1960).
77. Easton A. J., Greenland L., *Anal. Chim. Acta*, **29**, 52 (1963).
78. Rigg T., Wagenbauer H. A., *Anal. Chem.*, **33**, 1347 (1961).
79. Sommer L., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 2102 (1963).
80. Бабко А. К., Гордеева Л. М., *Укр. хим. ж.*, **26**, 762 (1960).
81. Талинов Ш. Т., Нигай К. Г., *ЖАХ*, **18**, 178 (1963).
82. Таманайко М. М., Винокурова Г. Н., *ЖАХ*, **19**, 316 (1964).
83. Шнайдерман С. Я., Князева Е. Н., *ЖАХ*, **21**, 419 (1966).
84. Sommer L., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **22**, 453 (1957); **28**, 2716 (1963).
85. Ziegler M., Glemser O., Baeckmann A., *Z. anal. Chem.*, **160**, 324 (1958).
86. Ziegler M., Glemser O., Baeckmann A., *Angew. Chem.*, **70**, 500 (1958).
87. Ziegler M., Glemser O., *Z. anal. Chem.*, **139**, 92 (1953).
88. Hultquist A. E., *Anal. Chem.*, **36**, 149 (1964).
89. Бабко А. К., Волкова А. И., *ЖАХ*, **15**, 587 (1960).
90. Korkisch J., Farag A., *Mikrochim. Acta*, **1958**, 659.
91. Korkisch J., *Mikrochim. Acta*, **1961**, 262.
92. Sommer L., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **28**, 449 (1963).
- 92a. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., *ЖАХ*, **22**, 57 (1967).
93. Sano H., *Japan Analyst*, **7**, 235 (1958).
94. Pietrzak I., *Chem. anal.*, **5**, 923 (1960).

95. *Asmus E., Kurzman P., Wollsdorf F.*, Z. anal. Chem., **197**, 413 (1963).
96. *Asmus E., Richly W., Wunderlich H.*, Z. anal. Chem., **199**, 249 (1964).
97. *Назаренко В. А., Бурюк Е. А.*, ЖАХ, **15**, 306 (1960).
98. *Majumdar A. K., Savariar C. P.*, Anal. Chim. Acta, **21**, 584 (1959).
99. *Mareček J., Dvořák J., Ditz J.*, Z. anal. Chem., **217**, 248 (1966).
100. *Herrmann M.*, Z. anal. Chem., **190**, 78 (1962).
101. *Chakrabarti C. L., Magee R. J., Wilson C. L.*, Talanta, **10**, 1201 (1963).
102. *Motojima K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 455 (1956).
103. *Cheng K. L.*, Anal. Chem., **30**, 1944 (1958).
104. *Алимарин И. П., Борзенкова Н. П., Шматко Р. И.*, ЖАХ, **18**, 342 (1963).
105. *Алимарин И. П., Борзенкова Н. П., Закарина Н. А.*, Зав. лаб., **27**, 958 (1964).
106. *Banerjee D.*, Z. anal. Chem., **159**, 123 (1957).
107. *Fujiwara S., Nagashima K., Codell M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 783 (1964).
108. *De A. K., Rahaman M. S.*, Anal. Chim. Acta, **31**, 81 (1964).
109. *Griel J. V., Robinson R. J.*, Anal. Chem., **23**, 1871 (1951).
110. *Strocchi P. M., Rebora P.*, Z. anal. Chem., **169**, 1 (1959).
111. *Скороход О. Р., Тищенко И. Г., Волнейко Н. Н.*, ЖАХ, **16**, 426 (1961).
112. *Tanaka K., Takagi N.*, Japan Analyst, **12**, 1175 (1963).
113. *Никитина Е. И.*, ЖАХ, **14**, 431 (1959).
114. *Фадеева В. И., Алимарин И. П.*, ЖАХ, **17**, 1020 (1962).
115. *Korkisch J.*, Talanta, **8**, 583 (1961).
116. *Korkisch J.*, Z. anal. Chem., **182**, 92 (1961).
117. *Korkisch J.*, Mikrochim. Acta, **1962**, 16.
- 117a. *Puschel R., Lassner E.*, Mikrochim. Acta, **1967**, 977.
118. *Otomo M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1341, 1577 (1963).
119. *Malat M.*, Z. anal. Chem., **201**, 262 (1964).
120. *Suk V., Němcová I., Malat M.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **30**, 2538 (1965).
121. *Вейцман Р. М.*, Зав. лаб., **25**, 408 (1959).
122. *Шкаравский Ю. Ф.*, Зав. лаб., **28**, 265 (1962).
123. *Шкаравский Ю. Ф.*, ЖАХ, **18**, 196 (1963).
124. *Шкаравский Ю. Ф.*, ЖАХ, **19**, 320, 514 (1964).
125. *Guyon J. C., Mellon M. G.*, Anal. Chem., **34**, 856 (1962).

## ТОРИЙ

Торий (Th, ат. вес 232,04) в растворах находится исключительно в четырехвалентном состоянии. По своим аналитическим свойствам он близок к цирконию и титану, а также к редкоземельным элементам. При  $\text{pH} < 1$  он присутствует в растворе в виде бесцветного иона  $\text{Th}^{4+}$ . Торий гидролизуется труднее, чем титан и цирконий. Гидроокись  $\text{Th}(\text{OH})_4$  (осаждается при  $\text{pH}$  3,5—4) не обладает амфотерными свойствами. Торий образует прочные комплексы с оксалатами [в слабо кислых растворах осаждается  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ], с тартратами, цитратами, комплексоном III; несколько менее прочные комплексы торий дает с сульфатами, нитратами и карбонатами.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ

### Осаждение

Следовые количества тория можно выделять в виде гидроокиси вместе со следами многих других металлов осаждением аммиаком ( $\text{pH} \geq 5$ ) с использованием железа в качестве носителя. Осаждением при  $\text{pH}$  5 (в результате двукратного осаждения) можно отделить торий от редкоземельных элементов.

Наиболее часто для отделения тория применяется осаждение его в виде оксалата с применением кальция в качестве носителя [1—5] (см. стр. 407). Осаждение проводят в слабо кислой среде ( $\text{pH}$  2—5) щавелевой кислотой. Вместе с торием количественно выделяются редкоземельные элементы и уран(IV). Другие металлы (например, Fe, Zr, Ti, Al, Nb, Mo) остаются в растворе в виде растворимых оксалатных комплексов.

Таким же избирательным методом, как и оксалатный, является метод выделения тория в виде труднорастворимого фторида [6—9]. Растворимость

$\text{ThF}_4$  ниже растворимости  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Растворимость первого увеличивается в присутствии щелочных металлов вследствие образования двойных фторидов [8]. Чаще всего анализируемый раствор с плавиковой кислотой упаривают до малого объема и разбавляют водой; при этом осаждаются фториды тория, редкоземельных элементов и урана(IV). В качестве носителя в случае следовых количеств тория применяют лантан или церий; может применяться также кальций. Осадок фторидов трудно отфильтровывается, поэтому рекомендуется отделять его центрифугированием.

Осаждением в виде подата  $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$  из среды  $\sim 1$  н.  $\text{HNO}_3$  в присутствии винной кислоты и перекиси водорода [10] отделяют его от редкоземельных и других металлов. Осадок податов содержит также цирконий и церий(IV). В качестве носителей применяют ртуть(II) [7,9] или церий(IV) [10].

Силл и Уиллис [11] выделяли следовые количества тория из сильно кислой среды соосаждением с барием в виде сульфатов. При осаждении из раствора с  $\text{pH} \geq 3$  сульфат бария не захватывает тория.

Для определения тория от редкоземельных элементов путем осаждения применяют также таннин [12] и себациновую кислоту [2].

В других методах выделения и концентрирования тория осаждением применяют гипофосфит натрия [9], антралиловую кислоту [13], купферон [14] и метиловый фиолетовый — 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту [15].

### Экстракция

Торий принадлежит к немногочисленным поливалентным металлам, например U(VI), Ce(IV), Au(III), нитратные комплексы которых хорошо экстрагируются органическими кислородсодержащими растворителями из азотной кислоты различной концентрации [16—20]. Цирконий экстрагируется в меньшей степени. Улучшают экстракцию тория нитраты лития и алюминия, играющие роль высаливателей. При экстракции тория в растворе могут присутствовать сульфаты, фосфаты и тартраты. Фториды маскируют, добавляя соли алюминия ( $\rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$ ). В качестве экстрагентов применяют окись мезитила  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$  [6, 16], трибутилфосфат [17, 20], метилизобутилкетон (гексон) [18], окись триоктилфосфина [19].

Гольдштейн и сотр. [21] экстрагировали торий хлороформом в виде комплекса с теноилтрифторацетоном. Присутствие уксусной кислоты оказывает положительное влияние на экстракцию тория.

### Ионный обмен

Для отделения тория от других элементов часто используют катиониты и аниониты.

В ряде методов на сильно кислотных катионитах отделяют торий от редкоземельных элементов [22—26]. Из поглощенных на колонке металлов 3—4 н. соляной кислотой вымывают редкоземельные элементы. Для вымывания тория применяют 10 н.  $\text{HCl}$  или 3—4 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При разделении на катионитах тория и титана используют разницу в прочности их оксалатных [27] и цитратных [28] комплексов.

Нитцель и сотр. [29] предложили смывать с катионита амберлит IR-120 большинство металлов 2 н. соляной кислотой, а затем вымывать торий 6 н. серной кислотой. Фриц и Палмер [30] отделяли многие металлы (Al, Fe, Ti, U, V, Zr) от тория вымыванием их с катионитовой колонки нейтральным раствором сульфосалициловой кислоты.

На сильно основных анионитах торий поглощается в виде нитратного комплекса; в этих условиях большинство других металлов переходит в элюат

[31—38]. Коркиш и сотр. [32—38] применяли растворы азотной кислоты со спиртами [32—35], ацетоном [36] или уксусной кислотой [37].

Мильнер и Эдварс [39] отделяли на анионите (из солявокислой среды) торий от урана и висмута.

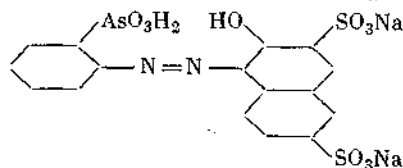
Для отделения тория от редкоземельных элементов используют сульфатные [40] и хлориднореданидные [41] растворы.

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ

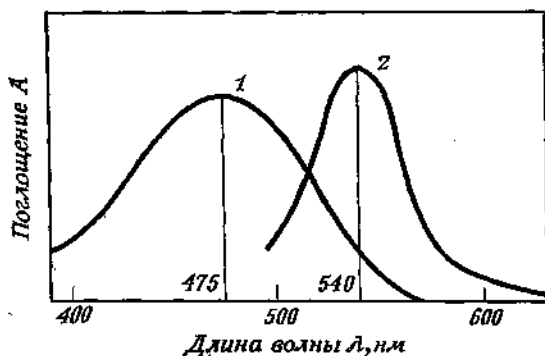
Из многочисленных фотометрических методов определения тория первое место принадлежит методам, основанным на использовании азосоединений, содержащих арсоногруппу. Давно известный метод с применением торона наиболее часто применяется и в настоящее время, хотя значительно уступает в отношении чувствительности и избирательности более новому методу с применением арсеназо III. В обоих методах фотометрируют водные растворы (двухцветные системы реагент — комплекс). Для определения тория пока не разработано удобных экстракционно-фотометрических методов.

#### Тороновый метод

Торон (другие названия: торин, торонол, нафтарсон), или двунатриевая соль 1-(2-арсонофенилазо)нафтол-2-3,6-дисульфокислоты



введенный в аналитическую химию Кузнецовым [42], реагирует в кислой среде с ионами тория, образуя растворимый в воде комплекс красного



Р и с. 66. Кривые поглощения растворов в 0,25 н. НСl.

1 — торон; 2 — комплекс с торием (измерения относительно раствора реагента).

цвета, что является основой определения тория [3, 5, 43, 44]. В кислых растворах сам торон обладает оранжевой окраской. Кривые поглощения реагента и его комплекса с торием приведены на рис. 66. Торий реагирует с тороном (в присутствии его избытка) в отношении 1 : 2 [45].

В области рН 0,4—1,0 интенсивность окраски комплекса практически постоянна. Оптимальная кислотность соответствует концентрации НСl 0,2—0,3 н. При увеличении кислотности интенсивность окраски ослабляется.

В среде 0,25 н. НСl молярный коэффициент поглощения комплекса при 540 нм составляет  $1,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,07).

Реакции тория с тороном мешают фториды, оксалаты и фосфаты, в меньшей мере — сульфаты. В 0,2 н. растворе  $\text{SO}_4^{2-}$  поглощение раствора комплекса тория с тороном уменьшается до 60%, а в 0,1 н. растворе  $\text{SO}_4^{2-}$  — до 15 %.

В условиях реакции с торием реагент дает цветные реакции также с цирконием и гафнием. Эти металлы можно маскировать винной и, несколько более эффективно, мезовинной кислотой [46—48]. Винная кислота (2 мл 5%-ного раствора на 50 мл фотометрируемого раствора) хорошо маскирует 1 мг циркония, не оказывая при этом влияния на окраску комплекса тория с тороном.

Уран мешает определению тория только в виде  $\text{U(IV)}$ ; при окислении его до  $\text{U(VI)}$  он практически не оказывает влияния.

Определению тория описанным ниже способом не мешает присутствие 5 мг алюминия, 5 мг железа(II), 5 мг церия и 2 мг титана. Для восстановления железа(III) применяют аскорбиновую кислоту [49].

Тороновым методом торий определяют во многих материалах, а именно: в монацитовых песках и концентратах [6, 19, 24, 46], ильменитовых песках [7], цирконийсодержащих минералах [47], силикатных минералах [10, 20, 28, 32], в рудах [18, 48, 50], вольфраме [51], сплавах урана с висмутом [39], магниевых сплавах [52] и в воде [1].

Стюарт [53] применил торон для автоматического фотометрического определения тория в присутствии избытка урана.

#### Реагенты и растворы

1. Торон, 0,1%-ный водный раствор, 100 мг реагента растворяют в 100 мл воды.

2. Стандартный раствор тория, 1 мг/мл Th. 2,5 г нитрата тория  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде с добавлением 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л. Концентрацию тория в растворе определяют путем выпаривания аликвотной части раствора досуха (заканчивают выпаривание в платиновом тигле) и прокаливания при  $1000^\circ$  до образования  $\text{ThO}_2$ . Раствор разбавляют таким количеством воды, чтобы концентрация тория в растворе была точно равной 1 мг/мл. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора ~0,1 н. азотной кислотой.

3. Аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор.

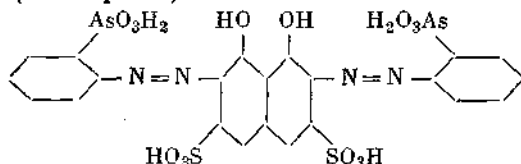
4. Винная кислота, 5%-ный раствор.

#### Методика определения

Анализируемый солянокислый раствор, свободный от сульфатов и содержащий не более 300 мкг Th, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл раствора аскорбиновой кислоты, 2 мл винной кислоты, 4 мл раствора торона и столько соляной кислоты, чтобы ее концентрация в конечном растворе составляла 0,25 н. Окрашенный раствор фотометрируют при 540 нм (желтый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

#### Метод с применением арсеназо III

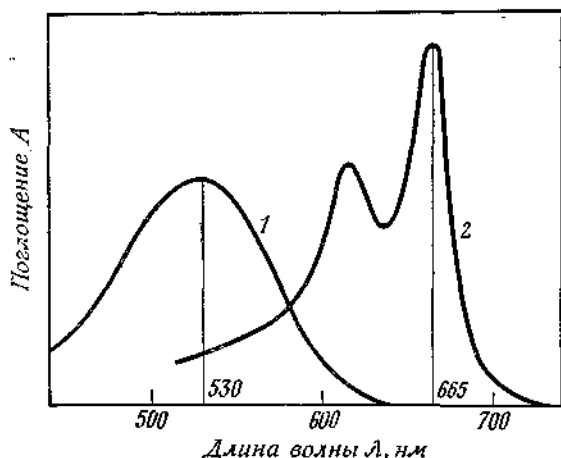
Арсеназо III (см. стр. 47)



образует с торием в сильно кислых растворах растворимые в воде комплексы, окрашенные в серовато-зеленый цвет, что было использовано Саввиним

для фотометрического определения тория [54—58]. В зависимости от избытка арсеназо III по отношению к торию образуются комплексы с различным соотношением тория и реагента — 1 : 1 и 1 : 2 [54]. Согласно Немодруку и Кочетковой [59], возможно образование комплексов и с более высоким отношением арсеназо III к торию.

Рассматриваемый метод обладает очень высокой чувствительностью, причем интенсивность окраски лишь немного изменяется при изменении концентрации HCl в пределах от 1 до 10 н. Максимальную интенсивность окраски получают в среде 8 н. HCl.



Р и с. 67. Кривые поглощения растворов в 3 н. HCl.  
1 — арсеназо III; 2 — комплекс с торием (измерения относительно раствора реагента).

Молярный коэффициент погашения комплекса в 3 н. соляной кислоте при  $\lambda_{\text{макс}} = 655 \text{ нм}$  составляет  $\sim 1,15 \cdot 10^5$  (удельное поглощение 0,50). На рис. 67 представлены кривые поглощения арсеназо III и его комплекса с торием в 3 н. HCl.

Кроме высокой чувствительности, метод определения тория с арсеназо III отличается также хорошей избирательностью. В присутствии щавелевой кислоты в качестве маскирующего средства можно определять торий в 2,5—3,5 н. растворе HCl, содержащем цирконий, гафний и ниобий [55, 60].

Железо(III), мешающее определению тория, восстанавливают до Fe(II) аскорбиновой кислотой, а уран(IV) окисляют до U(VI) добавлением небольшого количества  $\text{KMnO}_4$ , а затем вводят аскорбиновую кислоту до обесцвечивания раствора. В присутствии больших количеств хлоридов (кроме соляной кислоты, вводят хлорид лития) можно определять торий даже в присутствии 100-кратных количеств урана(VI).

В условиях, указанных ниже в методике определения, можно определять торий в присутствии 5 мг циркония, 5 мг титана и 5 мг железа. Не мешают определению также алюминий и редкоземельные элементы. Необходимо отметить, что в большинстве материалов можно определять торий непосредственно в растворе после разложения пробы без предварительного отделения.

Реакции арсеназо III с торием мешают фториды, фосфаты и в несколько меньшей степени сульфаты. При концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,04—0,1 н. (в 3 н. HCl) уменьшение интенсивности окраски комплекса тория с арсеназо III составляет 15—20%.

С помощью арсеназо III фотометрически определяют торий в циркониевых минералах [55, 58], в ниобий- [61] и урансодержащих [58, 62] материалах, в минералах [63—65], природных водах [66], биологических материалах [66а, 66б].

### Реагенты и растворы

1. Арсеназо III, 0,05%-ный раствор. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды. Раствор устойчив.
2. Стандартный раствор тория, 1 мг/мл Th. О способе приготовления см. стр. 405
3. Щавелевая кислота, 8%-ный раствор.

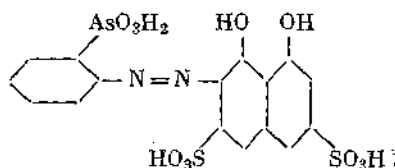
### Методика определения

Отделение тория в виде оксалата. К кислому анализируемому раствору объемом 50—150 мл прибавляют 5—20 мл (в зависимости от содержания других металлов) раствора щавелевой кислоты, устанавливают pH ~ 3, нагревают до ~ 80° и по каплям прибавляют раствор хлорида кальция, содержащий 5 мг Са. Раствор выдерживают при температуре 80—90° в течение 1 час. Спустя 3—5 час осадок отфильтровывают, тщательно промывают 1%-ной щавелевой кислотой и водой. Осадок растворяют в небольшом количестве горячей 2 н. HCl.

Определение тория. К кислому раствору в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему до 70 мкг Th и не содержащему сульфатов, добавляют 12 мл конц. HCl, 5 мл раствора щавелевой кислоты и перемешивают. Затем вводят 4 мл раствора арсеназо III, разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют поглощение окрашенного раствора при 655 мμ (красно-розовый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта.

### Другие методы определения тория

До того как для определения тория начали широко применять арсеназо III, часто использовали для этой цели арсеназо I (неоторон) [67—73]



Этот реагент более чувствителен к торью, чем торон, но менее избирателен. Цветную реакцию (фиолетовое окрашивание,  $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ мμ}$ ) тория с арсеназо I проводят в среде разбавленной соляной кислоты (pH 1—2) или слабо щелочной среде (pH 8—9). В методе с применением арсеназо I влияние циркония, титана и редкоземельных элементов устраняют винной кислотой [69]. Этим методом определяют торий в минералах и рудах [72, 74, 75].

Из других реагентов, принадлежащих к азосоединениям и содержащих арсоногруппу, для фотометрического определения тория предложены арсеназо II [76—78], дибромарсеназо II [79] и торон II [76, 80].

Азореагентом с фосфоновой группой является хлорфосфоназо III, который также рекомендован для определения тория [81].

В качестве реагентов для фотометрического определения тория были рекомендованы многие другие азокрасители, в том числе 4-(2-пиридилазо)резорцин [82], хромотрон 2B [83, 84], хромотрон 2C [85], эриохром черный Т [86, 87], 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота [88, 89] и ее нитрозозамещенное [90], 2,7-бис-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота [91], другие производные 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты [92, 93], сульфифеназоксин [68], кальмагит [94], содохромовые красители (черный WDFA, серый прочный RAS, красный прочный) [95—97].



Из органических реагентов, относящихся к другим классам соединений, для определения тория нашли применение флавоны — кверцетин [98, 99], морин [100, 101], а также 8-оксихинолин [102], ализарин S [103], ализариновый черный SN [104], хинализарин [105], нафтазарин [106], кармин [107], индоксин [108] и динитрозохромотроповая кислота [109].

Особенно следует отметить чувствительные реагенты — трифенилметановые красители: ксиленоловый оранжевый [110—112], метилтимоловый синий [113] и хромазурол S (альберон) [114].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor A. E., Dillon R. T., Anal. Chem., 24, 1624 (1952).
2. Carron M. K., Skinner D. L., Stevens R. E., Anal. Chem., 27, 1058 (1955).
3. Clinch J., Anal. Chim. Acta, 14, 162 (1956).
4. Зайковский Ф. В., Герхардт Л. Н., ЖАХ, 13, 513 (1958).
5. Старик И. Е., Старик Ф. Е., Лазарев К. Ф., ЖАХ, 14, 306 (1958).
6. Banks C. V., Byrd C. H., Klingman D. W., Anal. Chem., 25, 416, 992 (1953).
7. Athavale V. T., Oke K. P., Tillu M. M., Anal. Chim. Acta, 21, 528 (1959).
8. Butler J. R., Hall R. A., Analyst, 85, 149 (1960).
9. Almodovar I., Anal. Chim. Acta, 33, 426 (1965).
10. Grimaldi F. S., Jenkins L. B., Fletcher M. H., Anal. Chem., 29, 848 (1957).
11. Sill C. W., Willis C. P., Anal. Chem., 36, 622 (1964).
12. Владасец Н. И., ЖАХ, 14, 202 (1959).
13. Морачевский Ю. В., Церковницкая И. А., ЖАХ, 14, 55 (1959).
14. Руденко Н. П., Дзюмко В. М., Кременская И. Н., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 96 (1965).
15. Sudhalatha K., Talanta, 10, 934 (1963).
16. Banks C. V., Edwards R. E., Anal. Chem., 27, 947 (1955).
17. Hesford E., McKay H. A., Scargill D., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 321 (1957).
18. Everest D. A., Martin J. V., Analyst, 84, 312 (1959).
19. Ross W. J., White J. C., Anal. Chem., 31, 1847 (1959).
20. Culkin F., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 32, 197 (1965).
21. Goldstein G., Menis O., Manning D. L., Anal. Chem., 32, 400 (1960).
22. Strelow F. W., Anal. Chem., 31, 1201 (1959).
23. Vetejska K., Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 1895 (1960).
24. Chung K. S., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 28, 1 (1963).
25. Алимарин И. П., Медведева А. М., Бурлова М. А., ЖАХ, 19, 1332 (1964).
26. Набиев Б. И., Рудницкая Л. Н., ЖАХ, 21, 40 (1966).
27. Алимарин И. П., Медведева А. М., Бурлова М. А., ЖАХ, 18, 468 (1963).
28. Korkisch J., Antal P., Z. anal. Chem., 173, 126 (1960).
29. Nietzel O. A., Wessling B. W., De Sesa M. A., Anal. Chem., 30, 1182 (1958).
30. Fritz J. S., Palmer T. A., Talanta, 8, 393 (1962).
31. Fritz J. S., Garraida B. B., Anal. Chem., 34, 1387 (1962).
32. Korkisch J., Antal P., Z. anal. Chem., 171, 22 (1959).
33. Korkisch J., Tera F., Anal. Chem., 33, 1264 (1961).
34. Korkisch J., Tera F., Z. anal. Chem., 186, 290 (1962).
35. Korkisch J., Janauer G. E., Talanta, 9, 957 (1962).
36. Urubay S., Janauer G. E., Korkisch J., Z. anal. Chem., 193, 165 (1963).
37. Korkisch J., Arrhenius G., Anal. Chem., 36, 850 (1964).
38. Hazan I., Ahluwalia S., Korkisch J., Z. anal. Chem., 206, 324 (1964).
39. Milner G. W., Edwards J. W., Anal. Chim. Acta, 17, 259 (1957).
40. Nagle R. A., Murthy T. K., Analyst, 84, 37 (1959).
41. Pietrzyk D. J., Kiser D. L., Anal. Chem., 37, 1578 (1965).
42. Кузнецов Б. И., ЖОХ, 14, 914 (1944).
43. Thomason P. F., Perry M. A., Byerly W. M., Anal. Chem., 21, 1239 (1949).
44. Margerum D. W., Byrd C. H., Reed S. A., Banks C. V., Anal. Chem., 25, 1219 (1953).
45. Palmer A. R., Anal. Chim. Acta, 19, 458 (1958).
46. Grimaldi F. S., Fletcher M. H., Anal. Chem., 28, 812 (1956).
47. Fletcher M. H., Grimaldi F. S., Jenkins L. B., Anal. Chem., 29, 963 (1957).
48. Everest D. A., Martin J. V., Analyst, 82, 807 (1957).
49. Hadobas B., Hung. Chim. Acta, 28, 207 (1961).
50. Arnfelt A. L., Edmundsson I., Talanta, 8, 473 (1961).
51. Norwitz G., Metallurgia, 66, 297 (1962).
52. Mayer A., Bradshaw G., Analyst, 77, 154 (1952).
53. Stuart W. A., Analyst, 91, 208 (1966).
54. Саввин С. Б., ДАН СССР, 127, 1231 (1959); Talanta, 8, 673 (1961).
55. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В., Зав. лаб., 25, 1155 (1959).

56. Кузнецов В. И., Саввин С. Б., Радиохимия, 3, 86 (1961).
57. Саввин С. Б., Зав. лаб., 29, 131 (1963); Talanta, 11, 1, 7 (1964).
58. Каралова З. К., Шибалева Н. П., Пыжова З. И., ЖАХ, 21, 1133 (1966).
59. Немодрук А. А., Кочеткова Н. Е., ЖАХ, 17, 330 (1962).
60. Onishi H., Japan Analyst, 12, 1153 (1963).
61. Владимиров В. М., Давидович Н. К., Зав. лаб., 26, 1210 (1960).
62. Палей П. Н., Каралова З. К., Шибалева Н. П., Пыжова З. И., ЖАХ, 21, 126 (1966).
63. Саввин С. Б., Вагреев В. В., Зав. лаб., 26, 412 (1960).
64. Фуртова Е. В., Садова Г. Ф., Иванова В. Н., Зайковский Ф. В., ЖАХ, 19, 94 (1964).
65. Abbey S., Anal. Chim. Acta, 30, 176 (1964).
66. Аксельрод Ф. М., Ляликов Ю. С., ЖАХ, 20, 514 (1965).
- 66a. Petrow H. G., Strehlow C. D., Anal. Chem., 39, 265 (1967).
- 66b. Bazzano E., Gherisni G., Anal. Chim. Acta, 38, 457 (1967).
67. Ishibashi M., Higashi S., Japan Analyst, 4, 14 (1955); 5, 135 (1956).
68. Пржевальский Е. С., Головина А. П., Кутейников А. Ф., Вестн. МГУ, 1958, № 6, 99.
69. Зайковский Ф. В., Герхардт Л. Н., ЖАХ, 13, 274 (1958).
70. Кузнецов В. И., Никольская В. И., ЖАХ, 15, 299 (1960).
71. Takahashi T., Miyake S., Talanta, 3, 155 (1959).
72. Holcomb H. P., Yoe J. H., Microchem. J., 4, 463 (1960).
73. Onishi H., Nagai H., Toita Y., Anal. Chim. Acta, 26, 528 (1962).
74. Зайковский Ф. В., ЖАХ, 14, 440 (1959).
75. Герхардт Л. Н., ЖАХ, 14, 434 (1959).
76. Кузнецов В. И., ЖАХ, 14, 7 (1959).
77. Кузнецов В. И., Саввин С. Б., ЖАХ, 15, 175 (1960).
78. Саввин С. Б., Волянец М. П., Балаших Ю. А., Вагреев В. В., ЖАХ, 15, 446 (1960).
79. Саввин С. Б., Басаргин Н. Н., Макарова В. П., ЖАХ, 18, 61 (1963).
80. Кузнецов В. И., Саввин С. Б., Радиохимия, 1, 583 (1959).
81. Фадеева В. И., Алимарин И. П., ЖАХ, 17, 1020 (1962).
82. Бусев А. И., Иванов В. М., Изв. высш. учебн. завед. хим. и хим. технол., 4, 914 (1961).
83. Srivastava S. C., Dey A. K., J. Indian Chem. Soc., 41, 777 (1964).
84. Sangal S. P., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 141 (1965).
85. Majumdar A. K., Savariar C. P., Z. anal. Chem., 174, 269 (1960).
86. Lott P. F., Cheng K. L., Kwan C. H., Anal. Chem., 32, 1702 (1960).
87. Korkisch J., Janauer G. E., Mikrochim. Acta, 1961, 880.
88. Banerjee G., Anal. Chim. Acta, 16, 56 (1957).
89. Cooper J. A., Vernon M. J., Anal. Chim. Acta, 23, 351 (1960).
90. Datta S. K., Z. anal. Chem., 168, 347 (1959).
91. Datta S. K., Z. anal. Chem., 150, 347 (1956).
92. Datta S. K., Z. anal. Chem., 173, 369, 377 (1960).
93. Datta S. K., Anal. Chem., 30, 1653 (1958).
94. Curcio P. J., Lott P. F., Anal. Chim. Acta, 26, 487 (1962).
95. Janauer G. E., Korkisch J., Talanta, 9, 427 (1962).
96. Korkisch J., Janauer G. E., Z. anal. Chem., 182, 26 (1961).
97. Korkisch J., Janauer G. E., Anal. Chem., 33, 1930 (1961).
98. Menis O., Manning D. L., Goldstein G., Anal. Chem., 29, 1426 (1957).
99. Tomic E., Khalifa H., Mikrochim. Acta, 1957, 468.
100. Fletcher M. H., Milkey R. G., Anal. Chem., 28, 1402 (1956).
101. Perkins R. W., Kalkwarf D. R., Anal. Chem., 28, 1989 (1956).
102. Goto K., Russell D. S., Berman S. S., Anal. Chem., 38, 493 (1966).
103. Sarma D. V., Raghava Rao B. S., Anal. Chim. Acta, 13, 142 (1955).
104. Kusakul P., West T. S., Anal. Chim. Acta, 32, 301 (1965).
105. Purushottam A., Z. anal. Chem., 145, 245 (1955).
106. Moeller T., Tecotzky T., Anal. Chem., 27, 1056 (1955).
107. Eswaranarayana N., Raghava Rao B. S., Z. anal. Chem., 146, 107 (1955).
108. Tomic E., Khalifa H., Z. anal. Chem., 156, 326 (1957).
109. Datta S. K., Anal. Chim. Acta, 15, 421 (1956).
110. Budešinsky B., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 226 (1962).
111. Набианец Б. И., Кудрицкая Л. Н., Укр. хим. ж., 29, 1198 (1963).
112. Mukherji A. K., Microchem. J., 11, 243 (1966).
113. Василенко В. Д., Шаня М. В., ЖАХ, 20, 636 (1965).
114. Ishida R., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 86, 1169 (1965).

## УГЛЕРОД

Углерод (С, ат. вес 12,01) в соединениях существует главным образом в четырехвалентном состоянии. В окиси углерода СО он двухвалентен. Карбонаты ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) образуют труднорастворимые соли со всеми катионами,

кроме щелочных металлов и аммония, а также растворимые комплексы с ионами урана и тория. Из соединений углерода, которые можно рассматривать как неорганические, важны цианиды ( $\text{CN}^-$ ) и роданиды ( $\text{SCN}^-$ ), образующиеся в результате взаимодействия ионов  $\text{CN}^-$  с серой. Применяемые в аналитической химии реакции цианидов и роданидов подобны реакциям галогенидов. Цианиды образуют прочные комплексы, например с  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co(III)}$ . Для фотометрического анализа большое значение имеют окрашенные роданидные комплексы, например с  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Nb}$ .

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЦИАНИДОВ

Цианиды относятся к самым сильным ядам, и поэтому при их отделении и определении следует соблюдать соответствующие меры предосторожности.

Цианистый водород — настолько слабая кислота, что он улетучивается из растворов цианидов при pH ниже 9. Обычно отделяется цианистый водород посредством перегонки из растворов, подкисленных винной кислотой (pH около 3). Отделению цианистоводородной кислоты способствует пропускание азота или воздуха через нагреваемый раствор. Цианистый водород поглощают разбавленными растворами едкого натра или карбоната натрия [1—4].

Если анализируемый раствор содержит сульфиды, то перед перегонкой их удаляют, связывая ионами цинка или кадмия [5—7]. Подобным же образом связывают в труднорастворимые соединения с ионами цинка комплексные цианиды в тех случаях, когда хотят выделить из кислой среды цианистый водород из простых цианидов (например, из  $\text{KCN}$ ) [8].

В случае, если анализируемый раствор содержит наряду с простыми цианидами также цианиды, связанные в комплексы с металлами, а нужно отделить и определить общее содержание цианидов, то определение проводят в жестких условиях, при которых цианидные комплексы разлагаются и становится возможной перегонка цианистого водорода. Разложение комплексных цианидов достигается при нагревании анализируемого образца с нелетучей минеральной кислотой (серной, фосфорной) в присутствии комплексообразующих веществ, например комплексона III, лимонной или винной кислоты. Сравнительно быстро разлагаются цианидные комплексы цинка, кадмия, никеля, железа(III). К трудно разлагающимся относятся комплексы кобальта(III), железа(II), меди, ртути, палладия. Для их разложения необходимо нагревание в течение многих часов.

Следовые количества цианистого водорода удобно отделять методом микродиффузии [6, 9].

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИАНИДОВ

Наиболее важные из фотометрических методов определения цианидов — методы, основанные на образовании полиметиновых красителей. Это почти специфические методы, отличающиеся высокой чувствительностью. Наиболее часто используют бензидинпиридиновый метод, который подробнее будет рассмотрен ниже. По пиразолоновому методу Эппштейна получается менее устойчивое окрашивание. Заслуживает рекомендации метод с применением барбитуровой кислоты.

Обзор фотометрических и других методов определения цианидов приведен в статье Берка и Хигсона [4].

### Бензидинпиридиновый метод

Опубликованный Олдриджем метод [10] основывается на бромировании цианидов до бромциана  $\text{BrCN}$ , образовании из бромциана и пиридина глутконового альдегида и конденсации его с ароматическим амином и бензидином, в результате чего получается красный полиметиновый краситель, который и используют для фотометрического определения цианидов. Прежде чем проводить реакцию с пиридином и бензидином, восстанавливают арсеном непрореагировавший избыток брома. Максимум окраски достигается через 15 мин, а затем плотность окраски не изменяется в течение следующих 30 мин.

Этот метод обладает высокой чувствительностью. Молярный коэффициент погашения (считая на  $\text{CN}^-$ ) при  $\lambda_{\text{макс}} = 520-530 \text{ нм}$  составляет  $\sim 6,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 2,3). Плотность полученной окраски зависит от условий проведения цветной реакции [11, 12].

В случае, если анализируемый раствор мутен или имеет собственную окраску, окрашенный продукт реакции можно экстрагировать бутиловым спиртом.

Присутствующие в анализируемом растворе роданиды действием брома превращают в бромциан. Если наряду с роданидами хотят определить цианиды, то их отделяют путем перегонки, используя нелетучесть роданидов.

Применяемый для бромирования бром окисляет сульфиды в случае их присутствия в анализируемом растворе до сульфатов [11].

Бензидинпиридиновый метод используют главным образом для определения цианидов в воде и сточных водах [2, 8, 12-14], а также в пищевых продуктах [15].

Берк и Хигсон [16] предложили для определения цианидов *n*-фенилендиамин. Образующийся при этом краситель имеет значительно более интенсивную окраску, чем соответствующий бензидиновый краситель. В то же время авторы обращают внимание на канцерогенные свойства бензидина. Асмус и Гаршаген [17] использовали при фотометрическом определении цианидов полиметиновый краситель, который образуется в результате реакции хлорциана с пиридином и барбитуровой кислотой. Хлорирование проводят хлорамином. Проведение реакции с бромцианом обеспечивает устойчивость окраски [18]. Методом с применением барбитуровой кислоты определяют цианиды в растительном материале [3] и винах [19].

В методе Эпштейна [20] хлорциан, получающийся в результате реакции с хлорамином, образует с пиридинпиразолоновым реактивом синий краситель (максимум поглощения при 630 нм). Окрашенный в красный цвет реактив является раствором 1-фенил-3-метил-5-пиразолона и *бис*-пиразолона в пиридине. Метод используют для определения цианидов в сточных водах [1] и биологическом материале [21, 22].

Кратохвил [23] предложил метод определения цианидов на основе полиметинового красителя, образующегося при цветной реакции с димедоном.

### Реагенты и растворы

1. Бензидинхлоргидрат, 1%-ный раствор. В 50 мл 0,5 н. соляной кислоты растворяют 0,5 г реагента, нагревая до кипения; раствор охлаждают, фильтруют и хранят в темной склянке.

2. Бензидинпиридиновый реагент. Смешивают 18 мл пиридина (дважды перегнанного), 12 мл воды и 3 мл концентрированной соляной кислоты. Затем добавляют 10 мл раствора бензидинхлоргидрата и размешивают до получения прозрачного раствора. Раствор приготавливают в день его использования.

3. Стандартный раствор цианидов, содержащий 1 мг/мл  $\text{CN}^-$ . Растворяют 0,2503 г цианида калия в прокипяченной и охлажденной воде и раствор

разбавляют до метки этой водой в мерной колбе на 100 мл. Хранят раствор в подкисленном сосуде. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой. Раствор неустойчив.

4. Бромная вода, насыщенный раствор брома в воде.

5. Арсенит натрия, 1,5%-ный раствор.

#### Методика определения

В мерную колбу емкостью 50 мл вносят анализируемый раствор (около 20 мл), содержащий не более 20 мкг  $\text{CN}^-$  и имеющий щелочную реакцию, подкисляют концентрированной уксусной кислотой и добавляют еще 1 мл. Сразу же после подкисления приливают 2 мл бромной воды. Тщательно перемешивают содержимое колбы и оставляют на 10 мин, периодически перемешивая. Добавляют по каплям раствор арсенита до восстановления избытка брома и 2—4 капли сверх необходимого для этого количества. Приливают 10 мл бензидинпиридинового реагента и перемешивают. Через 30 сек добавляют 10 мл спирта, смесь разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 15 мин измеряют поглощение раствора при 530 нм (желто-зеленый фильтр); в качестве раствора сравнения используют раствор холодного опыта.

#### Другие методы определения цианидов

В экстракционно-фотометрическом методе определения цианидов экстрагируют хлороформом окрашенные ионные пары, состоящие из цианид-иона и фенантролинового комплекса железа(II). [24].

Полевой метод определения цианидов основывается на получении окрашенного пятна берлинской лазури на бумаге, насыщенной  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{NaOH}$  [25].

Существует ряд косвенных методов определения, при которых цианиды дают окрашивание вследствие замещения ими металлов в комплексах с соответствующими органическими реагентами. На этом основываются методы с использованием комплекса ртути с дифенилкарбазоном [6, 26, 27] или с *n*-диметиламинобензильденроданином [9], комплекса серебра с дитизоном [28, 29] или с тиафлуоресцеином [30], комплекса палладия с  $\alpha$ -фурилдиоксимом [5, 31].

Цианиды значительно повышают окисляющую способность меди (II). На этом основывается фотометрический метод определения цианидов, состоящий в окислении медью(II) фенолфталида до окрашенного (в щелочной среде) фенолфталейна [32], а также в окислении вариаминового синего [7, 33].

#### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА

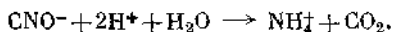
Роданиды отделяют от цианидов отгонкой  $\text{HCN}$  из слабо кислого раствора. При реакции с бромом или хлорамином роданиды превращаются в бромциан или хлорциан и их определяют бензидинпиридиновым методом в виде полиметинового красителя [10, 13].

В отсутствие цианидов можно определять роданиды в виде оранжево-красного роданидного комплекса  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ , который образуется в кислой среде при избытке железа(III) [14, 34]. Окраска бледнеет на свету вследствие окисления  $\text{SCN}^-$  трехвалентным железом.

Роданидные ионы в присутствии меди(II) и пиридина образуют синезеленый комплекс, который экстрагируется хлороформом [11].

Подобно цианидным, роданидные ионы повышают окисляющую способность меди(II), которая окисляет вариаминовый синий, и эта реакция используется для определения роданидов [33].

Цианаты определяют экстракционно-фотометрическим методом в виде окрашенных растворимых в хлороформе ионных пар, образуемых ионами  $\text{CNO}^-$  с медью(II) и пиридином [35]. Можно определять цианаты по методу Несслера (см. стр. 92) после превращения их в ионы аммония:



Щелочной раствор цианатов отделяют от катионов (кроме  $\text{Na}^+$ ), пропуская через Na-катионит. Элюат подкисляют серной кислотой, в результате чего  $\text{CNO}^-$  превращается в  $\text{NH}_4^+$  [36].

Железистосинеродистые ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  определяют фотометрически, добавляя к раствору, содержащему лимонную кислоту, раствор железа(III) в соляной кислоте. Получаемая берлинская лазурь при небольших концентрациях железистосинеродистых ионов не выпадает в осадок, поэтому фотометрируют синий псевдораствор [37]. Ионы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  окисляют *o*-дианизидин и дают сине-зеленое окрашивание, на котором основывается их определение [38].

Существуют фотометрические методы определения углерода в различных материалах, в основе которых лежат самые разнообразные реакции. Углерод в сталях и чугунах в количестве менее 0,05% определяют турбидиметрическим методом. Двуокись углерода, образующуюся в результате сжигания образца в печи, поглощают раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  [39]. При определении углерода в титане образец растворяют в смеси серной и плавиковой кислот, а оставшийся карбид титана растворяют в азотной кислоте. Образующееся при этом желтое органическое нитросоединение используют для фотометрического определения [40].

Свободный углерод в карбидах вольфрама и молибдена остается после растворения образца в виде сажи, которую определяют по адсорбции добавленных к ней красителей (бромтимоловый синий и др.). Измеряют поглощение оставшегося в растворе красителя [41].

Джукре и Корне [42] предложили интересный метод определения следов углерода в кремнии и германии. Измельченный в порошок образец нагревают до  $1100^\circ$  с серой в запаянной кварцевой трубке, из которой откачан воздух. Образующийся в результате реакции сероуглерод дает с этилендиаминном дитиокарбамат, который определяют фотометрически в виде комплекса с медью(II).

В фотометрических методах определения окиси углерода используются преимущественно ее восстановительные свойства. В реакции окиси углерода с пятиокисью мода выделяется иод, который поглощается раствором иодида калия с образованием фотометрируемого коричневого раствора [43]. Из щелочного раствора соединения серебра с *n*-сульфамидбензойной кислотой окись углерода (присутствующая в воздухе или водороде) выделяет серебро. Измеряют поглощение окрашенного золя серебра [44, 45]. Следы окиси углерода в воздухе можно определить при помощи силикагеля, насыщенного солями палладия и молибдена, который под действием окиси углерода изменяет окраску с желтой на зеленую или синюю [46].

Окись углерода, реагируя с фенантролиновым комплексом палладия, дает красно-фиолетовое окрашивание [47].

В непрерывном фотометрическом методе определения двуокиси углерода в газах используют ее кислотные свойства, пропуская газ через раствор индикатора феноловый красный [48]. Назаренко с сотр. [49] определяли следы углерода в титане, цирконии и других металлах, окисляя его смесью  $\text{PbCrO}_4$  с  $\text{V}_2\text{O}_5$  и поглощая образующуюся  $\text{CO}_2$  раствором тимолового синего.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kruse J. M., Mellon M. G., Anal. Chem., 25, 446 (1953).
2. Ludzack F. J., Moore W. A., Ruckhoff C. C., Anal. Chem., 26, 1784 (1954).
3. Pulss G., Z. anal. Chem., 190, 402 (1962).
4. Bark L. S., Higson H. G., Analyst, 88, 751 (1963).
5. Brooke M., Anal. Chem., 24, 583 (1952).
6. Ohlweiler O. A., Meditsch J. O., Anal. Chem., 30, 450 (1958).
7. Gregorowicz Z., Buhl F., Sliwa E., Z. anal. Chem., 186, 407 (1962).
8. Russell F. R., Wilkinson N. T., Analyst, 84, 751 (1959).
9. Ohlweiler O. A., Meditsch J. O., Anal. Chim. Acta, 11, 111 (1954).
10. Aldridge W. N., Analyst, 69, 262 (1944).
11. Baker M. O., Foster R. A., Post B. G., Hiatt T. A., Anal. Chem., 27, 448 (1955).
12. Higson H. G., Bark L. S., Analyst, 89, 338 (1964).
13. Wagner F., Z. anal. Chem., 162, 106 (1958).
14. Recomm. Methods for Trade Effluents, Analyst, 83, 230 (1958).
15. Piekacz H., Mazur H., Roczniki Państw. Zakł. Hig., 12, 481, 523 (1961).
16. Bark L. S., Higson H. G., Talanta, 11, 471, 621 (1964).
17. Asmus E., Garschagen H., Z. anal. Chem., 138, 414 (1953).
18. Murty G. V., Viswanathan T. S., Anal. Chim. Acta, 25, 293 (1961).
19. Deibner L., Chim. analyt., 48, 278 (1966); 49, 90 (1967).
20. Epstein J., Anal. Chem., 19, 272 (1947).
21. Marsden K., Analyst, 84, 746 (1959).
22. Baar S., Analyst, 91, 268 (1966).
23. Kratochvil V., Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 299 (1960).
24. Schilt A. A., Anal. Chem., 30, 1409 (1958).
25. Dixon B. E., Hands G. C., Bartlett A. F., Analyst, 83, 199 (1958).
26. Осеулаев О. А., Медун Дж. О., ЖАХ, 14, 303 (1959).
27. Tomonari A., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 83, 455 (1962).
28. Мулаев А. Д., Араносов М. И., Зав. лаб., 26, 426 (1960).
29. Dagnall R. M., West T. S., Talanta, 11, 1627 (1964).
30. Wronski M., Chem. anal., 5, 457 (1960).
31. Yamasaki K., Ito R., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 79, 914 (1958); 80, 271 (1959).
32. Maute R. L., Owens M. L., Anal. Chem., 26, 1723 (1954).
33. Gregorowicz Z., Buhl F., Z. anal. Chem., 187, 1 (1962).
34. Whiston T. G., Cherry G. W., Analyst, 87, 819 (1962).
35. Martin E. L., McClelland J., Anal. Chem., 23, 1519 (1951).
36. Shaw W. H., Bordeaux J. J., Anal. Chem., 27, 136 (1955).
37. Marier J. R., Clark D. S., Analyst, 85, 574 (1960).
38. Buscarons F., Artigas J., Anal. Chim. Acta, 19, 434 (1958).
39. Agassant P., Andrieux J. L., Bull. Soc. Chim. France, 17, 253 (1950).
40. Codell M., Norwitz G., Simmons O. W., Anal. Chim. Acta, 9, 555 (1953).
41. Назарчук Т. Н., Печенковская Л. Е., Зав. лаб., 27, 256 (1961).
42. Ducret L., Cornet C., Anal. Chim. Acta, 25, 542 (1961).
43. Nelson K. H., Grimes M. D., Smith D. E., Heinrich B. J., Anal. Chem., 29, 180 (1957).
44. Ciuhandu G., Z. anal. Chem., 155, 321 (1957); 161, 345 (1958).
45. Ciuhandu G., Krall G., Z. anal. Chem., 172, 81 (1960); 222, 393 (1966).
46. Shepherd M., Schuhmann S., Kilday M. V., Anal. Chem., 27, 380 (1955).
47. Burianec Z., Burtanova J., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 2895 (1963).
48. Maxon W. D., Johnson M. J., Anal. Chem., 25, 1541 (1952).
49. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Антонович В. П., Зав. лаб., 33, 22 (1967).

## УРАН

Уран (U, ат. вес 238,03) встречается в соединениях в трех-, четырех-, пяти- и шестивалентном состоянии. Наибольшее значение имеют соединения урана(IV) и урана(VI). Катионы уранила осаждаются в виде гидроокиси  $UO_2(OH)_2$  при  $pH \sim 4$ . Уран(VI) имеет амфотерные свойства, в растворах едкого натра образуются труднорастворимые уранаты и диуранаты ( $Na_2UO_4$  и  $Na_2U_2O_7$ ). Уран(VI) образует перекисные, фторидные, тартратные, карбонатные ( $pH 7-12$ ) и нитратные комплексы. По химическим свойствам уран(IV) подобен торью. Гидроокись  $U(OH)_4$  не проявляет амфотерных свойств. В сильно кислой среде уран(IV) образует труднорастворимые  $UF_4$  и  $U(C_2O_4)_2$ . Уран(IV) окисляется до U(VI) медленно кислородом воздуха, быстро — иодом, железом(III) и сильными окислителями.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ УРАНА

## Экстракция

Наиболее эффективный и избирательный метод отделения урана(VI) состоит в экстракции его из азотнокислых растворов кислородсодержащими растворителями, главным образом простыми и сложными эфирами и кетонами. Экстрагируется недиссоциированный нитрат уранила (нитратный комплекс), сольватированный частицами растворителя. Концентрация свободной азотной кислоты не должна быть высокой (0,1—1 н.), так как с ее увеличением усиливается экстракция других металлов [Ce(IV), Th, Zr, Au(III), As(V), Bi]. Чтобы подавить диссоциацию нитрата уранила и увеличить коэффициент распределения урана, в водный раствор вводят значительные количества какого-либо нитрата, чаще всего нитрата алюминия, кальция или аммония (являющихся высаливателями). Экстракции урана из азотнокислых растворов не мешают сульфаты, а также небольшие количества фосфатов и фторидов. В присутствии хлоридов может экстрагироваться железо(III) и другие металлы, образующие хлоридные комплексы. Из растворителей наиболее часто применяют гексон (метилизобутилкетон) [1], смесь гексона с четыреххлористым углеродом (2:1) [2], окись мезитила  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCOCH}_3$  [3], этилацетат [4], три-(*n*-бутил)фосфат (ТБФ) [5], растворы ТБФ в изооктане [6], триметилпентане [7] и ксилоле [82], окись три-(*n*-октил)фосфина (ОТОФ) в циклогексане [8]. Уран экстрагируют также из азотнокислых растворов гексоном в присутствии тетрапропиламмония [9].

В виде соединения с триоктилэмином уран экстрагируют из азотнокислых [10], солянокислых [10, 12], сернокислых [11, 12] и уксуснокислых [12] растворов. В качестве растворителей применяют ксилол и четыреххлористый углерод.

Из растворов в уксусной кислоте уран экстрагируют растворами анилина в хлороформе [13].

В других экстракционных методах отделения урана используются соединения урана с ацетилацетоном [14], купфером [15], 1-нитрозофтаолом-2 [16], диэтилдитиокарбаматом натрия [17], лаурилфосфорной [18] и дибутылмышьяковой [19] кислотами.

В ряде случаев экстракционное отделение урана непосредственно связано с фотометрическим методом его определения; в качестве примера можно указать на роданидный или 8-оксихинолиновый метод (см. ниже).

## Ионный обмен

Уран(VI) может находиться в растворе в виде катионов и комплексных анионов, что позволяет отделять его от других элементов с помощью и катионитов и анионитов [19а].

Уран(VI) в отличие от большинства металлов не образует прочных комплексов с комплексонами III при pH 3—5. При пропускании растворов, содержащих комплексон III, через сильно кислотный катионит уран (а также Be и Ti) задерживаются на колонке, в то время как другие металлы в виде анионных комплексов переходят в элюат [20, 21].

При отделении урана на анионитах используют анионные сульфатные [22, 23], хлоридные [24—26], карбонатные [27, 28] и оксалатные [29] комплексы, которые он образует в соответствующих растворах определенной концентрации. Уран вымывают с анионитовой колонки разбавленной соляной кислотой (0,2—1 н.). Чтобы вместе с ураном на колонке из среды 10 н. HCl не задерживалось железо(III), его восстанавливают, добавляя к соляной кислоте небольшие количества HI [25].



Многочисленные работы Коркиша с сотр. [30—39] посвящены отделению урана от других металлов (Th, Bi, Fe, Al, редкоземельных элементов) на ионообменниках с применением растворов, состоящих из азотной, соляной или уксусной кислоты в смеси с органическими растворителями: метанолом, этанолом, ацетоном, эфиром, диоксаном и другими смешивающимися с водой растворителями.

### Осаждение

В присутствии избытка карбоната щелочного металла или аммония ион уранила образует растворимые карбонатные комплексы, например состава  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , в то время как большинство металлов выделяется при этом в виде карбонатов, основных карбонатов или гидроксидов [40, 41, 41a]. Исключением являются ванадий, бериллий и торий, которые частично остаются в растворе вместе с ураном. В присутствии больших количеств металлов, образующих осадки, рекомендуется их переосаждение. Количество урана, захватываемое осадком, не превышает 2%. Во время выщелачивания водой пробы, сплавленной с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , уран переходит в раствор. При добавлении к полученному раствору небольших количеств спирта ионы  $\text{MnO}_4^{2-}$  восстанавливаются до  $\text{MnO}_2$ , и, таким образом, уран отделяется от марганца.

Аммиак осаждает уран(VI) в виде труднорастворимого диураната  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . В качестве носителя можно применять алюминий или железо(III) [42]. В присутствии комплексона III аммиак осаждает только U, Ti, Be, Sn(IV), Sb и Nb. Носителем может служить титан. Замечено, что в случае следовых количеств урана часть его в присутствии комплексона III удерживается в растворе.

Осаждение урана(VI) 1-нитрозо-2-нафтолом при pH 6,5—8,0 в присутствии комплексона III позволяет отделять его от большинства элементов (в том числе и от фосфора) [43].

Следы урана количественно выделяются из раствора методом соосаждения с органическими соосаждителями [44—47]. Уран из природных вод выделяют с применением диэтилдитиокарбамата натрия и метилового фиолетового [44], арсеназо I и дифенилгуанидина [46], роданида и диантипирилметана [47].

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА

Большинство фотометрических методов определения урана основано на цветных реакциях иона уранила; в некоторых методах (например, с арсеназо III) используются также цветные реакции урана (IV).

Ниже подробно описаны метод с применением арсеназо III, отличающийся очень высокой чувствительностью и избирательностью, методы с применением арсеназо I и дибензоилметана, обладающие средней чувствительностью, и, наконец, роданидный метод с относительно невысокой чувствительностью. Во многих методах определения урана влияние посторонних ионов устраняют с помощью комплексона III, который не образует прочных комплексов с ураном(VI). Чаще всего уран определяют фотометрически после предварительного экстракционного отделения его в виде нитратного комплекса.

#### Роданидный метод

При взаимодействии ионов уранила с роданидом в кислой среде имеет место ступенчатое образование комплексов состава  $[\text{UO}_2\text{SCN}]^+$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SCN})_2]$  и  $[\text{UO}_2(\text{SCN})_3]^-$ , обладающих интенсивной желтой окраской. Увеличение концентрации роданида сдвигает равновесие в направлении образования

последнего, наиболее интенсивно окрашенного комплекса. Максимум поглощения этого комплекса находится в ближней ультрафиолетовой области при  $\lambda \approx 350$  нм. Ниже 360 нм начинают поглощать ионы роданида.

Уран можно определять в водных и водно-ацетоновых (50—60% ацетона) растворах или после экстракции роданидного комплекса органическим растворителем [48—51]. В первом случае чувствительность метода наименьшая. Роданидный комплекс урана можно экстрагировать эфиром, пентанолом [48] и трибутилфосфатом в смеси с четыреххлористым углеродом [52, 53] или керосином [54]. Применение экстракции увеличивает избирательность метода. Влияние железа(III) устраняют добавлением восстановителя — хлорида олова(II) или аскорбиновой кислоты.

Молярный коэффициент погашения роданидного комплекса урана(VI) в смеси трибутилфосфата с четыреххлористым углеродом составляет  $2,9 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,012) при  $\lambda = 380$  нм.

Экстракция комплекса из слабо кислой среды в присутствии комплексона III устраняет отрицательное влияние железа(III) и других металлов.

Нитцель и Де Сеза [1] отделяли уран(VI) экстракцией гексоном из растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и проводили цветную реакцию непосредственно в гексоновом экстракте, добавляя к нему раствор  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в бутилцелло-сольве с водой.

Синякова и Классова [55] выделяли уран (из растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) метилэтилкетонем и проводили цветную реакцию в среде метилэтилкетона — ацетона, добавляя к экстракту раствор  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в ацетоне и небольшое количество аскорбиновой кислоты.

Роданидный комплекс урана можно экстрагировать хлороформом в виде комплексного ассоциата с диантипирилметаном или кристаллическим фиолетовым [47].

Роданидный метод, обладающий недостаточно высокой чувствительностью, применяют для определения урана в рудах и концентратах при относительно высоком содержании.

### Реагенты и растворы

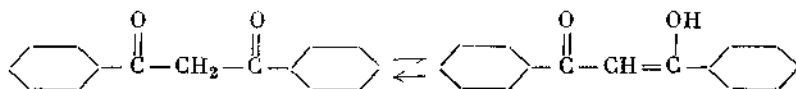
1. Роданид калия, 40%-ный раствор.
2. Стандартный раствор урана(VI), 1 мг/мл U. Растворяют 2,1080 г нитрата уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде, добавляют 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и разбавляют раствор водой до объема 1 л. Титр раствора можно установить осаждением урана аммиаком и прокаливанием осадка диураната аммония до образования  $\text{U}_2\text{O}_5$ . Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора  $\sim 0,01$  н. азотной кислотой.
3. Комплексон III, 10%-ный раствор.
4. Смесь трибутилфосфата с четыреххлористым углеродом (1:4).

### Методика определения

К анализируемому раствору (в  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HClO}_4$ ), содержащему в объеме 10—15 мл до 2 мг урана(VI), добавляют 5 мл раствора комплексона III и аммиак до pH 3,5—4,0. Раствор переносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл раствора роданида калия и встряхивают с двумя порциями смеси трибутилфосфата с четыреххлористым углеродом. Объединенный экстракт разбавляют растворителем до метки в мерной колбе емкостью 50 мл (или меньшей емкости, в соответствии с содержанием урана), перемешивают и измеряют поглощение при 380 нм (фиолетовый фильтр); в качестве раствора сравнения используют растворитель.

### Дибензоилметановый метод

Ионы уранила в растворах с pH 6,5—8,5 образуют с дибензоилметаном (реагентом, принадлежащим к группе β-дикетонов) в энольной форме



желтый хелатный комплекс с отношением  $\text{UO}_2 : \text{R} = 1:2$ , являющийся основой фотометрического определения урана [56—59]. Комплекс растворяется в водноспиртовых растворах, содержащих пиридин [58], и может экстрагироваться этилацетатом [60], бутилацетатом [61], хлороформом [62] и трибутилфосфатом [63].

Максимум поглощения комплекса в этилацетате находится при 395 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет  $2,0 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,088). Ниже 400 нм начинается поглощение самого дибензоилметана [56].

Определению урана этим методом мешают фосфаты и цитраты, а также большинство металлов, образующих с дибензоилметаном окрашенные или неокрашенные комплексы. Лучшим реагентом, маскирующим большинство металлов при определении урана, является комплексон III [57] или комплексонат кальция [64].

Дибензоилметановый метод часто применяют после отделения урана от других металлов экстракцией в виде комплексного нитрата [56, 57, 64] или другими методами (см. ниже методику определения).

Франко [6] отделил уран экстракцией его из азотнокислого раствора изооктановым раствором трибутилфосфата и проводил цветную реакцию без повторной экстракции урана, прибавляя к экстракту водно-ацетоновый раствор дибензоилметана и пиридина.

Мейк с сотр. [59] добавляли дибензоилметан в спиртово-пиридиновом растворе к экстракту нитрата уранила в гексоне. Аналогичные операции проводили и в других методах [8, 63], причем вместо пиридина применяли уротропин.

Определение урана дибензоилметановым методом применяют при анализе руд и минералов [23, 56, 58], а также циркония и гафния [7].

#### Реагенты и растворы

1. Дибензоилметан, 0,2%-ный раствор в спирте.
2. Стандартный раствор урана(VI), 1 мг/мл U. О способе приготовления см. стр. 417.
3. Карбонат натрия, 10%-ный раствор.
4. Комплексон III, 2%-ный раствор.
5. Этилацетат.

#### Методика определения

Отделение урана карбонатным методом. К кислому ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) раствору урана(VI) (20—40 мл) прибавляют 1—2 мл спирта и раствор карбоната натрия в избытке (~5 мл сверх количества, необходимого для нейтрализации анализируемого раствора) и нагревают в течение 15 мин при температуре 80—90°. Реакционную смесь фильтруют через бумажный фильтр и осадок на фильтре промывают 1%-ным раствором соды. Затем его растворяют в горячей 2 н.  $\text{HCl}$  и снова осаждают карбонатом натрия. Объединенные фильтраты слабо подкисляют соляной кислотой и упаривают до необходимого объема.

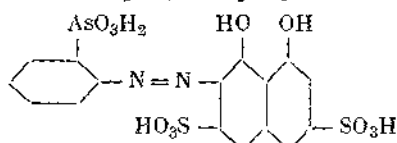
Определение урана. К слегка подкисленному раствору, содержащему не более 300 мкг U, прибавляют 2 мл раствора комплексона III,

2 мл раствора дибензоилметана и аммиак до pH 7—8 и экстрагируют комплекс урана двумя порциями этилацетата. Экстракт разбавляют этилацетатом до метки в колбе емкостью 50 мл (или меньше, в соответствии с количеством урана) и измеряют поглощение раствора при 395 мμ (фиолетовый фильтр); в качестве раствора сравнения используют растворитель или раствор холостого опыта (при малых количествах урана).

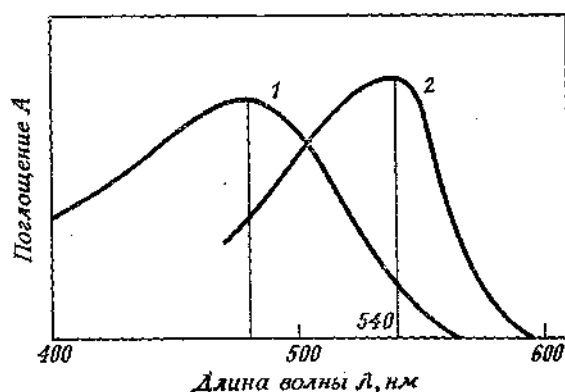
**П р и м е ч а н и е.** При определении урана в растворах, содержащих титан, перед проведением цветной реакции прибавляют оксалат аммония.

### Метод с применением арсеназо I

Арсеназо I (уранон, неоторон) образует с ионами уранила в слабо



щелочной среде (pH 7,5—9,0) комплекс голубого цвета, используемый для фотометрического определения урана(VI) [21, 65—69]. Сам реагент в слабо



Р и с. 68. Кривые поглощения растворов (pH 8,5).

1 — арсеназо; 2 — комплекс арсеназо с ураном(VI) (измерения относительно раствора реагента).

щелочной среде обладает розово-красной окраской. Арсеназо I и его комплекс с ураном растворимы в воде благодаря наличию сульфогрупп. Отношение уран : реагент в комплексе составляет 1:1, как это установлено методами Иос и Джонсона, а также методом Жоба [21].

На рис. 68 представлены кривые поглощения арсеназо I и его комплекса с  $UO_2^{2+}$  в растворе с pH 8,5. Молярный коэффициент поглощения при  $\lambda_{\text{макс}} = 596$  мμ составляет  $2,3 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,40).

Окраска появляется мгновенно после добавления реагентов и не изменяется во времени. Изменение температуры в пределах 15—35° не влияет на окраску комплекса. Для поддержания необходимого значения pH в раствор, содержащий ионы уранила и арсеназо I (с предварительно установленным значением pH 2,5—5,5), вводят соответствующий буферный раствор.

В слабо щелочной среде арсеназо I дает цветные реакции со многими металлами. Основными маскирующими реагентами при определении урана являются комплексон III (применяемый в небольшом избытке) и винная кислота [67]. Комплексон III маскирует Al, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, редкоземельные и ряд других элементов. Тартраты маскируют титан. Большой избыток комплексона III несколько снижает интенсивность окраски комплек-

са арсеназо с ураном(VI), что следует учитывать при построении калибровочной кривой, выполняя определение в тех же условиях.

Определению урана(VI) рассматриваемым методом мешает торий. При pH 1,5 арсеназо I совсем не реагирует с U(VI), но образует окрашенный комплекс с торием. Таким образом, при pH 1,5 можно определять только торий, а в слабо щелочной среде — торий и уран суммарно [70]. Фриц и Джонсон-Ричард [67] отделяли уран(VI) от тория, экстрагируя его в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом.

Часто определяют уран(VI) с применением арсеназо I после отделения его путем экстракции [2, 21, 43, 68] или ионного обмена [69, 71].

Этим методом определяют уран(VI) в природных водах [46], в рудах и минералах [66, 68, 70, 71].

Кузнецов и Никольская [72] применили арсеназо I для фотометрического определения четырехвалентного урана, с которым арсеназо I образует в слабо кислой среде (pH 1,5—1,8) комплекс синего цвета (максимум поглощения при  $\lambda = 555$  нм). Чувствительность метода примерно такая же, как и при определении урана(VI). Уран(IV) гидролизуются легче, чем уран(VI), поэтому цветная реакция урана(IV) протекает в более кислой среде и является более избирательной. При pH 1,5 с арсеназо не реагируют Fe(III), Al, редкоземельные элементы и др. Уран(VI) восстанавливают до U(IV) иодидом калия.

#### Реагенты и растворы

1. Арсеназо I, 0,05%-ный раствор. 50 мг реагента растворяют в 100 мл воды.

2. Стандартный раствор урана(VI), 1 мг/мл U. О способе приготовления см. стр. 417.

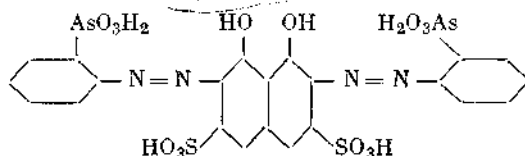
3. Буферный раствор с pH 8,6. Растворяют в воде 2 г борной кислоты, 2 г хлорида калия, прибавляют 6,5 мл 1 н. NaOH и раствор разбавляют водой до 500 мл.

#### Методика определения

Анализируемый раствор, содержащий не более 300 мкг U(VI), после отделения от мешающих металлов переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, устанавливают pH 3—5, прибавляют 4 мл раствора арсеназо I и тщательно перемешивают. Добавляют 10 мл буферного раствора, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют поглощение при 596 нм (оранжевый фильтр) относительно раствора холостого опыта.

#### Метод с применением арсеназо III

Арсеназо III реагирует с ураном(IV) в сильно кислой среде, образуя



(как и с торием и цирконием) комплекс зеленого цвета. Предложенный Саввиным [73] метод определения урана(IV) в виде комплекса с арсеназо III [73—78] по чувствительности превосходит все другие известные фотометрические методы определения этого элемента.

Молярный коэффициент поглощения комплекса в 4 н. соляной кислоте в присутствии избытка арсеназо III составляет около  $1,2 \cdot 10^5$  (удельное поглощение 0,50) при  $\lambda_{\text{макс}} = 665$  нм. Различные авторы, исследовавшие метод, приводят существенно различающиеся значения молярного коэффи-

циента погашения [75, 77, 78]. По данным Саввина [73—75], на один атом урана в комплексе приходится две молекулы арсеназо III.

Для восстановления урана(VI) до урана(IV) в соляной кислоте применяют гранулированный цинк [75, 76] или висмутовый редутор [42, 77]. В 4 н. соляной кислоте в присутствии щавелевой кислоты, маскирующей цирконий (и гафний), определению урана(IV) мешает только торий. Из анионов мешающее действие оказывает только фторид.

В сильно кислых растворах после восстановления  $U(VI)$  до  $U(IV)$  уран определяют в рудах, породах [76, 77] и в воде [42].

Арсеназо III образует окрашенный комплекс и с ураном(VI), также используемый для фотометрического определения урана. Цветную реакцию с ураном(VI) можно проводить в слабо кислой (pH 2—3) или сильно кислой среде (6 н.  $HNO_3$ ). В последнем случае необходим значительный избыток арсеназо III. Методы, основанные на реакциях урана(VI) с арсеназо III, более удобны, так как не включают операции восстановления, но чувствительность их несколько ниже. Молярный коэффициент погашения составляет  $6,1 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,25). С ионом уранила арсеназо III реагирует в отношении 1:1.

Немодрук, Палей и сотр. [79—83] экстрагировали уран(VI) из водных растворов, содержащих  $NH_4NO_3$  и комплексов III, с pH 1—2 20%-ным раствором трибутилфосфата в толуоле или четыреххлористом углероде. Этим способом уран отделяют от тория, циркония, редкоземельных элементов, железа и других элементов. Цветную реакцию проводят, добавляя арсеназо III к экстракту, содержащему уран, или реэкстрагируют уран водным раствором арсеназо III.

Метод применяется для определения урана в минералах и рудах [82], в природных водах [82а], для автоматического определения урана в водных растворах [81], а также для определения малых количеств урана(VI) в присутствии больших количеств урана(IV) [83]. Уран(VI) отделяют экстракцией трибутилфосфатом в присутствии комплексона III, удерживающим макроколичества урана(IV) в водном растворе с pH 2.

Кузнецов и Саввин [84] экстрагировали комплекс арсеназо III с ураном(VI) бутанолом из водного раствора с pH 2—3 при добавлении дифенилгуанидина  $(C_6H_5NH)_2CNH$ , который, будучи органическим основанием большого молекулярного веса, связывает и нейтрализует сульфогруппы арсеназо III и тем самым делает возможной экстракцию комплекса и избытка реагента в органическую фазу.

#### Реагенты и растворы

1. Арсеназо III, 0,25%-ный раствор. 0,25 г арсеназо III и 0,5 г ацетата натрия растворяют в 100 мл воды; раствор хранят в темной склянке.

2. Стандартный раствор урана(VI), 1 мг/мл U. О способе приготовления см. стр. 417.

3. Концентрированная азотная кислота, насыщенная мочевиной. К 500 мл конд.  $HNO_3$  прибавляют 5 г мочевины, перемешивают и оставляют до следующего дня. Остаток нерастворившейся мочевины отфильтровывают в тигле с пористым дном.

4. Нитрат аммония, кристаллический.

5. Комплексон III, кристаллический.

6. Раствор трибутилфосфата в толуоле (20% по объему). Смешивают 20 мл трибутилфосфата с 80 мл толуола и полученный раствор дважды промывают водой (порциями по 40 мл).

7. Промывной раствор. Растворяют 65 г нитрата аммония и 0,5 г комплексона III в 40 мл воды, устанавливают pH раствора около 2, разбавляют водой до 100 мл, перемешивают и фильтруют.

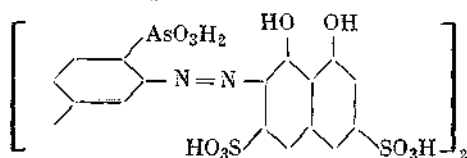
## Методика определения

Экстракция урана(VI) раствором трибутилфосфата в толуоле. К анализируемому раствору ( $\sim 25$  мл), содержащему не более 150 мкг U, прибавляют 25 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и 0,25 г комплексона III. Раствор нагревают до  $\sim 70^\circ$ , охлаждают до комнатной температуры, с помощью азотной кислоты или аммиака устанавливают pH равным 1,0 и экстрагируют уран 25 мл раствора трибутилфосфата в толуоле в течение 3 мин. После разделения фаз водный раствор отделяют, а экстракт промывают двумя порциями (по 10 мл) промывного раствора (продолжительность встряхивания 4—5 сек).

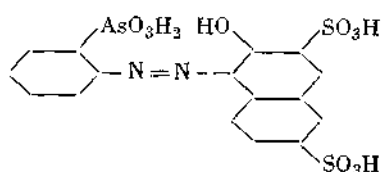
Определение урана. К промытому экстракту прибавляют 7,5 мл раствора арсеназо III, 3 мл воды, 1 мл концентрированного раствора аммиака и встряхивают 3 мин. После разделения фаз водный раствор переносят в колбу емкостью 50 мл. Органическую фазу промывают двумя порциями (по 5 мл) воды, встряхивая каждый раз в течение 2 мин, и переносят ее в мерную колбу. Прибавляют 20 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , перемешивают и по охлаждении разбавляют водой до метки. Через 5—10 мин измеряют поглощение при 655 мкм (красный светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

## Другие методы определения урана

Из азокрасителей, содержащих арсоногруппы, кроме арсеназо I и арсеназо III, для фотометрического определения урана применяют также арсеназо II [85] и торон [86, 87].

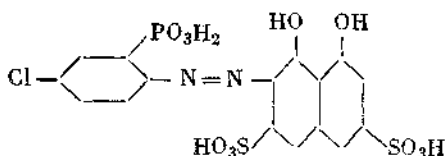


Арсеназо II

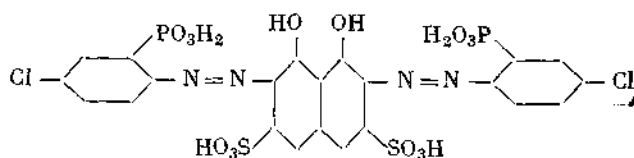


Торон

Немодрук и др. предложили азореагенты с фосфоновыми группами: хлорфосфоназо I [88] и хлорфосфоназо III [13, 81, 88].



Хлорфосфоназо I



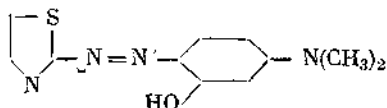
Хлорфосфоназо III

Первый реагент близок к арсеназо I, второй реагирует с ураном(VI) подобно арсеназо III, образуя комплекс с молярным коэффициентом поглощения  $7,9 \cdot 10^4$  при 670 мкм.

1-(2-Пиридилазо)нафтол-2 образует с ураном(VI) в аммиачно-щелочной среде красно-фиолетовый комплекс [89—93], трудно растворимый в воде и экстрагируемый хлороформом или дихлорбензолом. Отношение урана к реагенту в комплексе равно 1:2. Молярный коэффициент поглощения равен

$2,3 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 560$  нм. Для маскирования мешающих металлов применяют комплексоны III и KCN. Хейес и Райт [94] определяли уран косвенным методом с помощью 1-(2-пиридилазо)-нафтола-2. Отфильтрованный и промытый (смесью воды с ацетоном) от избытка реагента осадок 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолата урана (VI) разлагают 20%-ной соляной кислотой и измеряют при 440 нм поглощение раствора 1-(2-пиридилазо)нафтола-2, полученного в результате разложения комплекса. Таким способом переходят к одноцветной системе. Кроме того, при этом повышается чувствительность метода (молярный коэффициент погашения  $3,3 \cdot 10^4$ ). В другом методе с родственными реагентами — 4-(2-пиридилазо)резорцином [95–97] — молярный коэффициент погашения составляет  $3,8 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 530$  нм.

6-(2-Тиазолилазо)-3-диметиламинофенол является примером примене-



ния для определения урана производных тиазола [98, 99]. В методике Касюры и Минчевского [99] экстракт урана(VI) в смеси трибутилфосфата с хлороформом (1:4) встряхивают с 0,02%-ным пиридиновым раствором 6-(2-тиазолилазо)-3-диметиламинофенола. При  $\lambda_{\text{макс}} = 570$  нм молярный коэффициент погашения равен  $4,0 \cdot 10^4$ . Отношение урана к реагенту в комплексе составляет 1:1. Для определения урана применяют и другой реагент этого типа — 4-(2-тиазолилазо)-резорцин [99a].

Коркиш и Янауэр [100–102] предложили следующие азокрасители в качестве реагентов для определения урана: солохромовый серый прочный RAS, бриллиантовый черный PVB [100], солохромовый черный 6BN, солохромовый красный прочный [101].

Некоторые авторы определяли относительно большие количества урана экстракционно-фотометрическим методом с применением 8-оксихинолина и хлороформа [5, 103–107]. Оптимальное значение pH для экстракции урана находится в пределах 6–8. Большинство металлов (в том числе Fe, Bi, Al) в присутствии комплексона III остаются в водном растворе. Поглощение окрашенного в желтый цвет экстракта измеряют при  $\lambda \sim 400$  нм. Подобно определениям с 8-оксихинолином, определяют уран с хлор- и бром-8-оксихинолинами [104].

Из трифенилметановых красителей для определения урана применяют алюминон [108], альберон (хромазурол S) [109] и ксиленоловый оранжевый [110].

Из флавоновых соединений в качестве реагентов для определения урана предложены кверцетин [111], морин [112] и 5-окси-7-метоксифлавоон [113].

В фотометрических методах определения урана применяются и другие органические реагенты, в том числе кристаллический фиолетовый [113a], бромпиригалловый красный [114], ализарин S [115], диэтилдитиокарбат аммония [116], нитрозо-R-соль [117], бензогидроксамовая кислота [118], циннамоилфенилгидроксиламин [119], глиоксаль-бис-(2-оксанил) [120], ацетилацетон [121], теноилтрифторацетон [122], аскорбиновая кислота [123, 124], койевая и меконовая кислоты [125].

В косвенном фотометрическом методе с использованием окислительно-восстановительного эффекта Выдра и Пришибил [126] окисляют уран(IV) железом(III) в присутствии 1,10-фенантролина. При этом возникает оранжево-красное окрашивание вследствие образования комплекса  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ ; интенсивность окраски пропорциональна количеству урана(IV).

Благодаря хромоформным свойствам ионов урана возможны также цветные реакции с бесцветными неорганическими реагентами. Выше уже рассмотрен роданидный метод определения урана. Давно известен малочувствитель-



ный перекисный метод [4, 22, 127—129]. В щелочном растворе в присутствии перекиси водорода уран образует желтый перуранат. В слабо кислых растворах (рН 4—5) окраска комплекса урана с  $\text{H}_2\text{O}_2$  значительно слабее. Перекись водорода прибавляют к щелочному раствору карбонатного комплекса урана или подщелачивают едким натром кислый раствор урана, содержащий перекись водорода. Перекисный метод обладает малой чувствительностью, но отличается высокой избирательностью и простотой выполнения. Наиболее интенсивная и устойчивая окраска образуется в растворах с  $\text{pH} \geq 12$ . При  $\text{pH} < 12$  наблюдается ослабление окраски. Для того чтобы устранить уменьшение интенсивности окраски во времени, необходимо избегать присутствия в анализируемом растворе кислых карбонатов и солей аммония. Поглощение измеряют при 370—400 нм. Определению урана мешают хром(VI), молибден(VI) и ванадий(V).

Близким к роданидному методу является азидный метод [130, 131]. В растворе с оптимальным значением рН 5—5,5 образуется желтый комплекс, молярный коэффициент погашения которого при  $\lambda_{\text{макс}} = 420$  нм составляет  $4,45 \cdot 10^3$ .

В нейтральных и слабо кислых растворах ионы уранила образуют с ионами ферроцианида труднорастворимое соединение, окрашенное в коричневый цвет. Коллоидный раствор этого соединения используется для определения урана [15].

Миллиграммовые количества урана можно определять по окраске его нитратного комплекса (при 452 нм) [59], по окраске ионов уранила в растворах хлорной кислоты (при 420 нм) [132] или по окраске соединения, образуемого трисульфатным комплексом уранила с три-*n*-октиламином  $(\text{RNH})_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]$ , после экстракции бензолом ( $\lambda = 490$  нм) [133].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nietzel O. A., De Sesa M. A., Anal. Chem., 29, 756 (1957).
2. Кузнецов Б. И., Блехта В., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 1092 (1961).
3. Dhara S. C., Khopkar S. M., Mikrochim. Acta, 1965, 931.
4. Guest R. J., Zimmerman J. B., Anal. Chem., 27, 931 (1955).
5. Eberle A. R., Lerner M. W., Anal. Chem., 29, 1134 (1957).
6. Francois C. A., Anal. Chem., 30, 50 (1958).
7. Wood D. F., McKenna R. H., Anal. Chim. Acta, 27, 446 (1962).
8. Horton C. A., White J. C., Anal. Chem., 30, 1779 (1958).
9. Maeck W. J., Booman G. L., Elliott M. C., Rein J. E., Anal. Chem., 30, 1902 (1958).
10. Тухомиров В. И., Кузнецова А. А., Баторовская Э. Д., Радиохимия, 6, 173, 182, 187 (1964).
11. Boirie C., Bull. Soc. chim. France, 1958, 1088.
12. Moore F. L., Anal. Chem., 30, 908 (1958); 32, 1075 (1960).
13. Немодрук А. А., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 141 (1963).
14. Krishen A., Freiser M., Anal. Chem., 29, 288 (1957).
15. Rulfs C. L., De A. K., Elving P. J., Anal. Chem., 28, 1139 (1956).
16. Алимарин И. И., Золотов Ю. А., ЖАХ, 12, 176 (1957).
17. Clayton R. F., Hardwick W. H., Moreton-Smith H., Todd R., Analyst, 83, 9, 13 (1958).
18. Smith W. B., Drewry J., Analyst, 86, 178 (1961).
19. Pietsch R., Pichler E., Z. anal. Chem., 190, 319 (1962).
- 19a. Korkisch J., Mikrochim. Acta, 1967, 401.
20. Krawczyk J., Nukleonika, 5, 649 (1960).
21. Holcomb H. P., Yoe J. H., Anal. Chem., 32, 612 (1960).
22. Seim H. J., Morris R. J., Frew D. W., Anal. Chem., 29, 443 (1957).
23. Seim H. J., Morris R. J., Pastorino R. G., Anal. Chem., 31, 957 (1959).
24. Korkisch J., Farag A., Hecht F., Z. anal. Chem., 161, 92 (1958).
25. Boase D. G., Foreman J. K., Talanta, 8, 187 (1961).
26. Nelson F., Michelson D. C., Holloway J. H., J. Chromatogr., 14, 258 (1964).
27. Murthy T. K., Anal. Chim. Acta, 16, 25 (1957).
28. Taketatsu T., Talanta, 10, 1077 (1963).
29. Zaki M. R., Shakir K., Z. anal. Chem., 185, 423 (1962).
30. Korkisch J., Janauer G. E., Talanta, 9, 957 (1962).
31. Korkisch J., Tera F., Z. anal. Chem., 186, 290 (1962); J. Chromatogr., 8, 516 (1962).

32. Urubay S., Korkisch J., Janauer G. E., *Talanta*, **10**, 673 (1963).
33. Urbay S., Janauer G. E., Korkisch J., *Z. anal. Chem.*, **193**, 165 (1963).
34. Korkisch J., Arrhenius G., *Anal. Chem.*, **36**, 850 (1964).
35. Hazan I., Ahluwalia S. S., Korkisch J., *Z. anal. Chem.*, **206**, 324 (1964).
36. Korkisch J., Hazan I., *Talanta*, **11**, 523, 1157 (1964); *Anal. Chem.*, **36**, 2464 (1964).
37. Korkisch J., Urubay S., *Talanta*, **11**, 721 (1964).
38. Hazan I., Korkisch J., Arrhenius G., *Z. anal. Chem.*, **213**, 182 (1965).
39. Korkisch J., Ahluwalia S. S., *Anal. Chem.*, **38**, 497 (1966).
40. Erlennmeyer H., Opplinger W., Stier K., Blumer M., *Helv. Chim. Acta*, **33**, 25 (1950).
41. Wódkiewicz L., *Chem. anal.*, **3**, 789 (1958).
- 41a. Upor E., Nagy G., *Hung. Chim. Acta*, **50**, 5 (1966).
42. Singer E., Mareček J., *Z. anal. Chem.*, **196**, 321 (1963).
43. Тумос В. И., Осико Е. П., *ЖАХ*, **17**, 129 (1962).
44. Кузнецов В. И., Акимов Т. Г., *ЖАХ*, **13**, 79 (1959); *Радиохимия*, **2**, 426 (1960).
45. Weiss H. V., Lai M. G., Gillespie A., *Anal. Chim. Acta*, **25**, 550 (1961).
46. Кузнецов В. И., Горшков В. В., Акимов Т. Г., Никольская И. В., *Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР*, **15**, 296 (1965).
47. Бабко А. К., Данилова В. Н., *ЖАХ*, **18**, 1036 (1963).
48. Gerhold M., Hecht F., *Mikrochemie*, **36/37**, 1100 (1951).
49. Crouthamel C. E., Johnson C. E., *Anal. Chem.*, **24**, 1780 (1952).
50. Tucker H. T., *Analyst*, **82**, 529 (1957).
51. Моисеева Л. М., Туманов Ю. Н., *ЖАХ*, **17**, 595 (1962).
52. Clinch J., Guy M. J., *Analyst*, **82**, 800 (1957).
53. Koppikar K. S., Korgaonkar V. G., Murthy T. K., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 366 (1959).
54. Дебердеева Р. Ю., Немодрук А. А., Палей П. Н., *Радиохимия*, **7**, 271 (1965).
55. Сняжкова С. И., Классова Н. С., *ЖАХ*, **14**, 451 (1959).
56. Yoe J. H., Will F., Black R. A., *Anal. Chem.*, **25**, 1200 (1953).
57. Přibil R., Jelinek M., *Chem. Listy*, **47**, 1326 (1953).
58. Blanquet P., *Anal. Chim. Acta*, **16**, 44 (1957); *Chim. analyt.*, **41**, 247 (1959).
59. Maack W. J., Booman G. L., Rein J. E., *Anal. Chem.*, **31**, 1130 (1959).
60. Moučka V., Stary J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 763 (1961).
61. Shigematsu T., Tabushi M., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **81**, 265 (1960).
62. Schweitzer G. K., Mottern J. L., *Anal. Chim. Acta*, **26**, 120 (1962).
63. Singer E., *Hung. Chim. Acta*, **28**, 279 (1961).
64. Umezaki Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 769 (1963).
65. Matsuyama H., Hara T., Kovama K., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **79**, 958 (1958).
66. Shibata S., Matsumae T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 377 (1958); **32**, 279 (1959).
67. Fritz J. S., Johnson-Richard M., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 164 (1959).
68. Кузнецов В. И., Кукишева Т. Н., *Зав. лаб.*, **26**, 1344 (1960).
69. Моисеева Л. М., Кузнецова Н. М., Лукьянов В. Ф., Сельманова Г. Л., *ЖАХ*, **16**, 585 (1961).
70. Halcomb H. P., Yoe J. H., *Microchem. J.*, **4**, 463 (1960).
71. Лукьянов В. Ф., Моисеева Л. М., Кузнецова Н. М., *ЖАХ*, **16**, 448 (1961).
72. Кузнецов В. И., Никольская И. В., *Зав. лаб.*, **26**, 267 (1960).
73. Саввин С. Б., *АН СССР*, **127**, 1231 (1959).
74. Саввин С. Б., *Talanta*, **8**, 673 (1961).
75. Саввин С. Б., *Зав. лаб.*, **29**, 131 (1963).
76. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В., *ЖАХ*, **15**, 311 (1960).
77. Singer E., Matucha M., *Z. anal. Chem.*, **191**, 248 (1962).
78. Немодрук А. А., Палей П. Н., *ЖАХ*, **18**, 480 (1963).
79. Немодрук А. А., Глухова Л. П., *ЖАХ*, **18**, 93 (1963).
80. Палей П. Н., Немодрук А. А., Давыдов А. В., *Радиохимия*, **3**, 180 (1961).
81. Палей П. Н., Немодрук А. А., Давыдов А. В., *Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР*, **14**, 281 (1963).
82. Немодрук А. А., Глухова Л. П., *ЖАХ*, **21**, 688 (1966).
- 82a. Немодрук А. А., Дебердеева Р. Ю., *Радиохимия*, **8**, 248 (1966).
83. Немодрук А. А., Палей П. Н., Глухова Л. П., *Радиохимия*, **7**, 372 (1965).
84. Кузнецов В. И., Саввин С. Б., *Радиохимия*, **2**, 682 (1960).
85. Кузнецов В. И., Саввин С. Б., *Радиохимия*, **1**, 589 (1959).
86. Foreman J. K., Riley C. J., Smith T. D., *Analyst*, **82**, 89 (1957).
87. Михайлов В. А., *ЖАХ*, **16**, 141 (1961).
88. Немодрук А. А., Новиков Ю. П., Лукин А. М., Калинина И. Д., *ЖАХ*, **16**, 180, 292 (1961).
89. Cheng K. L., *Anal. Chem.*, **30**, 1027 (1958); *Talanta*, **9**, 739 (1962).
90. Gill H. H., Rolf R. F., Armstrong G. W., *Anal. Chem.*, **30**, 1788 (1958).
91. Shibata S., *Anal. Chim. Acta*, **22**, 479 (1960).
92. Золотов Ю. А., Алимарин И. П., Багреев В. В., *Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР*, **15**, 59 (1965).
93. Baltisberger R. J., *Anal. Chem.*, **36**, 2369 (1964).

94. Hayes M. R., Wright J. S., Talanta, **11**, 607 (1964).
95. Pollard F. H., Hanson P., Geary W. J., Anal. Chim. Acta, **20**, 26 (1959).
96. Byces A. H., Hsanos B. M., Вестн. МГУ, **1960**, № 3, 52.
97. Florence T. M., Farrar Y., Anal. Chem., **35**, 1613 (1963).
98. Sørensen E., Acta Chem. Scand., **14**, 965 (1960).
99. Kasiura K., Minczewski J., Nukleonika, **11**, 399 (1966).
- 99a. Sommer L., Ivanov V. M., Talanta, **14**, 171 (1967).
100. Korkisch J., Janauer G. E., Z. anal. Chem., **182**, 26; **183**, 85 (1961).
101. Korkisch J., Janauer G. E., Mikrochim. Acta, **1961**, 537; Anal. Chim. Acta, **25**, 465 (1961).
102. Janauer G. E., Korkisch J., Talanta, **9**, 427 (1962).
103. Silverman L., Moudy L., Hawley D. W., Anal. Chem., **25**, 1369 (1953).
104. Rulfs C. L., De A. K., Lakritz J., Elving P. J., Anal. Chem., **27**, 1802 (1955).
105. Kirby K. W., Crawley R. H., Anal. Chim. Acta, **19**, 363 (1958).
106. Motojima K., Yoshida H., Izawa K., Anal. Chem., **32**, 1083 (1960).
107. Magee R. J., Woodward I., Talanta, **13**, 709 (1966).
108. Mukherji A. K., Dey A. K., Mikrochim. Acta, **1958**, 736.
109. Katsube Y., Uesugi K., Yoe J. H., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 826 (1961).
110. Budešinsky B., Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 226 (1962).
111. Komenda J., Chem. Listy, **47**, 531 (1953).
112. Almasy G., Nagy Z., Straub J., Hung. Chim. Acta, **7**, 317 (1955).
113. Dev B., Jain B. D., Z. anal. Chem., **196**, 178 (1963).
- 113a. Коваленко Н. Н., Щемелева Г. Г., Соколова Л. С., ЖАХ, **22**, 1845 (1967); Зав. лаб., **33**, 287 (1967).
114. Лукьянов В. Ф., Дудерова Е. П., ЖАХ, **16**, 60 (1961).
115. Mukherji A. K., Dey A. K., Z. anal. Chem., **160**, 98 (1958).
116. Haas W., Schwarz T., Mikrochim. Acta, **1963**, 253.
117. Rao M. N., Rao B. S., Z. anal. Chem., **142**, 161 (1954); **159**, 356 (1958).
118. Meloan C. E., Holkeboer P., Brandt W. W., Anal. Chem., **32**, 791 (1960).
119. Жаровский Д. Г., Сухомлин П. И., ЖАХ, **21**, 59 (1966).
120. Wilson A. D., Analyst, **87**, 703 (1962).
121. Ishibashi M., Shigematsu T., Tabushi M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **80**, 1018 (1959).
122. Khopkar S. M., De A. K., Analyst, **85**, 376 (1960).
123. Hadobas B., Medwedewa E., Palft E., Hung. Chim. Acta, **27**, 403 (1961).
124. Ripan R., Eger I., Bojan N., Rev. Roum. Chim., **9**, 829 (1964).
125. Sommer L., Kuřilova-Navratilova L., Sepel T., Coll. Czech. Chem. Comm., **31**, 1288 (1966).
126. Vydra F., Přibitl R., Talanta, **9**, 1009 (1962).
127. Rasin-Streden R., Anal. Chim. Acta, **4**, 94 (1950).
128. Scott T. R., Analyst, **75**, 100 (1950).
129. Boirie C., Platzer R., Hung. Chim. Acta, **33**, 275 (1962).
130. Feinstein H. I., Anal. Chim. Acta, **15**, 288 (1956).
131. Sherif F. G., Awad A. M., Anal. Chim. Acta, **26**, 235 (1962).
132. Silverman L., Moudy L., Anal. Chem., **28**, 45 (1956).
133. Deptula C., Chem. anal., **11**, 589 (1966).

## ФОСФОР

Фосфор (Р, ат. вес 30,97) представляет собой типичный металлоид. Важнейшими являются соединения фосфора(V): фосфаты (производные ортофосфорной кислоты  $H_3PO_4$ ), а также конденсированные формы (пиро-, мета- и полифосфаты). Фосфорная кислота образует прочные комплексные гетерополикислоты с Mo(VI), W(VI), V(V) и некоторыми другими элементами. В фосфатах фосфор имеет положительный заряд, равный 3, в гипофосфитах — положительный заряд, равный 1, в фосфине (фосфористом водороде  $PH_3$ ) — отрицательный заряд, равный 3.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

При растворении пробы фосфор чаще всего переходит в раствор в виде ортофосфата. Большое значение, чем выделение фосфатов, имеют методы отделения других элементов (в микро- и макроколичествах), в соответствии с которыми фосфаты остаются в водном растворе. В качестве примера таких разделений можно указать на отделение Si, As и Ge отгонкой в виде летучих

галогенидных комплексов [1—3] или на отделение бора в виде метилбората [4], выделение тяжелых металлов осаждением в виде сульфидов из кислой среды, поглощение катионов на сильно кислотном катионите (фосфаты остаются в растворе) [5, 6], электролитическое выделение металлов на ртутном катоде [7]. Непосредственно фосфаты выделяют путем экстракции или осаждением.

### Экстракция

Для отделения фосфатов от других элементов, и особенно от кремния, часто применяют метод, основанный на экстракции фосфора в виде гетерополикислоты из слабо кислого раствора ( $\text{pH} \sim 1,4$ ). В качестве экстрагентов применяют высшие спирты, эфиры и сложные эфиры [8—11]. Использование смеси бутанола с хлороформом дает возможность отделять фосфорномолибденовую кислоту от мышьяковолибденовой [12, 13]. Из среды с  $\text{pH} 0,3—1$  изобутилацетат хорошо экстрагирует фосфорномолибденовую кислоту, в то время как кремнемолибденовая кислота остается в водном растворе.

Ланкастер и Иверингем [14] при определении следов фосфора в хлорсилане встряхивали пробу с концентрированной серной кислотой; при этом фосфор переходил в слой кислоты.

### Осаждение

Федоров и Линкова [15] при определении следов фосфора в металлическом хrome прибавляли к щелочному раствору хрома(VI) небольшое количество  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и следы фосфора выделяли в виде фосфата кальция вместе с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в качестве носителя.

Левин и сотр. [3] выделяли следовые количества фосфора соосаждением его с гидроокисью алюминия.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРТОФОСФАТОВ

Для определения ортофосфатов разработано относительно мало фотометрических методов. Микрограммовые количества почти всегда определяют методом фосфорномолибденовой сини с применением экстракции или непосредственно в водном растворе. Большие количества фосфатов рекомендуются определять в виде фосфорнованадиевомлибденовой гетерополикислоты.

### Метод фосфорномолибденовой сини

Ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  в присутствии избытка молибдата в кислой среде образуют фосфорномолибденовую гетерополикислоту, обладающую слабой желтой окраской и интенсивно поглощающую в ультрафиолетовой части спектра. Эту гетерополикислоту используют для определения фосфатов в относительно больших концентрациях [16, 16a]. В ацетонно-водной среде интенсивность желтой окраски фосфорномолибденовой кислоты значительно возрастает [17]. Фосфорномолибденовая кислота в кислой среде образует с основными красителями (кристаллическим фиолетовым, сафранином и др.) соединения, экстрагирующиеся кетонами и высшими спиртами [18]. Соединение, образуемое фосфорномолибденовой кислотой с бриллиантовым зеленым, экстрагируют смесью четыреххлористого углерода с бутанолом [18a].

Восстановлением фосфорномолибденовой кислоты получают фосфорномолибденовую синь, обладающую интенсивной окраской, что является основой высокочувствительного фотометрического метода определения фосфора [9, 19—24]. Восстановление проводят в мягких условиях для того, чтобы исключить восстановление содержащихся в растворе свободных ионов молибдата. Для восстановления применяют гидразин [2, 25], хлорид олова(III)

[3, 19], аскорбиновую кислоту [26], метол (сульфат N-метил-*n*-аминофенола) [27], сульфит натрия [28] и другие восстановители [8, 29, 30]. Для получения фосформолибденовой сини рекомендуется применять сложный реагент, содержащий молибдат аммония (или натрия), сульфат гидразина и серную кислоту в соответствующих концентрациях [25].

Восстановление фосформолибденовой кислоты до фосформолибденовой сини проводят в водных растворах (с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4 \sim 1 \text{ н.}$ ) [1, 3] или в среде органического растворителя (чаще всего бутанола) после экстракции им фосформолибденовой кислоты [26, 31].

Интенсивность окраски фосформолибденовой сини в значительной мере зависит от среды (вода, бутанол или другой кислородсодержащий органический растворитель), от реагента, примененного для восстановления, и от кислотности водной фазы. Молярный коэффициент погашения бутанольных растворов фосформолибденовой сини, полученной при использовании гидразина в качестве восстановителя (в соответствии с приведенной ниже методикой), составляет  $2,5 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,81) при  $\lambda_{\text{макс}} = 780 \text{ нм}$  (кривая поглощения фосформолибденовой сини представлена на рис. 48, стр. 262).

Максимум поглощения растворов фосформолибденовой сини при переходе от водных растворов к органическим несколько сдвигается в сторону более коротких длин волн. Фосформолибденовая синь экстрагируется лучше, чем сама фосформолибденовая кислота, при использовании одних и тех же органических растворителей [31].

Определению фосфора методом фосформолибденовой сини мешают прежде всего мышьяк(V), кремний и германий, также образующие с молибденом гетерополиокислоты, восстанавливающиеся до соответствующих синей. Мышьяк(V) после восстановления сульфидом или тиомочевинной до As(III) не мешает. Ионы легко гидролизующихся элементов (Nb, Ta, Ti, Zr,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ , W, Bi) при осаждении их гидроокисей захватывают фосфаты. При получении фосформолибденовой сини титан и цирконий катализируют восстановление молибдата [26]. В присутствии ванадия(V) образуется фосфорнованадиевомолибденовая кислота. При определении фосфора в присутствии больших количеств ванадия(V) его восстанавливают солью Мора до ванадия(VI), после чего добавляют молибдат, экстрагируют фосформолибденовую кислоту и в экстракте восстанавливают ее до фосформолибденовой сини [32].

Небольшие количества фторидов и оксалатов не мешают.

Шен и Дыров [33] для определения фосфора в кремнии предложили использовать большую скорость образования фосформолибденовой сини по сравнению с кремнемолибденовой.

Методом фосформолибденовой сини можно определять ортофосфаты в присутствии фосфитов и органических соединений фосфора [34, 35], а также в присутствии конденсированных фосфатов [36]. Для перевода конденсированных фосфатов в ортофосфаты их нагревают при температуре кипения в течение 15 мин в среде 5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [37].

Методом фосформолибденовой сини фосфор определяют в сталях [19, 26, 38—41], железе [7], никеле и меди [12], хrome [15], алюминиевых сплавах [42], боксите [43], титановых сплавах [44], кремнии [1, 2] мышьяке [45], германии [1], боре [4], перекиси водорода [46], текстильных изделиях [47], детергентах [48], нефтепродуктах [49], в органических соединениях [50—52], биологических материалах [27, 28, 53, 54], сточных водах [37, 55], воде, питающей паросиловые установки [55], и природных водах [3, 56]. Метод фосформолибденовой сини применяют также для автоматического определения фосфора в сталях [57, 58], воде [59] и растительных материалах [60].

Фосформолибденовую кислоту в восстановленной форме можно экстрагировать ацетофеноном или гексоном в виде ассоциата с сафранином [61, 61a]. При этом достигается очень высокая чувствительность определения

фосфора (молярный коэффициент погашения выше  $1,0 \cdot 10^5$ ). Фосфорномолибденовую синь экстрагируют также смесью хлороформа и изоамилового спирта в присутствии высокомолекулярных аминов — ди-*n*-октиламина или три-*n*-октиламина [62, 63].

### Реагенты и растворы

1. Молибдатный реагент. а) Растворяют 1,0 г молибдата аммония в 400 мл 4 н.  $H_2SO_4$ . б) Отдельно растворяют 0,10 г гидразинсульфата в 100 мл воды. Непосредственно перед применением смешивают 10 мл раствора а с 10 мл раствора б и разбавляют водой до 100 мл. Растворы а и б не следует хранить дольше 3—4 дней.

2. Стандартный раствор фосфора(V), 1 мг/мл Р. Растворяют в воде 4,3900 г  $KH_2PO_4$ , высушенного при  $110^\circ$ , прибавляют 1 мл хлороформа (предупреждает образование плесени) и разбавляют водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением исходного раствора водой.

3. Бутиловый или изобутиловый спирт.

4. Молибдат аммония, 10%-ный раствор с рН  $7,4 \pm 0,2$  (устанавливают с помощью раствора аммиака).

5. Изоамиловый спирт.

### Методика определения

**Выделение фосфора экстракцией.** Анализируемый раствор после отделения As (например, экстракцией в виде  $AsCl_3$ ) выпаривают досуха, остаток растворяют в 20 мл воды, прибавляют 2 мл раствора молибдата аммония и устанавливают рН  $1,4 \pm 0,1$  с помощью 1 н.  $H_2SO_4$ . Через 5 мин переносят раствор в делительную воронку и экстрагируют фосфорномолибденовую гетерополикислоту двумя порциями (по 10 мл) бутилового спирта. Экстракт промывают 1 н. серной кислотой.

**Определение фосфора.** Полученный экстракт (либо часть его) или анализируемый водный раствор, свободный от As, Ge и Si и содержащий не более 70 мкг Р, выпаривают в стакане с азотной кислотой досуха. К остатку прибавляют 25 мл молибдатного реагента, перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. По охлаждении раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют образовавшуюся фосфорномолибденовую синь двумя порциями бутилового спирта. Экстракт разбавляют до метки бутиловым спиртом в мерной колбе на 50 мл (или меньшей емкости) и измеряют оптическую плотность при 780 нм (пурпурно-красный светофильтр); в качестве раствора сравнения используют растворитель.

**Примечания:** 1. Можно измерять оптическую плотность фосфорномолибденовой сини и в водном растворе. В этом случае водный раствор разбавляют в мерной колбе молибдатным реагентом.

2. После экстракции фосфорномолибденовой кислоты бутиловым спиртом ее можно реэкстрагировать разбавленным раствором аммиака (1 : 50), выпарить реэкстракт после подкисления азотной кислотой и восстановить фосфорномолибденовую кислоту до сини, как указано выше.

### Метод фосфорнованадиевомолибденовой гетерополикислоты

Если к кислому раствору, содержащему ионы ортофосфата и ванадия, прибавить молибдат, то образуется фосфорнованадиевомолибденовая гетерополикислота (с отношением Р : V : Мо = 1 : 1 : 11), обладающая желто-оранжевой окраской [64—69].

Максимум поглощения этой кислоты находится в ультрафиолетовой области при 315 нм. Молярный коэффициент погашения при этой длине волны равен  $2,0 \cdot 10^4$ . При 400 нм молярный коэффициент погашения составляет  $\sim 2,5 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,08). В методе фосфорнованадиево-молибденовой гетерополиокислоты измеряют поглощение либо при 315 нм (высокая чувствительность, примерно такая же, как и в методе фосфорно-молибденовой сини) [66, 67], либо в видимой области спектра при 400—470 нм (значительно меньшая чувствительность).

Цветная реакция зависит от кислотности раствора и концентрации используемых реагентов. Оптимальная кислотность фотометрируемого раствора 0,5—1,0 н. по  $\text{HNO}_3$  (или по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ). Если кислотность раствора мала, то желтое окрашивание появляется и в отсутствие ионов ортофосфата; при слишком высокой кислотности фосфорнованадиево-молибденовая гетерополиокислота образуется слишком медленно. Образующаяся окраска устойчива. Концентрация ванадия в конечном растворе должна быть  $\sim 0,002 \text{ M}$ , молибдата  $\sim 0,01 \text{ M}$ . В оптимальных условиях реагенты сами дают слабое окрашивание и поэтому необходимо измерять поглощение растворов относительно раствора холостого опыта.

В среде 0,8 н.  $\text{HNO}_3$  кремниевая кислота при отношении  $\text{P} : \text{Si} = 1:1$  не мешает определению фосфора рассматриваемым методом. В очень кислой среде влияние кремния еще менее значительно [68]. При больших концентрациях кремниевой кислоты ее можно перевести в неактивную форму выпариванием анализируемого раствора с хлорной кислотой.

Пирофосфаты не мешают определению. Арсенаты дают окраску в 100 раз более слабую, чем фосфаты [69a].

Железо(III) в больших количествах мешает; его можно маскировать фторидами, избыток которых связывают борной кислотой. Определению фосфора мешает хром(VI), а также  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{U(VI)}$ , обладающие собственной окраской. Фосфорнованадиево-молибденовую кислоту можно отделить от многих окрашенных ионов экстракцией ее органическими кислородсодержащими растворителями.

Анализируемый раствор не должен содержать восстановителей. Методом фосфорнованадиево-молибденовой гетерополиокислоты фосфор определяют в чугунах и сталях [70—72], сплавах меди [70, 72—74], искусственных удобрениях [75, 76], силикатных минералах [69a], хлорсиланах [14], во взрывчатых веществах [77], в фосфатных минералах [6], органических соединениях [51, 66, 78], растительных [79] и других биологических материалах [80], воздухе [81] и воде [82]. Рассматриваемым методом определяют также следы фосфорной кислоты в фосфорноватой кислоте [82a].

Джи и Дейц [83] определяли большие количества фосфатов методом дифференциальной спектрофотометрии.

### Реагенты и растворы

1. Метаванадат аммония, 0,25%-ный раствор. Растворяют 1,25 г  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в 250 мл горячей воды. По охлаждении к раствору добавляют 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$ . Раствор оставляют до следующего дня, фильтруют (в случае необходимости), разбавляют водой до 500 мл и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

2. Молибдат аммония, 5%-ный раствор. Растворяют 2,5 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 250 мл воды (с температурой  $\sim 50^\circ$ ) и оставляют до следующего дня. Раствор фильтруют (если это необходимо), разбавляют водой до 500 мл и хранят в полиэтиленовом сосуде.

3. Стандартный раствор фосфора(V), 1 мг/мл P. О способе приготовления см. стр. 429.

### Методика определения

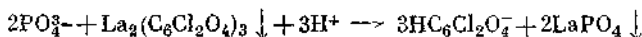
К слегка подкисленному раствору, содержащему до 0,70 мг Р, последовательно добавляют 5 мл азотной кислоты (1:1), 5 мл раствора ванадата и 5 мл раствора молибдата. После прибавления каждого реагента раствор перемешивают и в мерной колбе емкостью 50 мл разбавляют водой до метки. Через 30 мин измеряют поглощение раствора при 400 нм (фиолетовый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

### Другие методы определения фосфатов

Увеличение чувствительности в несколько раз ( $\varepsilon \sim 1,5 \cdot 10^5$ ) по сравнению с методом фосфорномолибденовой сини достигается в косвенном методе определения фосфора [84, 85], состоящем в следующем. Из 0,4 н. HCl экстрагируют бутанолом фосфорномолибденовую кислоту. Экстракт отмывают от примеси молибденовой кислоты 0,4 н. соляной кислотой. Затем фосфорномолибденовую кислоту реэкстрагируют 0,1 н. раствором NaOH и в реэкстракте определяют молибден роданидным методом (см. стр. 255). В другом методе, основанном на том же принципе, фосфорномолибденовую кислоту экстрагируют смесью хлороформа с бутанолом и определяют молибден с помощью 2-амино-4-хлорбензолтиола ( $\varepsilon = 9,7 \cdot 10^4$ ) [86].

Фосфорножелезо(III)молибденовая гетерополикислота (1:1:12) также предложена для фотометрического определения фосфатов [87].

Косвенный метод с применением хлоранилата лантана [88, 89] принадлежит к менее чувствительным методам. Фосфат-ионы вытесняют из введенного в реакционную смесь хлоранилата лантана окрашенный хлоранилат-ион:



Избыток  $\text{La}_2(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)_3$  вместе с осадком  $\text{LaPO}_4$  отфильтровывают и измеряют (при 520—555 нм) оптическую плотность фильтрата, содержащего эквивалентное количество  $\text{HC}_6\text{Cl}_2\text{O}_4^-$ .

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА

Следы фосфористого водорода в воздухе определяют, пропуская известный объем воздуха через фильтровальную бумагу, пропитанную нитратом серебра. Количество  $\text{PH}_3$  находят по интенсивности окраски образовавшегося пятна, сравнивая его со стандартами (как при определении мышьяка методом Гутцайта).

Для определения гипофосфитов [91, 92] в присутствии фосфитов и фосфатов используют окраску, образуемую гипофосфитами с молибдатом аммония в присутствии серной кислоты.

Различные конденсированные фосфаты разделяют на анионитах [93—96]. После разделения их переводят в ортофосфаты и определяют рассмотренными выше методами.

Для фотометрического определения полиметафосфатов и пирофосфатов используют их влияние на цветную реакцию железа с роданидами [97—99] и с 1,10-фенантролином [100]. Влияние ортофосфатов на указанные реакции значительно слабее.

Хоффман и Сарач [101] применяли соли хлораниловой кислоты с различными металлами для определения полиметафосфатов и пирофосфатов в присутствии ортофосфатов. Йоза и Охаси [102, 103] определяли различные кислородсодержащие кислоты фосфора (V, IV, III) с помощью молибдатного реагента, содержащего, кроме Mo(VI), также Mo(V) [104].

Поллард и сотр. [105] разделяли гипофосфиты, фосфиты и фосфаты на колонке с анионитом.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., 25, 1588 (1953).
2. Pohl F. A., Bonsels W., Mikrochim. Acta, 1962, 97.
3. Levine H., Rowe J. J., Grimaldi F. S., Anal. Chem., 27, 258 (1955).
4. Marczenko Z., Chem. anal., 9, 1093 (1964).
5. Fischer W., Paul R., Abendroth H. J., Anal. Chim. Acta, 13, 38 (1955).
6. Schafer H. N., Anal. Chem., 35, 53 (1963).
7. Gates O. R., Anal. Chem., 26, 730 (1954).
8. Ging N. S., Anal. Chem., 28, 1330 (1956).
9. Ruf E., Z. anal. Chem., 151, 169 (1956); 161, 1 (1958).
- 9a. Umland F., Wunsch G., Z. anal. Chem., 225, 362 (1967).
10. Andersson L. H., Acta Chem. Scand., 13, 1743 (1959).
11. Paul J., Anal. Chim. Acta, 23, 178 (1960); Mikrochim. Acta, 1965, 830, 836.
12. Филиппова Н. А., Кузнецова Л. И., Зав. лаб., 16, 536 (1950).
13. Ross H. H., Hahn R. B., Talanta, 7, 276 (1961).
14. Lancaster W. A., Everingham M. R., Anal. Chem., 36, 246 (1964).
15. Федоров А. А., Луикова Ф. В., Зав. лаб., 26, 535 (1960).
16. Wadelin C., Mellon M. G., Anal. Chem., 26, 1668 (1953).
- 16a. Chalmers R. A., Sinclair A. G., Anal. Chim. Acta, 34, 412 (1966).
17. Bernhart D. N., Wreath A. R., Anal. Chem., 27, 440 (1955).
18. Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф., Кулик В. И., ЖАХ, 21, 196 (1966).
- 18a. Чалая Э. И., Якулова М. Н., Зав. лаб., 32, 792 (1966).
19. Lueck Ch. H., Boltz D. P., Anal. Chem., 28, 1168 (1956).
20. Бабко А. К., Есютушенко Л. М., Зав. лаб., 23, 423 (1957).
21. Sims R. P., Analyst, 86, 584 (1961).
22. Namiki H., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 484 (1964).
23. Uhlir Z., Chem. Zvesti, 18, 763 (1964).
24. Duval L., Chim. analyt., 48, 290 (1966).
25. Hahn F. L., Luckhaus R., Z. anal. Chem., 149, 172 (1956).
26. Jean M., Anal. Chim. Acta, 14, 172 (1956).
27. Pitz W., Mikrochim. Acta, 1965, 34.
28. Shin Y. A., Anal. Chem., 34, 1164 (1962).
29. Резник Б. Е., Ганзбург Г. М., Цыганок Л. П., Укр. хим. ж., 30, 1099 (1964).
30. Виноградова Н. Б., Дубовская Л. В., Жуковский Ю. Г., ЖАХ, 19, 997 (1964).
31. Клитина В. И., Судаков Ф. П., Алимарин И. П., ЖАХ, 20, 1145 (1965).
32. Горюшина В. Г., Бирюкова-Гайлис Е. Я., Зав. лаб., 24, 402 (1958).
33. Shen C. Y., Dyroff D. R., Anal. Chem., 34, 1367 (1962).
34. May R., Anal. Chem., 31, 308 (1959).
35. Golterman H. L., Würtz I. M., Anal. Chim. Acta, 25, 295 (1961).
36. Tewari K. K., Krishnan P. S., Anal. Chim. Acta, 22, 111 (1960).
37. Analytical Methods Committee of Trade Effluents, Analyst, 83, 50 (1958).
38. Bohnstedt U., Budenz R., Z. anal. Chem., 159, 12 (1957).
39. Gregorczyk S., Hutnik, 29, 369 (1962).
40. Lounamaa N., Fugmann W., Z. anal. Chem., 199, 352 (1964).
41. Theakston H. M., Bandi W. R., Anal. Chem., 38, 1764 (1966).
42. Davey M. L., Metallurgia, 65, 151 (1962).
43. Erdey L., Fleps V., Hung. Chim. Acta, 11, 195 (1957).
44. Codell M., Mikula J. J., Anal. Chem., 25, 1444 (1953).
45. Горюшина В. Г., Есенина Н. В., ЖАХ, 21, 239 (1966).
46. Kemula W., Wolfram W., Chem. anal., 3, 897 (1958).
47. McAloren J. T., Reynolds G. F., Talanta, 10, 145 (1963).
48. Lundgren D. P., Anal. Chem., 32, 824 (1960).
49. Gedansky S. J., Bowen J. E., Milner O. I., Anal. Chem., 32, 1447 (1960).
50. Kirsten W. J., Carlsson M. E., Microchem. J., 4, 3 (1960).
51. Debal E., Chim. analyt., 45, 66 (1963).
52. Tölg G., Z. anal. Chem., 194, 20 (1963).
53. Chen P. S., Toribara T. Y., Warner H., Anal. Chem., 28, 1756 (1956).
54. Bauminger B. B., Walters G., Analyst, 91, 205 (1966).
55. Fogg D. N., Wilkinson N. T., Analyst, 83, 406 (1958).
56. Murphy J., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 27, 31 (1962).
57. Scholes P. H., Thulbourne C., Analyst, 89, 466 (1964).
58. Scholes P. H., Z. anal. Chem., 222, 162 (1966).
59. Henriksen A., Analyst, 90, 29 (1965).
60. Varley J. A., Analyst, 91, 119 (1966).
61. Ducret L., Drouillas M., Anal. Chim. Acta, 21, 86 (1959).
- 61a. Судаков Ф. П., Клитина В. И., Даньцова Т. Я., ЖАХ, 21, 1333 (1966).
62. Клитина В. И., Судаков Ф. П., Алимарин И. П., ЖАХ, 21, 338 (1966).
63. Судаков Ф. П., Клитина В. И., Маслова Н. Т., ЖАХ, 21, 1089 (1966); Вестн. МГУ, 1966, № 1, 98.

64. Kitson R. E., Mellon M. G., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 379 (1944).
65. Максимоса H. B., Козловский M. T., ЖАХ, 2, 353 (1947).
66. Salvage T., Dixon J. P., Analyst, 90, 24 (1965).
67. Michelson O. B., Anal. Chem., 29, 60 (1957).
68. Lew R. B., Jakob F., Talanta, 10, 323 (1963).
69. Quinlan K. P., De Sesa M. A., Anal. Chem., 27, 1626 (1955).
- 69a. Baadsgaard H., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 11, 183 (1954).
70. Baghurst H. C., Norman V. J., Anal. Chem., 27, 1070 (1955); 29, 778 (1957).
71. Lindley G., Anal. Chim. Acta, 25, 334 (1961).
72. Etwell W. T., Wilson H. N., Analyst, 81, 136 (1956).
73. Lutwak H. K., Analyst, 78, 661 (1953).
74. Bilinska U., Terpilowski J., Chem. anal., 5, 17 (1960).
75. Kowalski W., Swananfeld M., Przem. Chem., 34, 698 (1955).
76. Schüller H., Russ H., Z. anal. Chem., 186, 410 (1962).
77. Rogers R. N., Anal. Chem., 32, 1050 (1960).
78. Christopher A. J., Fennell T. R., Webb J. R., Talanta, 11, 1323 (1964).
79. Koter M., Panak H., Chem. anal., 5, 317 (1960).
80. Pulss G., Z. anal. Chem., 176, 412 (1960).
81. Talvitie N. A., Perez E., Illustre D. P., Anal. Chem., 34, 866 (1962).
82. Abbott D. C., Emaden G. E., Harris J. R., Analyst, 88, 814 (1963).
- 82a. Demarcq M. C., Portas M., Chim. analyt., 48, 654 (1966).
83. Gee A., Deitz V. R., Anal. Chem., 25, 1320 (1953).
84. Sugawara K., Kanamori S., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 258 (1961).
85. Umland F., Wünsch G., Z. anal. Chem., 213, 186 (1965).
86. Djurkin V., Kirkbright G. F., West T. S., Analyst, 91, 89 (1966).
87. Дорохова E. H., Шахова З. Ф., Сазанова Л. А., ЖАХ, 21, 884 (1966).
88. Hayashi K., Danzuka T., Ueno K., Talanta, 4, 244 (1960).
89. Wynne E. A., Burdick R. D., Fine L. H., Microchem. J., 5, 185 (1961).
90. Nelson J. P., Milun A. J., Anal. Chem., 29, 1665 (1957).
91. Scanzillo A. P., Anal. Chem., 26, 411 (1954).
92. Anton A., Anal. Chem., 37, 1422 (1965).
93. Lindenbaum S., Peters T. V., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 11, 530 (1954).
94. Peters T. V., Rieman W., Anal. Chim. Acta, 14, 131 (1956).
95. Ohashi S., Takada S., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1516 (1961).
96. Wernet J., Ebert J., Adrian R., Z. anal. Chem., 212, 155 (1965).
97. Thoenes H. W., Kosfeld G., Z. anal. Chem., 140, 9 (1953).
98. Maurice J., Bull. Soc. chim. France, 1959, 819.
99. Kolloff R. H., Ward H. K., Ziemba V. F., Anal. Chem., 32, 1687 (1954).
100. Chess W. B., Bernhart D. N., Anal. Chem., 30, 111 (1958).
101. Hoffman E., Saracz A., Z. anal. Chem., 190, 326 (1962).
102. Ohashi S., Yoza N., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 707 (1963).
103. Yoza N., Ohashi S., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 33, 37 (1964).
104. Lucena-Conde F., Prat. L., Anal. Chim. Acta, 16, 473 (1957).
105. Pollard F. H., Rogers D. E., Rothwell M. T., Nickless G., J. Chromatogr., 9, 227 (1962).

## ФТОР

Фтор (F, ат. вес 19,00), газ  $F_2$  — наиболее сильный из известных окислителей. При взаимодействии с водой восстанавливается до фтористого водорода HF. Ионы фтора образуют с рядом металлов (например, с Ba, Mg, Ce, Th) труднорастворимые фториды. Из фторидных комплексов наиболее известны комплексы с Si, B, Al, Fe(III), Ti, Zr, Ta, Be.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ФТОРИДОВ

### Отгонка

Широко применяемый метод отделения фтора (фторидного) из неорганических соединений и из остатка после сжигания органических образцов основывается на отгонке фтора из раствора, сильно подкисленного нелетучей минеральной кислотой. В течение многих лет считалось, что фтор отгоняется в виде кремнефтористоводородной кислоты или четырехфтористого кремния. Однако это оказалось неверным. Физико-химический анализ систе-

мы [1] и исследование получаемого дистиллята [2] показали, что в приемник собирается фтористоводородная кислота.

Органические вещества перед отгонкой  $\text{HF}$  озолотят в щелочной среде, обычно в присутствии  $\text{CaO}$ . Органические соединения, в которых имеется ковалентная связь с фтором, нельзя озолотить непосредственно; для их разложения разработаны специальные методы, например окисление в бомбе при высокой температуре [3, 4].

Во многих исследованиях [5—9] фтор отгоняли с водяным паром, который подается через трубку, доходящую до дна дистилляционной колбы, из специального генератора. Однако эта процедура необязательна. Большие и микрограммовые количества фтора можно отгонять количественно и без подачи водяного пара. Во время перегонки необходимо следить за температурой перегоняемой жидкости, поэтому колба должна быть снабжена термометром, доходящим до ее дна.

Емкость перегонной колбы зависит от объема исследуемого раствора. Для определения микрограммовых количеств фтора удобны колбочки емкостью 50 или 100 мл. Объем анализируемого раствора перед внесением его в перегонную колбу можно уменьшить путем выпаривания в платиновой чашечке после слабого подщелачивания. Чем меньше объем раствора в перегонной колбе, тем меньше будет объем дистиллята, а это имеет существенное значение при фотометрическом определении следовых количеств фторидов.

При отгонке применяют главным образом хлорную или серную кислоту. Рекомендуется хлорная кислота, которая не образует труднорастворимых солей и не обладает комплексообразующими свойствами в отношении ионов металлов, используемых для фотометрического определения фторидов. Хлорную кислоту нельзя применять в присутствии органических веществ из-за опасности взрыва. Во время отгонки фтористого водорода из сернокислой среды небольшие количества кислоты, которые могут быть увлечены парами и попасть в дистиллят, мешают определению фторидов, образующих комплексы с цирконием или торием.

Температура раствора в колбе к концу отгонки достигает  $140\text{--}150^\circ$  при работе с хлорной кислотой и  $150\text{--}160^\circ$  при использовании серной кислоты. Конечная температура зависит от конструкции прибора для перегонки, особенно от расстояния между уровнем жидкости и боковой трубкой для отвода паров. Значительно реже проводят отгонку из фосфорнокислого раствора [10, 11].

Прежде чем отгонять фтор из кремнийсодержащих минералов, трудно растворимых в кислотах, их сплавляют с содой или едким натром [7]. Большие количества кремнезема, выделившиеся в виде геля в колбе, затрудняют перегонку. В этом случае для количественного выделения  $\text{HF}$  рекомендуют проводить перегонку при более высокой температуре. После сплавления кремнийсодержащего образца с содой и окисью цинка при выщелачивании плава водой кремнезем остается в осадке. Для отгонки фтора берут фильтрат, не содержащий кремнезема [12].

В присутствии металлов, образующих прочные комплексы с фторидами, например циркония, перегонку проводят из фосфорнокислого раствора.

Для предотвращения отгонки хлоридов в перегонную колбу добавляют соответствующее количество сульфата или нитрата серебра.

### Микродиффузия и пиролиз

Микроследовые количества фтористого водорода отделяют методом микродиффузии [13—16]. Сосуд с образцом помещают в закрытый сосуд из полиэтилена или полипропилена. При продолжительном (например, в те-

чение 20 час) действием концентрированной хлорной кислоты фтористый водород улетучивается и улавливается или разбавленным раствором едкого натра, или фильтровальной бумагой, пропитанной раствором едкого натра [13], или магниевой солью янтарной кислоты [16].

При пропускании перегретого водяного пара и кислорода через нагретую до температуры  $\sim 1000^\circ$  кварцевую, платиновую или никелевую трубку, содержащую исследуемый образец, происходит пиролитическое разложение содержащихся в образце фторидов металлов и выделяется фтористый водород, который после охлаждения газов поглощается водой. Этот метод [17—20] используют в случае материалов, содержащих прочные соединения фтора, из которых трудно выделить фтористый водород путем отгонки.

### Ионный обмен и другие методы отделения фторидов

После сорбирования на колонке с анионитом фосфатов, сульфатов и фторидов легче всего элюируются фториды. Для этой цели применяют раствор хлорида аммония [21], ацетата натрия [22] или разбавленный (0,25 н.) раствор едкого натра [23, 24].

При смывании фторидов с анионитов концентрированной соляной кислотой хлоридные анионные комплексы многовалентных металлов остаются на колонке [25]. Анионит дауэкс-2 использовали для выделения фторидов из питьевой воды, содержащей около 1 мг/л F [26].

Курсье и Солнье [27] отделяли на ионитах фториды от алюминия. После сорбирования на анионите амберлит IRA-400 алюминия в виде  $\text{AlO}_2^-$  и фторидов  $\text{F}^-$  сначала вымывается алюминий 0,2 н. раствором  $\text{NaOH}$ , а затем фториды 1 н. раствором едкого натра. При пропускании раствора фторидов в 0,1 н.  $\text{HCl}$  через катионит алюминий задерживается на колонке в виде  $\text{Al}^{3+}$ , а  $\text{HF}$  переходит в элюат. Часть фторидов удерживается на колонке в виде катионного фторидного комплекса алюминия.

Методом осаждения, применяя взвесь  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , выделяют фториды из природных вод [28].

Ионы фтора можно экстрагировать из водного раствора четыреххлористым углеродом в виде ассоциата с ионом тетрафенилсурьмы [29]. При этом сульфаты не экстрагируются, а хлориды следует осаждать в виде  $\text{AgCl}$ .

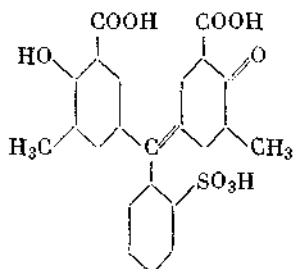
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИДОВ

Почти все фотометрические методы определения фторидов являются косвенными. Ионы фторидов образуют прочные комплексы с некоторыми поливалентными металлами, например с Zr, Th, Fe(III), Al, Ti и др. В реакциях с окрашенными комплексами этих металлов ионы фторида вызывают изменение окраски или обесцвечивание, на чем и основывается определение фторидов. Пример метода с изменением окраски — описанный ниже чувствительный метод с применением эриохромцианината циркония. В малочувствительном методе с применением сульфосалицилата железа(III) ионы фтора соединяются с железом(III) в бесцветный комплекс и при этом высвобождается бесцветная сульфосалициловая кислота. Большое значение имеют другие, прямые методы, основанные на образовании фторидами окрашенного тройного комплекса с ализаринокомплексом и церием(III).

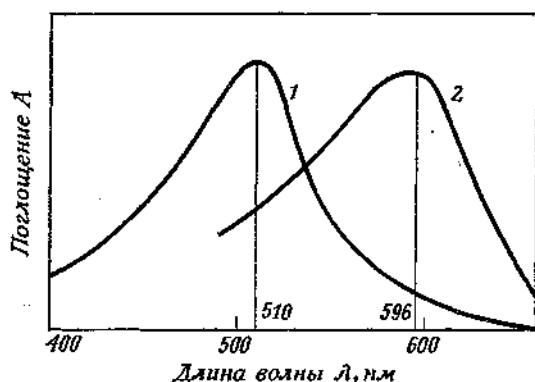
Обзор фотоколориметрических методов определения фторидов дан в статьях Валаха [30] и Хеннарта [31].

### Метод с применением эриохромцианината циркония

Эриохромцианин R (для краткости обозначаемый ER) — трифенилметановый краситель (см. стр. 49)



реагирует с ионами циркония (в разбавленной соляной кислоте), образуя окрашенные в красный цвет комплексы с соотношением реагентов 1:1 и 1:2.



Р и с. 69. Кривые поглощения растворов (рН 1).  
1 — эриохромцианин R; 2 — комплекс с цирконием.

Комплекс 1:1, образованию которого способствует недостаток эриохромцианина R и сильно кислая среда (рН 0—1), имеет максимум поглощения при 515 нм. Комплекс 1:2, образующийся при избытке эриохромцианина и более низкой кислотности среды (рН 1—2), имеет максимум поглощения при 545 нм. Максимум поглощения эриохромцианина R в разбавленном солянокислом растворе находится при 475 нм. На рис. 69 показаны кривые поглощения реагента и комплекса в растворе при рН 1.

Присутствие фторидов в растворе комплекса циркония с эриохромцианином вызывает частичное разложение комплекса и изменение окраски в результате образования прочного бесцветного фторидного комплекса циркония, что и является основой чувствительного фотометрического метода определения фторидов [2, 32—36].

Воспроизводимость результатов определения фторидов зависит от точного соблюдения установленных условий проведения определения. Известная способность циркония к гидролизу и полимеризации обуславливает существование его в растворе в различных формах.

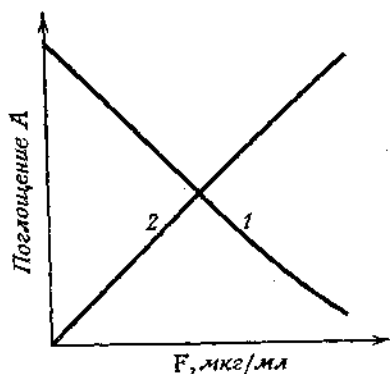
Для того чтобы избежать влияния посторонних ионов на цветную реакцию фторидов с цирконий-эриохромцианиновым реагентом, предлагают предварительно отделять фториды путем отгонки. Определению фторидов мешают сульфаты, образующие комплексы с цирконием, и ионы металлов, дающие прочные фторидные комплексы.

Оптимальное молярное соотношение компонентов в цирконий-эриохромцианиновом реагенте составляет 1:4.

Мегреджан [32] проводил определение фторидов в довольно кислом растворе ( $\sim 0,8$  н.  $\text{HCl}$ ). Валах [34] предлагает работать с менее кислым раствором ( $\sim 0,2$  н.  $\text{HCl}$ , pH около 0,7). Наиболее высокой чувствительности реакции с фторидами достигают в растворе с pH 1 ( $\pm 0,1$ ).

Средний молярный коэффициент поглощения, рассчитанный на основании эффекта, вызванного определенным количеством фторидов ( $\text{F}^-$ ), в условиях, описанных ниже в методике определения, составляет  $2,7 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 1,3) при 540 нм. При такой длине волны наблюдается наибольшее различие в поглощении растворов комплекса циркония с эриохромцианином R до реакции с фторидами в растворе с pH 1 и после осуществления реакции. Кривые поглощения этих растворов снимались при помощи спектрофотометра, а не на фотоколориметре с фильтром.

Рис. 70. Калибровочные кривые для косвенного метода определения фторидов с применением окрашенной системы цирконий-эриохромцианин R (ER). 1 — раствор ER в качестве раствора сравнения; 2 — раствор комплекса  $\text{Zr} \rightarrow \text{ER}$  в качестве раствора сравнения (перестановка кювет при измерении поглощения).



Вообще для измерения поглощения частично обесцвеченных фторидами комплекса циркония с эриохромцианином рекомендуют [32] использовать в качестве раствора сравнения раствор эриохромцианина R. Максимальная величина поглощения наблюдается при отсутствии фторидов; она снижается по мере увеличения количества фторидов, а калибровочная кривая 1 имеет вид, показанный на рис. 70. Более удобно измерение поглощения [2], при котором в качестве раствора сравнения применяют раствор реагента (комплекс циркония с эриохромцианином). Тогда нулевому поглощению соответствует нулевое содержание фторидов. С увеличением количества фторидов возрастает разница в поглощении между раствором сравнения и исследуемым раствором, частично обесцвеченным фторидами. В результате получается калибровочная кривая 2 (см. рис. 70) такого же вида, как и в фотометрических методах. При таком способе измерения кювету с анализируемым раствором устанавливают в спектрофотометре в том месте, которое обычно занимает раствор сравнения.

При помощи рассматриваемого метода фториды определяют в органических соединениях [37, 38], воде [34, 39], растительном материале [39], крови [5], рудах [25], воздухе [40, 41].

#### Реагенты и растворы

1. Эриохромцианин R, 0,004 M раствор. Растворяют 0,5364 г реагента в воде с добавлением 2,5 мл 1 н. соляной кислоты и раствор разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 250 мл.

2а. Раствор циркония, 0,005 M в 4 н. соляной кислоте (0,4561 г циркония в 1 л раствора). Раствор соответствующей навески хлорида или нитрата циркония в 25 мл соляной кислоты (1:1) выпаривают до появления кристаллов соли и разбавляют 4 н. соляной кислотой до 1 л. Содержание циркония в растворе определяют весовым методом в виде  $\text{ZrO}_2$  и после этого разбавляют раствор 4 н. соляной кислотой так, чтобы концентрация циркония в растворе была точно 0,005 M.

26. Раствор циркония, 0,001 М в 2 н. соляной кислоте. 50 мл 0,005 М раствора циркония в 4 н. соляной кислоте разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 250 мл точно 1,5 н. соляной кислотой.

3. Реагент цирконий — эриохромцианин (соотношение компонентов  $Zr : ER = 1:4$ ), свежеприготовленный. К 25 мл раствора эриохромцианина R в химическом стакане добавляют при перемешивании 25 мл 0,001 М раствора циркония.

4. Стандартный раствор фторидов, содержащий 1 мг/мл  $F^-$ . Растворяют в воде 2,2100 г фторида натрия, прокаленного при температуре  $400^\circ$ , и раствор разбавляют водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

### Методика определения

Подготовка к определению фтора. В перегонную колбу емкостью 50—100 мл наливают 15—25 мл конц.  $HClO_4$ , добавляют 25 мл воды, перемешивают раствор, вносят кипятыльники, соединяют колбу с прямым холодильником и отгоняют примерно 25 мл дистиллята. Нагревание прекращают, когда температура раствора в колбе повысится до  $\sim 150^\circ$ . Конечный холодильник во время перегонки должен быть погружен в цилиндр, служащий приемником, в котором налито 5 мл воды, слегка подщелоченной аммиаком (по фенолфталеину). Если во время перегонки раствор в приемнике обесцвечивается, то надо добавить еще немного аммиака до восстановления окраски фенолфталеина. В мерную колбу емкостью 50 мл вносят точно 5 мл цирконий-эриохромцианинового реагента. Взбалтывая содержимое колбы, к реагенту приливают дистиллят, нейтрализованный разбавленной соляной кислотой до обесцвечивания фенолфталеина. Раствор разбавляют водой до метки и перемешивают. Если в системе не было фторидов, поглощение полученного раствора не должно отличаться от поглощения 5 мл взятого реагента, разбавленного водой в мерной колбе до объема 50 мл. При измерении поглощения одного раствора по отношению к другому при 540 нм должен получиться нуль.

Отгонка и определение фтора. После подготовки образца, как указано выше, в перегонную колбу с хлорной кислотой наливают анализируемый раствор (около 25 мл), содержащий не более 25 мг F. Отгоняют около 25 мл раствора в приемник с 5 мл воды, слегка подщелоченной аммиаком (как описано выше). Если во время отгонки раствор в приемнике обесцветится, то следует добавить к нему еще немного аммиака. В мерную колбу емкостью 50 мл вносят 5 мл цирконий-эриохромцианинового реагента, добавляют при перемешивании нейтрализованный дистиллят, разбавляют раствор водой до метки и перемешивают. Измеряют поглощение полученного раствора при 540 нм, используя раствор реагента в качестве раствора сравнения (5 мл реагента разбавляют водой в мерной колбе емкостью 50 мл). Кювету с исследуемым раствором помещают в спектрофотометр в месте, предназначенном обычно для кюветы с раствором сравнения.

Примечания: 1. В описанном способе измерения поглощения получают калибровочную кривую, как и в прямых фотометрических методах, где нуль поглощения соответствует нулевому содержанию определяемого компонента.

2. Для получения калибровочной кривой вливают стандартный раствор фторидов в раствор реагента (5 мл) в мерной колбе емкостью 50 мл, разбавляют раствор водой до метки и измеряют поглощение, как указано выше.

83. Szabo Z. G., Beck M. T., Hung. Chim. Acta, 4, 211, 223 (1954).
84. Бабко А. К., Крайнер К. Е., ЖАХ, 1, 106 (1946).
85. Szabo Z. G., Beck M. T., Toth K., Naturwissen., 43, 156 (1956).
86. Adams D. F., Anal. Chem., 32, 1312 (1960).
87. Celechovsky J., Holer J., Chem. Listy, 51, 2129 (1957).
88. Nichols M. L., Condo A. C., Anal. Chem., 26, 703 (1954).
89. Monnier D., Vaucher R., Wenger P., Helv. Chim. Acta, 33, 1 (1950).
90. Oblicka M., Szklo Ceramika, 10, 253 (1959).
91. Rink M., Twarock H., Z. anal. Chem., 213, 31 (1965).
92. Новак В. П., Боговина В. И., Мальцев В. Ф., Зав. лаб., 31, 278 (1965).
93. Silverman L., Shideler M. E., Anal. Chem., 31, 152 (1959).
94. Shut-Chieh Hung, Hsin-Chien Teng, Shu-Chuan Liang, Acta Chim. Sin., 30, 452 (1964).
- 94a. Набываев Б. И., Лукачина В. В., Зав. лаб., 33, 145 (1967).
95. Hayashi K., Danzuka T., Ueno K., Talanta, 4, 126 (1960).
96. Belcher R., Leonard M. A., West T. S., J. Chem. Soc., 1959, 3577, 1960, 4477.
97. Belcher R., West T. S., Talanta, 8, 853, 863 (1961).
98. Greenhalgh R., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 25, 179 (1961).
- 98a. Kubota H., Microchem. J., 12, 525 (1967).
99. Yamamura S. S., Wade M. A., Sikes J. H., Anal. Chem., 34, 1308 (1962).
100. Johnson C. A., Leonard M. A., Analyst, 86, 101 (1961).
101. Buck M., Z. anal. Chem., 193, 101 (1963).
102. Chan K. M., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 35, 365 (1966).
103. Schafer H. N., Anal. Chem., 35, 53 (1963).
104. Curry R. P., Mellon M. G., Anal. Chem., 28, 1567 (1956).
105. Перегуд Е. А., Бойкина В. С., ЖАХ, 17, 611 (1962).
106. Weber C. W., Howard O. H., Anal. Chem., 35, 1002 (1963).

## ХЛОР

Хлор ( $\text{Cl}$ , ат. вес 35,45) — газ  $\text{Cl}_2$ , обладающий окислительными свойствами. В соединениях хлор может быть электроотрицательным одновалентным (хлориды) и электроположительным одновалентным (гипохлориты), трехвалентным (хлориты), четырехвалентным ( $\text{ClO}_2$ ), пятивалентным (хлораты) и семивалентным (перхлораты). В отношении сильных окислителей, например  $\text{Mn(VII)}$ ,  $\text{Ce(IV)}$ , хлориды проявляют восстановительные свойства. Все другие соединения хлора обладают окислительными свойствами. Гипохлориты и хлориты сравнительно малоустойчивы и постепенно превращаются в хлориды и хлораты.

Значительную комплексобразующую способность проявляют только хлориды.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ И ХЛОРА

Небольшие количества хлоридов можно отделять от других элементов посредством осаждения из растворов в азотной кислоте в виде хлорида серебра. Вместе с хлоридами выделяются бромиды, иодиды и роданиды. Микрограммовые количества хлоридов выделяют количественно в виде  $\text{AgCl}$  при использовании  $\text{BaSO}_4$  в качестве носителя [1].

Часто хлориды окисляют до хлора и отделяют хлор отгонкой. Этот способ выделения может быть связан непосредственно с его фотометрическим определением (см. ниже метод с применением метилового красного). Для окисления хлоридов используют периодат или перманганат калия в среде серной кислоты. Перед окислением хлоридов можно отделить бромиды и иодиды путем окисления их в среде азотной кислоты в бром и иод с помощью иодата калия.

Хлориды отделяют также отгонкой в виде хлороводорода при нагревании анализируемого раствора в среде серной кислоты до  $150^\circ$ .

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРИДОВ И ХЛОРА

В лабораториях чаще всего определяют хлориды простым и быстрым турбидиметрическим методом по  $\text{AgCl}$ . Фотоколориметрические методы более точны и очень чувствительны. В большинстве из них сначала окисляют хло-



риды до хлора и с полученным хлором проводят окислительно-восстановительную реакцию, в результате которой раствор окрашивается или обесцвечивается. Примером методов этого типа является подробно описанный ниже метод с применением метилового красного. В методах с прямым участием в цветных реакциях хлоридных ионов преимущественно используют более высокую прочность бесцветного хлоридного комплекса ртути по сравнению с прочностью окрашенных комплексов ртути(II) с органическими реагентами.

### Турбидиметрический метод ( $\text{AgCl}$ )

Метод основывается на сравнении со стандартами степени помутнения, наблюдаемой при добавлении нитрата серебра к азотнокислому анализируемому раствору, содержащему хлориды. Метод прост, но обладает невысокой точностью. Вместо визуального сравнения помутнения в колориметрических цилиндрах можно измерять поглощение в фотоэлектрических колориметрах [4—5].

Помутнение, связанное с образованием взвеси  $\text{AgCl}$ , появляется очень медленно. Через 15—20 мин после добавления нитрата серебра интенсивность помутнения перестает изменяться. Кислотность раствора не оказывает большого влияния на скорость образования и характер взвеси, по крайней мере в области концентраций азотной кислоты от 0,01 до 0,1 г-экв/л. Изменение температуры в пределах 20—30° также не влияет на определение хлоридов.

Установлено, что добавление нитрата свинца стабилизирует взвесь и повышает чувствительность метода [2]. Такое же влияние оказывает и водно-ацетоновая среда [5]. Не следует только забывать о возможности наличия хлоридов в продажном ацетоне. Ацетон очищают перегонкой в присутствии едкого натра.

Отрицательное влияние на появление золя  $\text{AgCl}$  оказывает присутствие в анализируемом растворе больших количеств электролитов и органических веществ. Перед определением следов хлоридов в ряде материалов, например в неорганических солях, необходимо предварительно выделять хлориды в виде хлорида серебра вместе с сульфатом бария в качестве носителя [1]. Из общего осадка хлорид серебра можно легко выщелочить разбавленным раствором аммиака.

Турбидиметрическому определению хлоридов мешают ионы (бромиды и иодиды), образующие в кислой среде осадок с нитратом серебра.

Карода и Сендел [6] выделяют из осадка хлорид серебра, растворяя его в аммиаке и добавляя к раствору немного сульфида натрия. На получении взвеси сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  основывается турбидиметрическое определение хлоридов.

### Реагенты и растворы

1. Нитрат серебра, 0,1 н. (~2%-ный) раствор.
2. Стандартный раствор хлоридов, 1 мг/мл  $\text{Cl}^-$ . Растворяют в воде 1,6486 г хлорида натрия, прокаленного при температуре 400—500°, и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.
3. Сульфат калия, 2%-ный раствор, не содержащий хлоридов.
4. Нитрат бария, 2%-ный раствор, не содержащий хлоридов.

### Методика определения

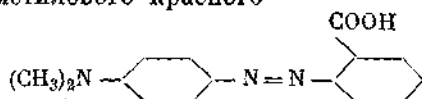
Выделение ионов  $\text{Cl}^-$  осаждением с носителем. Раствор анализируемого образца (100—200 мл) подкисляют азотной кислотой, добавляют 5 мл раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , нагревают до 80° и при перемешивании по каплям прибавляют 6 мл раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и 2 мл раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Полученный раствор выдерживают при 60° в течение часа, затем охлаждают, фильтруют через бумажный фильтр (отмытый от хлоридов) и трижды промывают осадок декантированием 0,01 н. азотной кислотой. Фильтрат выбрасывают, а в стакан с осадком  $\text{BaSO}_4 + \text{AgCl}$  приливают 10 мл 2 н. раствора аммиака. Жидкость с осадком хорошо перемешивают, после чего фильтруют через ранее использованный бумажный фильтр. Промывают фильтр с осадком разбавленным аммиаком. Полученный фильтрат содержит отделенные хлориды.

**О п р е д е л е н и е х л о р и д о в.** Анализируемый раствор (или полученный по описанному выше способу аммиачный фильтрат), содержащий не более 40 мкг хлоридов ( $\text{Cl}^-$ ), помещают в колориметрический цилиндр, подкисляют разбавленной азотной кислотой до концентрации 0,05 н.  $\text{HNO}_3$  (считая на объем конечного раствора), разбавляют водой до объема 40 мл, добавляют 2 мл раствора нитрата серебра и перемешивают. Одновременно готовят серию стандартных растворов, содержащих 0—40 мкг  $\text{Cl}^-$  в тех же цилиндрах для колориметрии. Цилиндры со взвесью оставляют на 15 мин в темном месте и затем сравнивают помутнение в анализируемом и стандартных растворах. Цилиндры со взвесью должны быть равномерно и хорошо освещены, их ставят на черную подставку и сравнивают степень помутнения, глядя на цилиндр сверху.

#### Метод с применением метилового красного

В колбу для перегонки вносят анализируемый раствор и окислитель, который окисляет хлориды до хлора. Хлор отгоняют вместе с частью воды в приемник с подкисленным раствором метилового красного

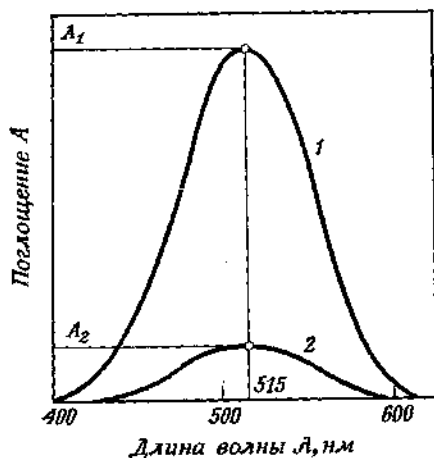


В результате окисления метилового красного хлором красный раствор частично обесцвечивается. Эта реакция и используется как косвенный фотометрический метод определения хлоридов [7].

Установлено, что одна молекула красителя реагирует с двумя молекулами хлора  $\text{Cl}_2$ . На рис. 71 приведены кривые поглощения растворов метилового красного до и после реакции с определенным количеством хлора. По разности в величинах светопоглощения ( $A_1 - A_2$ ) определяют молярный коэффициент погашения окрашенного раствора, характеризующий чувствительность описанного метода определения хлоридов.

Коэффициент этот равен  $1,17 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,33) при  $\lambda_{\text{макс}} = 515 \text{ нм}$ .

Для окисления хлоридов используют раствор периодата калия в растворе серной кислоты. С этим реагентом получают лучше воспроизводимые результаты, чем с перманганатом. Чтобы удалить примеси хлоридов в используемых реагентах, раствор  $\text{KIO}_4$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  предварительно нагревают при частичной отгонке воды. Максимальная интенсивность окраски достигается при применении раствора метилового красного в 2 н. серной кислоте.



Р и с. 71. Кривые поглощения растворов метилового красного в 2 н. серной кислоте.

1 — до проведения реакции; 2 — после проведения реакции.

Определению хлоридов указанным методом мешают бромиды и иодиды. В присутствии 5  $\text{мкг}$   $\text{Br}^-$  результаты определения 5  $\text{мкг}$   $\text{Cl}^-$  бывают завышены на 60—70%. Иодиды завышают результаты определения в меньшей степени, чем бромиды, но воспроизводимость результатов при этом ухудшается. Этим методом определяют следы хлоридов в химических реактивах (сульфатах, фосфатах, оксидах и гидроокисях) [7], однако его нельзя использовать для определения следов хлоридов в нитратах, так как в условиях метода в приемник перегоняется азотная кислота, которая окисляет и обесцвечивает метиловый красный.

Определяя свободный хлор, содержащийся в водопроводной воде, образец помещают в колбу для перегонки (без окислителя) и перегоняют хлор с частью воды в приемник с метиловым красным. Опыты показали, что в этом случае можно обойтись и без перегонки, а прямо внести анализируемую воду в определенное количество раствора метилового красного.

Ввиду высокой чувствительности метода воду, исследуемую на содержание хлоридов, следует перед определением разбавить дистиллированной водой.

### *Реагенты и растворы*

1. Метиловый красный, 0,0004%-ный раствор в 2 н. серной кислоте. Растворяют 40,0  $\text{мг}$  метилового красного в  $\sim 2$  н. серной кислоте и разбавляют той же кислотой в мерной колбе до объема 1 л. Из полученного раствора отбирают пипеткой 25  $\text{мл}$  и разбавляют 2 н. серной кислотой в мерной колбе до объема 250  $\text{мл}$ .

2. Стандартный раствор хлоридов, 1  $\text{мг/мл}$   $\text{Cl}^-$ . О способе приготовления см. стр. 444.

3. Раствор периодата. Смешивают 300  $\text{мл}$  воды с 200  $\text{мл}$  конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Охлажденный раствор переносят в колбу для перегонки емкостью 750  $\text{мл}$  и добавляют 10  $\text{г}$   $\text{KIO}_4$  (ч. д. а.). После растворения соли вносят в колбу несколько кусочков кипятыльника, подсоединяют колбу к прямому холодильнику, отгоняют 200  $\text{мл}$  воды и выбрасывают ее. К охлажденному раствору в колбе приливают при перемешивании 200  $\text{мл}$  воды, добавляют снова несколько кусочков кипятыльника и снова отгоняют 200  $\text{мл}$  воды. Охлажденный раствор, очищенный от следов хлора, переносят в склянку с припаянной пробкой. Раствор реагента устойчив.

### *Методика определения*

**Подготовка к определению.** В колбу для перегонки вносят 50  $\text{мл}$  раствора периодата, добавляют 15  $\text{мл}$  воды, перемешивают, опускают в колбу несколько кусочков кипятыльника и отгоняют 15  $\text{мл}$  воды в приемник с 5  $\text{мл}$  раствора метилового красного. Переносят раствор из приемника в мерную колбу емкостью 25  $\text{мл}$ , доливают водой до метки, перемешивают и измеряют поглощение раствора относительно воды. Измеренная величина поглощения должна быть не ниже величины поглощения раствора, полученного при разбавлении 5  $\text{мл}$  раствора метилового красного водой в мерной колбе емкостью 25  $\text{мл}$ . Если величины поглощения растворов не совпадают, то в колбу для перегонки вливают еще 15  $\text{мл}$  воды и повторяют весь процесс подготовки сначала.

**Определение хлора.** В колбу для перегонки с раствором периодата (способ приготовления см. выше) вносят анализируемый раствор, содержащий не более 25  $\text{мкг}$  хлора (хлорида), и доливают водой так, чтобы объем взятого анализируемого раствора и добавленной воды составлял 15  $\text{мл}$ . Раствор перемешивают, вносят в него несколько кусочков кипятыльника и перегоняют 15  $\text{мл}$  воды с выделившимся хлором в приемник, в котором находится точно 5  $\text{мл}$  раствора метилового красного. Раствор из прием-

ника переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, приливают воду до метки, перемешивают и измеряют поглощение частично обесцвеченного красного раствора при 515 мμ (зеленый фильтр) относительно воды.

Примечания: 1. В колбу для перегонки с раствором периодата можно внести навеску анализируемого образца и доливать 15 мл воды.

2. Полное обесцвечивание раствора метилового красного указывает на слишком высокое содержание хлоридов во взятой для определения части анализируемого раствора или на слишком большую навеску.

3. При исследовании образцов с низким содержанием хлоридов следует брать большую навеску. Величина навески ограничивается ее растворимостью в растворе периодата. Во время перегонки раствор в колбе должен оставаться прозрачным.

4. Одну порцию раствора периодата, помещенного в колбу для перегонки, можно использовать для нескольких последовательных определений хлоридов, например, при построении калибровочной кривой.

### Другие методы определения хлорид-ионов $\text{Cl}^-$ и хлора $\text{Cl}_2$

Небольшие количества хлора определяют фотометрически, используя его окислительное действие на некоторые органические соединения. Так определяют и хлориды после их окисления до хлора и выделения путем перегонки. Для фотометрического определения хлора применяют метиловый красный (метод с его применением описан выше), *o*-толидин [8—10], диметилнафтидин [11], дифенилгидразон диамида щавелевой кислоты [12], метиловый оранжевый [13], зеленый прочный FCF [14].

В чувствительном бензидин-пиридиновом методе [15—19] хлор взаимодействует с ионами диазида с образованием хлорциана. Продукт реакции хлорциана с пиридином конденсируется с первичными ароматическими аминами и образуется соответствующий полиметиновый краситель. Вместо амина Асмус и Гаршаген [17] применяют барбитуровую кислоту, что повышает чувствительность метода. Указанный метод является специфическим методом определения хлора и брома.

Кульберг и Борзова [20] определяют фотометрически хлор на основе индофенольной реакции, которая имеет место при взаимодействии фенолята натрия и анилина в присутствии хлора.

Простой метод определения хлора основывается на реакции выделения иода под действием хлора из иодида калия в среде разбавленной серной кислоты. Выделившийся иод можно определять иодокрахмальным методом (см. стр. 187).

Ламбер и Ясуда [21] пропускают раствор, содержащий хлориды, через колонку с гранулированным иодатом серебра. Хлориды замещают эквивалентное количество ионов  $\text{IO}_3^-$ , и освобожденные ионы реагируют с иодидом калия с образованием молекул иода  $\text{I}_2$ , которые и определяют иодокрахмальным методом.

В косвенном методе с применением роданида для определения хлоридов [22—28] используют выделение ионов  $\text{SCN}^-$  из роданидного комплекса ртути(II) (насыщенный раствор  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  в воде, приблизительно 0,07 %-ный) в результате реакции с хлорид-ионами. При этом образуются прочные хлоридные комплексы ртути. После добавления перхлората железа(III) образуется оранжевый комплекс  $[\text{FeSCN}]^{2+}$ , поглощение которого измеряют при 480 мμ. Этим методом определяют хлориды в воде [23], керосине [24], перекиси водорода [25], полимерах полибутилена [26], биологических материалах.

Существует несколько вариантов фотометрического метода определения хлоридов, в которых используется то, что хлоридный комплекс ртути(II) имеет более высокую прочность, чем окрашенный комплекс ртути(II) с дифенилкарбазоном [29—34]. Полученное фиолетовое окрашивание тем слабее, чем выше содержание хлоридов в анализируемом растворе. Реакцию проводят в слабо кислой среде.

В реакции хлоридных ионов с труднорастворимым хлоранилатом ртути выделяется растворимая красно-пурпурная хлораниловая кислота, что и используется при определении хлоридов [35].

Для косвенного фотометрического определения хлоридов также используется дитизон. При этом сначала отделяют хлориды осаждением в виде  $\text{AgCl}$ , затем восстанавливают хлорид серебра до элементного серебра, отделяют его от хлоридов, растворяют в азотной кислоте и определяют дитизоновым методом (см. стр. 361) [36, 37]. В другом методе [38] желтый раствор дитизона серебра в хлороформе встряхивают в делительной воронке с анализируемым раствором, содержащим хлориды. Хлориды извлекают серебро из комплекса его с дитизоном и образуют  $\text{AgCl}$ . Выделившуюся часть свободного дитизона фотометрируют при 598  $\text{нм}$ . При этой длине волны избыток  $\text{AgHDz}$  не поглощает света.

Из непрерывных фотометрических методов определения небольших количеств хлора в газах можно указать метод, в основе которого лежит реакция обесцвечивания метилового красного (3%), и метод, в котором хлор освобождает под из иодида калия. После измерения поглощения желтого раствора при помощи активированного угля из раствора иодида калия удаляют иод [40].

#### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРХЛОРАТОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА ( $\text{ClO}^-$ , $\text{ClO}_2$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{ClO}_4^-$ )

Перхлоратные ионы образуют с некоторыми основными красителями ассоциаты (ионные пары), которые можно экстрагировать и определять фотометрически. Соединение с метиленовым голубым экстрагируется хлороформом или дихлорэтаном [41, 42], соединение с бриллиантовым зеленым можно экстрагировать бензолом или толуолом [43, 43а].

Грегорович с сотр. [44] извлекает амиловым спиртом и фотометрирует соединение перхлоратного иона с ферроином (комплекс железа(II) с 1,10-фенантролином). Если содержание перхлоратных ионов в анализируемом растворе высокое, их осаждают ферроином и определяют фотометрически избыток ферроина в фильтрате после отделения осадка. Соединение перхлората с ферроином можно также экстрагировать нитрилом масляной кислоты [45], а соединение перхлората с комплексом, состоящим из железа(II) и дипиридила, — нитробензолом [46].

Существенны и косвенные методы фотометрического определения перхлоратов. Ионы  $\text{ClO}_4^-$  осаждают нитроном, после чего избыток нитрона превращают в красный краситель и измеряют его поглощение [47]. В другом методе тетрапиридиновый катион меди осаждают перхлоратным ионом и по ослаблению окраски раствора определяют количество перхлората [48].

Из ксилол-гексонового раствора соединения тетра-*н*-гексиламмониевого основания и аниона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$  ионы перхлората вытесняют сложный ион кобальта, что сопровождается изменением поглощения водного раствора, а также ксилол-гексонового раствора; эта реакция также используется для определения перхлоратов [49].

При фотометрическом определении хлорат-ионов используют их окислительную способность. Для определения примеси хлоратов в перхлорате аммония используют цветную реакцию их с бруцином [50] и бензидином [51]. Хлораты в воде определяют при помощи *о*-толидина [52], присутствие в растворе хлоридов и нитратов в этом случае определению хлоратов не мешает.

Хлораты в присутствии перхлоратов можно определять в виде золя  $\text{AgCl}$  после проведения селективного последовательного восстановления их до хлоридов [53].

Двуокись хлора определяют, измеряя поглощение раствора  $\text{ClO}_2$  в четыреххлористом углеороде [54] или в результате цветной реакции  $\text{ClO}_2$  с тирозином (максимум поглощения при 490  $\text{нм}$ ). Присутствие гипохлоритов

и хлорамина не мешает реакции [55], Машелейн [56] определял двуокись хлора по цветной реакции с хромовым фиолетовым К.

Прайнс [57] предлагает методику, в которой посредством фотометрических и других методов можно определить в смеси хлориды, гипохлориты, хлориты, хлораты, перхлораты и двуокись хлора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chwastowska J., Marczenko Z., Stolarczyk U., Chem. anal., 8, 517 (1963).
2. Kitano Y., Tsubota H., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75, 931 (1954).
3. Challis H. J., Jones J. T., Analyst, 81, 703 (1956).
4. Blanc P., Bertrand P., Liandier L., Chim. analyt., 38, 156 (1956).
5. Палей П. Н., Удальцова Н. Н., Зав. лаб., 30, 151 (1964).
6. Kuroda P. K., Sandell E. B., Anal. Chem., 22, 1144 (1950).
7. Marczenko Z., Cholut-Lenarczyk L., Chem. anal., 11, 1221 (1966).
8. Houghton G. U., Analyst, 75, 180 (1950).
9. Goris J. E., Hauss de J. L., Chim. analyt., 35, 41 (1953).
10. Kaszper W., Kesy-Dabrowska I., Chem. anal., 9, 1063 (1964).
11. Belcher R., Nutton A. J., Stephen W. I., Anal. Chem., 26, 772 (1954).
12. Кошкин Н. В., ЖАХ, 20, 534 (1965).
13. Athavale V. T., Krishnan C. V., Subramanian A. R., Analyst, 87, 707 (1962).
14. Gordon H. T., Anal. Chem., 24, 857 (1952).
15. Nusbaum I., Skupeko P., Anal. Chem., 23, 1881 (1951).
16. Asmus E., Garschagen H., Z. anal. Chem., 136, 269 (1952).
17. Asmus E., Garschagen H., Z. anal. Chem., 138, 404 (1952).
18. Webber H. M., Wheeler E. A., Analyst, 90, 372 (1965).
19. Nicolson N. J., Analyst, 90, 187 (1965).
20. Кулбберг Л. М., Борова Л. Д., Укр. хим. ж., 22, 100 (1956); ЖАХ, 11, 470 (1956).
21. Lambert J. L., Yasuda S. K., Anal. Chem., 27, 444 (1955).
22. Iwasaki I., Utsumi S., Hagino K., Ozawa T., Bull. Chem. Soc., Japan, 25, 226 (1952); 29, 860 (1956).
23. Zall D. M., Fisher D., Garner M. Q., Anal. Chem., 28, 1665 (1956).
24. Bergmann J. G., Sanik J., Anal. Chem., 29, 241 (1957).
25. Geld I., Sterman I., Anal. Chem., 31, 1662 (1959).
26. Rowe R. D., Anal. Chem., 37, 368 (1965).
27. Kulhanek V., Fiser C., Chem. Listy, 60, 1890 (1966).
28. Elsheimer H. N., Kochen R. L., Anal. Chem., 38, 145, 1681 (1966).
29. Clarke F. E., Anal. Chem., 22, 553 (1950).
30. Gerlach J. L., Frazier R. G., Anal. Chem., 30, 1142 (1958).
31. Kemula W., Hulanicki A., Janowski A., Chem. anal., 3, 581 (1958); Talanta, 7, 65 (1960).
32. Tomonari A., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 82, 864 (1961).
33. Utsumi S., Okutani R., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 85, 543 (1964).
34. Novak J., Hauptman Z., Z. anal. Chem., 217, 340 (1966).
35. Barney J. E., Bertolacini R. J., Anal. Chem., 29, 1187 (1957); 30, 202 (1958).
36. Iwantschew G., Angew. Chem., 62, 361 (1950).
37. Suter H., Hadorn H., Z. anal. Chem., 160, 335 (1958).
38. Kirsten W. J., Mikrochim. Acta, 1955, 1086.
39. Enders D., Chem. Techn., 8, 67 (1956).
40. Waszak S., Chem. anal., 4, 351 (1959).
41. Nabar G. M., Ramachandran C. R., Anal. Chem., 31, 263 (1959).
42. Iwasaki I., Utsumi S., Kang C., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 325 (1963).
43. Голосницкая В. А., Петрашень В. И., ЖАХ, 17, 878 (1962).
- 43a. Reusmann G., Z. anal. Chem., 226, 346 (1967).
44. Gregorowicz Z., Buhl F., Klima Z., Mikrochim. Acta, 1963, 116.
45. Fritz J. S., Abbink J. E., Campbell P. A., Annal. Chem., 36, 2123 (1964).
46. Yamamoto Y., Kotsuji K., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 785 (1964).
47. Kurz H., Renner G., Z. anal. Chem., 186, 368 (1962).
48. Bodenheimer W., Weiler H., Anal. Chem., 27, 1293 (1955).
49. Irving H. M., Damodaran A. D., Analyst, 90, 443 (1965).
50. Eger C., Anal. Chem., 27, 1199 (1955).
51. Burns E. A., Anal. Chem., 32, 1800 (1960).
52. Urone P., Bonde E., Anal. Chem., 32, 1666 (1960).
53. Forster C. F., Analyst, 79, 90 (1954).
54. Sherman M. I., Strickland J. D., Anal. Chem., 27, 1778 (1955).
55. Hodgden H. W., Ingols R. S., Anal. Chem., 26, 1224 (1954).
56. Masschelein W., Anal. Chem., 38, 1839 (1966).
57. Prince L. A., Anal. Chem., 36, 613 (1964).

## ХРОМ

Хром (Cr, ат. вес 52,00) образует окрашенные соединения, в которых он может быть двух-, трех- или шестивалентным. В фотометрическом анализе используются ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Гидроокись хрома обладает амфотерными свойствами; при  $\text{pH} \sim 5$  она выпадает в осадок и растворяется в сильно щелочной среде ( $\text{pH} \sim 13$ ). Хром(III) образует оксалатные, тартратные и этилендиаминтетраацетатные комплексы. Хром(II) является сильным восстановителем. Хром(VI) обладает окислительными свойствами.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ХРОМА

#### Экстракция

Подробные исследования поведения следовых количеств хрома (микрограммовых и даже нанограммовых), а также методов его выделения (экстракцией, осаждением и др.) проведены Бейерманном [1].

Часто применяемый селективный и относительно простой способ отделения хрома состоит в экстракции хрома(VI) гексоном (метилизобутилкетон) из растворов в 1—3 н. HCl [1—6]. Этот способ позволяет количественно отделять хром от большинства элементов, например V, Fe, Mn, Ni. В количествах более 1% вместе с хромом экстрагируются [1] только In, Tl, Sb, Hg, W и Re. Хром рекомендуется экстрагировать из среды 2 н. HCl двумя порциями гексона и промывать экстракт один раз 2 н. HCl; из экстракта хром реэкстрагируют двумя порциями воды. По данным Шпеккера и Аренда [7], хром экстрагируется в виде кислоты  $\text{HCrO}_3\text{Cl}$ , сольватированной двумя молекулами гексона.

Иногда хром(VI) экстрагируют в присутствии органических аминов [8—10]. Менн и Уайт [11] экстрагируют хром(VI) 0,2 М бензольным раствором трибутилфосфинооксида.

Хром(VI) в слабо кислой среде (оптимальное значение  $\text{pH} \sim 1,7$ ) образует с перекисью водорода (концентрация в конечном растворе  $\sim 0,02$  моль/л) при температуре не выше  $10^\circ$  надхромовую кислоту голубого цвета, которую можно экстрагировать этилацетатом, изоамиловым спиртом, эфиром или другими подобными растворителями. Этим методом отделяют хром от V, Fe и большинства других металлов [12—14]. Фергюссон и сотр. [15] приписывают аниону экстрагирующейся надхромовой кислоты формулу  $\text{Cr}_2\text{O}_{12}^{2-}$ . Хром из органической фазы реэкстрагируют разбавленным раствором NaOH. Састри и Сундар экстрагируют надхромовую кислоту смесью трибутилфосфата с бензолом (1 : 3) [16, 17] в некоторых случаях с применением третичных и четвертичных аминов [18].

Используя тот факт, что скорость образования комплекса хрома(III) с ацетилацетоном значительно меньше, чем с другими металлами (Fe, Al, V, Mo, Ti), хром(III) отделяют от этих металлов экстракцией их смесью ацетилацетона с хлороформом (1 : 1) [1, 19].

Кроме того, хром(III) экстрагируют в виде купфероната или 8-оксихинолината [20].

#### Осаждение

Следы хрома(III) выделяют из раствора в виде гидроокиси с помощью NaOH (избегая большого его избытка) или аммиака, применяя в качестве носителей Al, La, Fe(III), Be или Ti в миллиграммовых (1—5 мг) количествах [21—25].

Во время сплавления проб с перекисью натрия или содой (с добавлением небольших количеств  $\text{KNO}_3$ ) хром(III) окисляется до хромата и при выше-

лачивании плава переходит в раствор, в то время как большинство металлов, в том числе Fe, Mn (после восстановления  $MnO_4^-$  до гидратированной двуокиси марганца добавлением небольших количеств спирта), Cu, Ni, Co и Ti остаются в осадке. Потери хрома вследствие частичного захвата его осадком незначительны. Вместе с хромом(VI) при выпелачивании плава водой в раствор переходят V, Mo, As, Al и P. Хром(III) окисляется в горячем растворе едкого натра  $H_2O_2$  или бромом до растворимого хромата.

Следы хрома(VI) можно выделить соосаждением с соответствующими носителями, например сульфатом бария или свинца.

### Другие методы отделения хрома

Кауфман и Кейес [26] отделяют хром(III) в виде роданидного комплекса на целлюлозном анионите — диэтиламиноэтилцеллюлозе.

Блаир и Пантони [27] осаждают хром(III) совместно с другими металлами 8-оксихинолином или, лучше, 8-оксихинальдином. Высушенный осадок растворяют в хлороформе, раствор разбавляют бензолом и пропускают через колонку с активированной окисью алюминия. Хром остается в растворе, в то время как другие металлы задерживаются на колонке.

Из растворов 0,02—12 н. HCl хром(III) не поглощается анионитами [1].

Из ацетатных растворов с pH 2,5—3 сильно основные аниониты сорбируют V, Cr и Mo. Ванадий вымывают 0,6 н. раствором NaOH, хром — 8 н. HCl, а молибден — 1 н. HCl [28].

Отгонка хрома в виде  $CrO_2Cl_2$ , применяемая главным образом для удаления макроколичеств хрома, может быть использована также для выделения следовых количеств хрома. Отгонку [1] ведут из среды  $HClO_4$  при температуре 200—210°, пропуская через дистилляционную колбу смесь  $CO_2 + HCl$ .

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Чаще всего хром определяют наиболее совершенным с точки зрения чувствительности и селективности дифенилкарбазидным методом. Этот метод более чем в 100 раз превосходит по чувствительности метод, основанный на окраске ионов  $CrO_4^{2-}$  или  $Cr_2O_7^{2-}$ , применяется главным образом для определения следов хрома. Большие количества хрома определяют хроматным методом или методом, основанным на использовании комплекса хрома(III) с комплексомом III.

Другие фотометрические методы определения хрома не нашли широкого применения в химическом анализе.

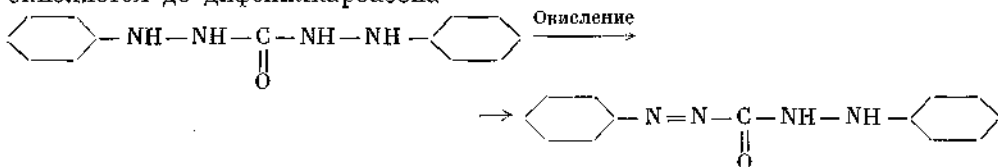
### Дифенилкарбазидный метод

Дифенилкарбазид (симм-дифенилкарбазид, дифенилкарбогидразид) реагирует в кислой среде с хромом(VI) с образованием растворимого соединения фиолетового цвета, используемого в чувствительном фотометрическом методе определения хрома.

Механизм этой цветной реакции изучали многие исследователи [29—40], и им предложено несколько различных вариантов механизма реакции. Пфлаум и Хоуик [31], а также ряд других авторов [34, 37, 39] показали, что в цветной реакции образуется положительно заряженный комплекс хрома(III) с дифенилкарбазоном. Как хром(III), так и дифенилкарбазон образуются в результате окисления дифенилкарбазида хромом(VI). Непосредственное смешение растворов хрома(III) и дифенилкарбазида не приводит к образованию окрашенного комплекса. По-видимому, в реакции принимают участие образующиеся при восстановлении хрома(VI) дифенил-



карбазидом негидратированные ионы хрома(III), дифенилкарбазид при этом окисляется до дифенилкарбазона



Однако такое толкование механизма реакции не объясняет, почему окрашенный продукт реакции хрома(VI) с дифенилкарбазидом экстрагируется (изоамиловым спиртом, ~~хлороформом~~ в присутствии  $\text{ClO}_4^-$  или  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), а в неокрашенном водном растворе остается половина количества хрома [32, 35].

Балт и Ван Дален [41], изучая реакции дифенилкарбазид и дифенилкарбазон образует со многими металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Hg) внутрикомплексные соединения, растворяющиеся в неполярных растворителях (например, в  $\text{CHCl}_3$ , бензоле).

Молярный коэффициент поглощения продукта реакции хрома(VI) с дифенилкарбазидом составляет, согласно Аллену [42],  $4,17 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,80) при  $\lambda_{\text{макс}} = 546$  нм. Установлено, что на интенсивность образующейся окраски влияет качество используемых препаратов дифенилкарбазид [43].

Существенным моментом при определении хрома с помощью дифенилкарбазид является окисление хрома(III) до хрома(VI). Его проводят в кислой среде с помощью  $\text{KMnO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии ионов серебра [44, 45]. Избыток  $\text{KMnO}_4$ , оставшийся после окисления хрома(III), разлагают с помощью азидов натрия [44] или переводят в труднорастворимую гидратированную  $\text{MnO}_2$  нагреванием с избытком соли марганца(II); выделившуюся  $\text{MnO}_2$  отфильтровывают. Избыток персульфата разлагают кипячением раствора или восстанавливают азидом натрия. Для окисления хрома(III) до хрома(VI) применяют также хлорную кислоту [46], бром [47], окись серебра(II) [48], висмутат натрия, перекись натрия [49] и перекись водорода в щелочной среде. При сплавлении анализируемых материалов с содой или перекисью натрия хром(III) окисляется до хрома(VI). Ольшегер [50] показал, что количественное окисление следовых количеств хрома(III) до хрома(VI) является довольно трудной задачей.

Кислотность раствора оказывает существенное влияние на интенсивность окраски, и поэтому ее следует всегда поддерживать одинаковой. Оптимальной является концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1—0,2 г-экв/л ( $\text{pH} \sim 1$ ). Применения соляной кислоты следует избегать. Согласно Зальцману [44], присутствие фосфатов стабилизирует окраску.

Дифенилкарбазидный метод можно считать специфичным для хрома(VI). Определению хрома(VI) мешают только большие количества железа, ванадия, молибдена, меди и ртути. Большие количества железа(III) маскируют фосфорной кислотой или комплексоном III; его можно также отделять в виде гидроксида после окисления хрома(III) до хрома(VI) или с помощью экстракции.

Ванадий отделяют от хрома(VI) экстракцией в виде 8-оксихинолината [51] из раствора с  $\text{pH} \sim 4$ . Молибден маскируют щавелевой кислотой, а ртуть(II) переводят в хлоридный комплекс.

При определении малых количеств хрома(III) в присутствии хрома(VI) предварительно отделяют хром(III) его осаждением в виде гидроксида с применением алюминия в качестве носителя (2—4 мг Al) и аммиака в качестве осаждающего реагента. После растворения осадка гидроокисей хром(III) окисляют до хрома(VI) и определяют с помощью дифенилкарбазид [47].

О предварительном выделении хрома(VI) экстракцией подробно говорится в работах [3, 15, 52].

Окрашенный, положительно заряженный продукт реакции хрома(VI) с дифенилкарбазидом можно экстрагировать изоамиловым спиртом из водного раствора, содержащего большие количества хлоридов [53], сульфатов [54] или нафталин-2-сульфонатов [55].

Дифенилкарбазидным методом хром определяют во многих материалах, в том числе в чугунах и сталях [44, 56], ферромарганце, ферромolibдене и ферросилиции [57], никеле [53, 58], ванадии [51], алюминии [59], искусственных рубинах и сапфирах [60—62], титановых сплавах [63], бериллии [64], сурьме [65], рении и его соединениях [66], нитрате уранила [67], цементах [68, 69], силикатных минералах [49], стекле [70], природных и сточных водах [23, 25, 45, 47], органических и биологических материалах [71—73], ильмените [73а] и воздухе [74].

### Реагенты и растворы

1. Дифенилкарбазид, 0,25%-ный раствор в ацетоне. Растворяют 0,25 г реагента в 100 мл ацетона с добавлением 1 мл  $H_2SO_4$  (1:9). Раствор необходимо хранить в темноте и не слишком долго.

2. Стандартный раствор хрома(VI), 1 мг/мл Cr. Растворяют 2,8300 г  $K_2Cr_2O_7$  (высушенного при  $140^\circ$ ) в воде и раствор разбавляют водой в мерной колбе емкостью 1 л до метки. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Перманганат калия, ~ 0,1 н. раствор.

4. Азид натрия, 2,5%-ный раствор.

### Методика определения

Анализируемый раствор, содержащий до 40 мкг Cr, вносят в стакан. Если в растворе присутствуют хлориды, то в него добавляют немного серной кислоты и упаривают до выделения дыма  $H_2SO_4$ . К остатку после охлаждения прибавляют ~ 25 мл воды, 3—5 капель раствора  $KMnO_4$ , стакан накрывают часовым стеклом и нагревают (не доводя до кипения) в течение 15 мин. Концентрация  $H_2SO_4$  в растворе должна быть в пределах 0,1—0,2 г-экв/л. Если во время нагревания розовая окраска исчезнет, то еще по каплям прибавляют раствор  $KMnO_4$ . Избыток окислителя (ионы  $MnO_4^-$  или взвесь гидратированной  $MnO_2$ ) устраняют восстановлением, добавляя по каплям раствор азиды натрия (до исчезновения розовой окраски). После прибавления каждой капли раствора азиды натрия выжидают несколько секунд. Необходимо избегать большого избытка восстановителя.

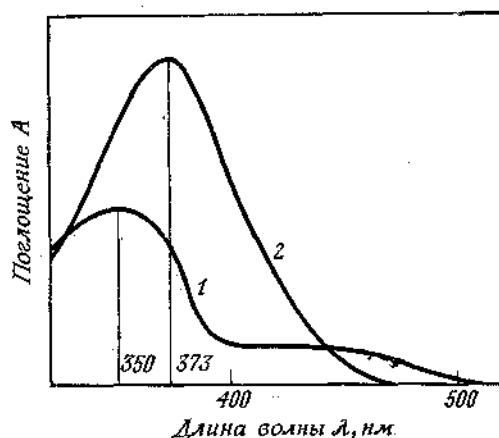
Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 1 мл раствора дифенилкарбазиды, разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 546 нм (желто-зеленый светофильтр) относительно воды.

### Хроматный метод

Фотометрическое определение хрома, основанное на использовании окрашенных соединений ионов  $Cr_2O_7^{2-}$  или  $CrO_4^{2-}$ , служит примером малочувствительного, но достаточно точного фотометрического метода.

Ионы  $CrO_4^{2-}$  существуют в щелочных растворах, где они дают зеленовато-желтое окрашивание. Ионы  $Cr_2O_7^{2-}$  дают оранжевое окрашивание; при подкислении раствора они переходят в ионы  $Cr_2O_7^{2-}$ .

На рис. 72 представлены кривые поглощения бихромата и хромата. Максимум поглощения обеих кривых находится в ближней ультрафиолетовой части спектра соответственно при 350 ( $\epsilon = 7,5 \cdot 10^3$ ) и 373 нм ( $\epsilon = 1,4 \cdot 10^3$ ). В видимой области спектра чувствительность метода значительно снижается; например, при 400 нм для бихромата молярный коэффициент поглощения составляет только 160 (удельное поглощение 0,003). При измерении оптической плотности на спектрофотометре вследствие более высокой чувствительности целесообразнее использовать щелочные растворы ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). При работе на фотоэлектроколориметре, снабженном светофильтрами, рекомендуется фотометрировать кислые растворы, так как при этом закон Бера соблюдается более точно.



Р и с. 72. Кривые поглощения.  
1 — бихромат-ионы в среде 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 — хромат-ионы в аммиачной среде.

Концентрация кислоты в растворах бихромата влияет на оттенок окраски. Оптимальной является концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равная 2 г-экв/л.

Если в анализируемом растворе содержится хром(III), то предварительно его окисляют до хрома(VI). В кислой среде ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) хром(III) можно окислять перманганатом калия, персульфатом аммония (в присутствии  $\text{Ag}^+$  в качестве катализатора), висмутатом натрия или периодатом калия. Хлорная кислота окисляет хром(III) при нагревании до кипения ( $\sim 200^\circ$ ).

В щелочной среде хром(III) можно окислять бромом,  $\text{H}_2\text{O}_2$  или

$\text{Na}_2\text{O}_2$ . При сплавлении пробы со щелочными плавнями ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) хром(III) также окисляется до хрома(VI). В щелочной среде удобно проводить отделение хрома(VI) от большинства металлов, образующих окрашенные комплексы и труднорастворимые гидроксиды ( $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Ce(IV)}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ). Если при окислении образуются окрашенные ионы  $\text{MnO}_4^-$ , то их восстанавливают азидом натрия или щавелевой кислотой.

В присутствии фосфорной кислоты [76, 77], которую добавляют для маскирования  $\text{Fe(III)}$ , оттенок образующейся окраски несколько изменяется вследствие образования смешанных ионов  $\text{HCrPO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{CrPO}_4^-$ .

Ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  можно определять в присутствии ионов  $\text{MnO}_4^-$ , если измерения оптической плотности проводить при двух соответствующих длинах волн [78].

Хроматный метод применяют для определения хрома в сталях [79, 80], алюминии и бокситах [78] и воспламеняющихся смесях, используемых при изготовлении спичек [81].

Савичев и сотр. [82] определяют хром(VI) в виде ассоциата, образуемого ионом бихромата с катионом метилового фиолетового, с последующей экстракцией его бензолом.

Циглер и Поль [83] экстрагируют ионы бихромата метилхлоридом в виде ионной пары с ионом трифенилселенения  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Se}]_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]$ .

#### Реагенты и растворы

1. Перманганат калия, 0,1 н. раствор.
2. Азид натрия, 2,5%-ный раствор.
3. Стандартный раствор хрома(VI), 1 мг/мл Cr. О способе приготовления см. стр. 453.

### Методика определения

В анализируемом растворе, содержащем не менее 5 мг Сг, окисляют хром(III) до хрома(VI). Окисление проводят так же, как в дифенилкарбазидном методе, но при этом будет расходоваться большее количество  $\text{KMnO}_4$ , соответствующее содержанию Сг(III) в анализируемом растворе.

Раствор хрома(VI) нейтрализуют, подкисляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), разбавляют водой в мерной колбе емкостью 50 мл до метки и измеряют оптическую плотность при 400 нм (фиолетовый фильтр), применяя воду в качестве раствора сравнения.

**П р и м е ч а н и е.** При построении калибровочного графика пользуются стандартным раствором хрома(VI). В этом случае методика упрощается в связи с тем, что операция окисления хрома отпадает.

### Метод с применением комплексона III

Комплексон III образует с катионами металлов, обладающими хромоформными свойствами (например, Fe, Сг, Сп, Со, Ni) окрашенные комплексы, что и позволяет применять комплексон III для фотометрического определения этих металлов. Фотометрическое определение хрома(III) с помощью комплексона III является одним из таких методов [84—88].

Комплексон III образует с хромом(III) в слабо кислой среде комплекс  $\text{CrY}^-$ . При комнатной температуре комплекс образуется медленно, при нагревании раствора скорость его образования увеличивается [89]. Чувствительность метода не очень высока. Молярный коэффициент поглощения окрашенного комплекса в растворе с pH 4—5 составляет  $1,4 \cdot 10^2$  при 540 нм (удельное поглощение 0,003). С понижением pH интенсивность окраски уменьшается. Если в анализируемом растворе присутствует хром(VI), то комплексон III восстанавливает хром(VI) до хрома(III) при нагревании раствора. Эта реакция катализируется следовыми количествами ионов марганца.

Фотометрическому определению хрома с помощью комплексона III мешают окрашенные ионы, а также ионы, образующие окрашенные соединения с комплексоном III. Если в анализируемом растворе присутствуют ионы металлов, реагирующих с комплексоном III с образованием бесцветных комплексов, необходимо вводить соответственно большее количество реагента. Цветной реакции мешают щавелевая и лимонная кислоты, в то время как винная кислота не влияет на результаты определения.

Метод с использованием комплексона III применяют для определения хрома в бронзе [90], стали и алюминиевых сплавах [88], железных рудах [91, 92], хромовых рудах и керамических изделиях [93, 94].

Кроме комплексона III, в качестве реагента для фотометрического определения хрома применяют также комплексон IV (динатриевую соль 1,2-диаминодигидроксиэтантетрауксусной кислоты) [95, 97]. Сделаны также попытки применить для определения хрома некоторые другие комплексоны [98].

### Реагенты и растворы

1. Комплексон III, 2,5%-ный раствор, нейтрализованный разбавленной соляной кислотой по метиловому красному.

2. Стандартный раствор хрома(III), 1 мг/мл Сг. Растворяют 9,1970 г квасцов  $\text{CrNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в воде с добавлением 2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют водой до объема 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора 0,01 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Методика определения

К анализируемому раствору (20—30 мл), содержащему не более 5 мг Ст, прибавляют немного  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , 5 мл раствора комплексона III, добавляют раствор аммиака до pH 4—5 и нагревают до кипения. Раствор выдерживают при слабом кипении в течение 2 мин, затем охлаждают, разбавляют водой в мерной колбе емкостью 50 мл до метки и измеряют оптическую плотность при 540 мμ (желтый светофильтр) относительно воды.

## Другие методы определения хрома

В экстракционно-фотометрических методах определения хрома используются растворимые в хлороформе внутрикомплексные соединения хрома(III) с 8-оксихинолином [99], 8-оксихинальдином [99, 100] и теноилтрифторацетонном [101].

К высокочувствительным методам определения хрома(III) принадлежат методы с применением следующих реагентов: хромазуrola S [102, 103], пирокатехинового фиолетового [104], кармозина [105], ализарина S [106, 107] и *o*-аминофенилдитиокарбаминовой кислоты [107a].

В основу фотометрических методов с применением *o*-дианизидина [108, 109] и 3,3'-диаминобензидина [110] положена реакция окисления хромом(VI) указанных реагентов.

Хром(III) можно определять также с помощью пиридина-2,6-дикарбоновой [111, 112] и тиогликолевой [113] кислот и по окраске его пирофосфатного комплекса [114].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Beyermann K., Z. anal. Chem., 190, 4; 191, 346 (1962).
2. Bryan H. A., Dean J. A., Anal. Chem., 29, 1289 (1957).
3. Blundy P. D., Analyst, 83, 555 (1958).
4. Katz S. A., McNabb W. M., Hazel J. F., Anal. Chim. Acta, 25, 193 (1961).
5. Katz S. A., McNabb W. M., Hazel J. F., Anal. Chim. Acta, 27, 405 (1962).
6. Dinstl G., Hecht F., Mikrochim. Acta, 1962, 321.
7. Specker H., Arend A., Naturwissen., 48, 524 (1961).
8. Шевчук И. А., Симонова Т. Н., Укр. хим. ж., 30, 983 (1964).
9. Maack W. J., Kussy M. E., Rein J. E., Anal. Chem., 34, 1602 (1962).
- 9a. Deptula C., Roczniki Chem., 41, 3 (1967).
10. Fasolo G., Malvano R., Massaglia A., Anal. Chim. Acta, 29, 569 (1963).
11. Mann C. K., White J. C., Anal. Chem., 30, 989 (1958).
12. Brookshier R. K., Freund H., Anal. Chem., 23, 1110 (1951).
13. Glasner A., Steinberg M., Anal. Chem., 27, 2008 (1955).
14. Tuck D., Anal. Chim. Acta, 27, 296 (1962).
15. Fergusson J. E., Wilkins C. J., Young J. F., J. Chem. Soc., 1962, 2136.
16. Sastri M. N., Sundar D. S., Chemist-Analyst, 50, 101 (1961).
17. Sastri M. N., Sundar D. S., Z. anal. Chem., 195, 343 (1963).
18. Sastri M. N., Sundar D. S., Anal. Chim. Acta, 33, 340 (1965).
19. McKaveney J. P., Freiser H., Anal. Chem., 29, 290 (1957); 30, 1965 (1958).
20. Klug O. N., Metlenko A. I., Hung. Chim. Acta, 49, 123 (1966).
21. Sunderman D. N., Meinke W. W., Anal. Chem., 29, 1578 (1957).
22. Cline R. W., Simmons R. E., Rossmassler W. R., Anal. Chem., 30, 1117 (1958).
23. Yamamoto Y., J. Chem. Soc. Japan., Pure Chem. Sect., 81, 388 (1960).
24. Нозиков А. Н., ЖАХ, 17, 1076 (1962).
- 24a. Плотников В. Н., Кочетков В. Л., Губова Э. Г., ЖАХ, 22, 86 (1967).
25. Chuecas L., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 35, 240 (1966).
26. Kaufman S., Keyes L. S., Anal. Chem., 36, 1777 (1964).
27. Blair A. J., Pantony D. A., Anal. Chim. Acta, 14, 545 (1956).
28. Hall F. M., Bryson A., Anal. Chim. Acta, 24, 138 (1961).
29. Бабко А. К., Палуй А. А., ЖАХ, 5, 272 (1950).
30. Bose M., Anal. Chim. Acta, 10, 201, 209 (1954).
31. Pflaum R. T., Houtick L. C., J. Am. Chem. Soc., 78, 4862 (1956).
32. Lichtenstein I. E., Allen T. L., J. Am. Chem. Soc., 81, 1040 (1959); J. phys. Chem., 65, 1238 (1961).
33. Бабко А. К., Гетьман Т. Е., ЖОХ, 29, 2416 (1959).

34. *Minczewski J., Żmijewska W.*, Roczniki Chem., 34, 1559 (1960); Chem. anal., 5, 429 (1960).
35. *Sano H.*, Anal. Chim. Acta, 27, 398 (1962).
36. *Kemula W., Kublik Z., Najdeker E.*, Roczniki Chem., 36, 937 (1962).
37. *Коваленко Е. В., Петрашень В. И.*, ЖАХ, 18, 743 (1963).
38. *Zittel H. E.*, Anal. Chem., 35, 329 (1963).
39. *Marchart H.*, Anal. Chim. Acta, 30, 11 (1964).
40. *Szczepaniak W.*, Chem. anal., 9, 1115 (1964).
41. *Balt S., Van Dalen E.*, Anal. Chim. Acta, 25, 507 (1961); 27, 188 (1962); 29, 466 (1963); 30, 434 (1964).
42. *Allen T. L.*, Anal. Chem., 30, 447 (1958).
43. *Urone P. F.*, Anal. Chem., 27, 1355 (1955).
44. *Saltzman B. E.*, Anal. Chem., 24, 1016 (1952).
45. *Christe A. A., Kerr J. R., Knowles G., Lowden G. F.*, Analyst, 82, 336 (1957).
46. *Scholes P. H., Smith D. V.*, Metallurgia, 67, 153 (1963).
47. *Cline R. W., Simmons R. E., Rossmassler W. R.*, Anal. Chem., 30, 1117 (1958).
48. *Appelbaum J., Marshall J.*, Anal. Chim. Acta, 35, 409 (1966).
49. *Fröhlich F.*, Z. anal. Chem., 170, 383 (1959).
50. *Oelschläger W.*, Z. anal. Chem., 145, 81 (1955).
51. *McAloreen J. T., Reynolds G. F.*, Metallurgia, 57, 52 (1958).
52. *Dean J. A., Beverly M. L.*, Anal. Chem., 30, 977 (1958).
53. *Бабко А. Р., Гетьман Т. Е.*, Зав. лаб., 25, 1429 (1959).
54. *Kamtori O., Ono A.*, Japan Analyst, 14, 1137 (1965).
55. *Коваленко Е. В., Петрашень В. И.*, Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 101 (1965).
56. *Leo R., Brylka G.*, Chem. Techn., 4, 402 (1952).
57. *Imai T., Nagumo S.*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 61, 53 (1958).
58. *Luke C. L.*, Anal. Chem., 30, 359 (1958).
59. *Erdey L., Inczedy J.*, Hung. Chim. Acta, 4, 289 (1954).
60. *Dodson E. M.*, Anal. Chem., 34, 966 (1962).
61. *Chirnside R. C., Chuley H. J., Powell R. J., Proffitt P. M.*, Analyst, 88, 851 (1963).
62. *Сильниченко В. Г., Гриценко М. М.*, Зав. лаб., 31, 657 (1965).
63. *Norwitz G., Codell M.*, Anal. Chim. Acta, 9, 546 (1953).
64. *Pollock E. N., Zopatti L. P.*, Anal. Chim. Acta, 28, 68 (1963).
65. *Назаренко В. А., Шустова М. Б., Равицкая Р. Б., Никонова М. П.*, Зав. Лаб., 28, 537 (1962).
66. *Рябчиков Д. И., Лазарев А. И., Лазарева В. И.*, ЖАХ, 19, 1110 (1964).
67. *Żmijewska W.*, Chem. anal., 3, 994 (1958).
68. *Flatt R.*, Chimia, 13, 80 (1959).
69. *Flatt R., Cusani P.*, Anal. Chim. Acta, 21, 181 (1959).
70. *Gottlieb A., Hecht F.*, Mikrochemie, 35, 523 (1950).
71. *Grogan C. H., Cahnmann H. J., Lethco E.*, Anal. Chem., 27, 983 (1955).
72. *Hoffmann E. R., Comfort M. G.*, Microchem. J., 2, 263 (1959).
73. *Miller D. O., Yoe J. H.*, Clin. Chim. Acta, 4, 378 (1959).
- 73a. *Pilkington E. S., Smith P. R.*, Anal. Chim. Acta, 39, 321 (1967).
74. *Pilz W.*, Z. anal. Chem., 219, 350 (1966).
75. *Tong J. Y., King E. L.*, J. Am. Chem. Soc., 75, 6180 (1953).
76. *Cardone M. J., Compton J.*, Anal. Chem., 24, 1903 (1952).
77. *Holloway F.*, J. Am. Chem. Soc., 73, 224 (1952).
78. *Lacroix S., Labalade M.*, Anal. Chim. Acta, 3, 262 (1949).
79. *Lingane J. J., Collat J. W.*, Anal. Chem., 22, 166 (1950).
80. *Wood A. A.*, Analyst, 78, 54 (1953).
81. *Marczenko Z., Skorko-Trybula Z.*, Chem. anal., 5, 71 (1960).
82. *Савицес Е. И., Исхакова Е. И., Фляжников Л. Ф.*, Зав. лаб., 28, 412 (1962).
83. *Ziegler M., Pohl K. D.*, Z. anal. Chem., 204, 413 (1964).
84. *Přibil R., Klubalova J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 42 (1950).
85. *Nielsch W., Böltz G.*, Metall., 10, 916 (1956).
86. *Den Boef G., De Jong W. J., Krijn G. C., Poppe H.*, Anal. Chim. Acta, 23, 557 (1960).
87. *Kameswara Rao Y., Sundar D. S., Sasri M. N.*, Chemist-Analyst, 54, 86 (1965).
88. *Столярова К. П., Азресет Ф. Б.*, ЖАХ, 19, 457 (1964).
89. *Ham R. E.*, J. Am. Chem. Soc., 75, 5670 (1953).
90. *Горюшина В. Г., Гайлис Е. У.*, Зав. лаб., 21, 642 (1955).
91. *Nordling N. D.*, Chemist-Analyst, 49, 78 (1960).
92. *Усатенко Ю. И., Климович Е. А.*, Зав. лаб., 22, 279 (1956); Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 169 (1958).
93. *Пинус А. М.*, Зав. лаб., 23, 662 (1957).
94. *Bennett H., Marshall K.*, Analyst, 88, 877 (1963).
95. *Verma M. R., Bhuchar V. M., Agrawal K. S., Sharma R. K.*, Mikrochim. Acta, 1959, 766.

96. Khalifa H., Roberts J. E., Khater M. M., Z. anal. Chem., 188, 428 (1962).
97. Selmer-Olsen A. R., Anal. Chim. Acta, 26, 482 (1962).
98. Den Boef G., Poeder B. C., Anal. Chim. Acta, 30, 261 (1964).
99. Tandon J. P., Mehrotra R. C., Z. anal. Chem., 176, 87 (1960).
100. Motojima K., Hashitani H., Anal. Chem., 33, 239 (1961).
101. Majumdar S. K., De A. K., Anal. Chem., 32, 1337 (1960).
102. Malat M., Naturwissens., 48, 569 (1961).
103. Malat M., Hrachovcova M., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 2484 (1964).
104. De Angelis G., Chiacchierini E., Ricerca scient., 36, 53 (1966).
105. Крайнова Н. П., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 161 (1956).
106. Malik W. U., Haque R., Pratap C., Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 744 (1963).
107. Sangal S., Chim. analyt., 46, 492 (1964).
- 107a. Gagliardi E., Haas W., Z. anal. Chem., 147, 321 (1955).
108. Buscarons F., Artigas J., J. Annal. Chim. Acta, 16, 452 (1957).
109. Ariel M., Manka J., J. Anal. Chim. Acta, 16, 452 (1957).
110. Cheng K. L., Goydich B. L., Chemist-Analyst, 52, 73 (1963).
111. Hartkamp H., Z. anal. Chem., 187, 16 (1962).
112. Den Boef G., Poeder B. C., Z. anal. Chem., 199, 348 (1964).
113. Jacobsen E., Lund W., Anal. Chim. Acta, 36, 135 (1966).
114. Сонгина О. А., Даушева М. Р., Зав. лаб., 32, 910 (1966).

## ЦЕРИЙ

Церий (Ce, ат. вес 140,12) — один из наиболее распространенных редкоземельных элементов (см. стр. 311). В соединениях он может быть трех- или четырехвалентным. Трехвалентный церий обладает свойствами, характерными для всех редкоземельных элементов, а четырехвалентный церий по химическим свойствам подобен торию, цирконию и урану(IV). Гидроокись  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  осаждается при pH 7,5,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  — при pH ~1. Гидроокись  $\text{Ce}(\text{III})$  имеет белый цвет, гидроокись  $\text{Ce}(\text{IV})$  — желтый. Обе гидроокиси не обладают амфотерными свойствами. В щелочных средах прочность соединений  $\text{Ce}(\text{IV})$  возрастает.  $\text{Ce}(\text{III})$  можно окислить в кислой среде до  $\text{Ce}(\text{IV})$  с помощью висмутата натрия, окиси серебра(II), персульфата аммония (в присутствии  $\text{Ag}^+$ ) или бромата натрия (в среде 9 н.  $\text{HNO}_3$ ).

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ

### Осаждение

$\text{Ce}(\text{III})$ , как и другие редкоземельные элементы, можно выделить в виде труднорастворимого оксалата [1, 3] или фторида [3—6]. В качестве носителей наиболее удобно применять кальций или какой-либо редкоземельный элемент, например лантан.

Осаждая  $\text{Ce}(\text{IV})$  в виде гидроокиси при pH ~1, можно отделить его от других редкоземельных элементов, гидроокиси которых осаждаются при pH 6,3—7,8. В качестве носителей используются титан, цирконий или железо(III). От других редкоземельных элементов  $\text{Ce}(\text{IV})$  отделяют осаждением из азотнокислых растворов в виде подата [7].

### Экстракция

$\text{Ce}(\text{IV})$  выделяют экстракцией метилизобутилкетонном [8], трибутилфосфатом [2, 9] или нитроэтаном [10] из растворов с высокой концентрацией азотной кислоты. Этот способ позволяет отделять церий от остальных редкоземельных элементов. Вместе с церием экстрагируются уран, торий и цирконий. Судзуки и Оки [11] отделяют  $\text{Ce}(\text{IV})$  экстракцией в виде ацетилацетоната.

О других методах отделения церия как одного из редкоземельных элементов см. стр. 312.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ

Фотометрические методы определения церия делятся на три группы: 1) методы с использованием  $\text{Ce(III)}$ , общие для всех редкоземельных элементов (рассмотрены в разделе «Редкоземельные элементы»); 2) методы, основанные на цветных реакциях  $\text{Ce(IV)}$  и использовании собственной окраски ионов  $\text{Ce(IV)}$ , и 3) косвенные методы, в которых цветная реакция (возникновение или исчезновение окраски) происходит в результате окисления соответствующих органических веществ посредством  $\text{Ce(IV)}$ . Методы 2-й и 3-й групп не требуют отделения церия от других редкоземельных элементов.

Ниже подробно описаны два метода 2-й группы: экстракционно-фотометрический метод с применением 8-оксихинолина и метод с применением формальдоксима. Они обладают невысокой чувствительностью по сравнению с другими методами, общими для всех редкоземельных элементов (например, с применением арсеназо I или арсеназо III).

## 8-Оксихинолиновый метод

8-Оксихинолин (оксин) образует в аммиачно-щелочных растворах с  $\text{Ce(IV)}$  внутрикомплексное соединение, трудно растворимое в воде, экстрагируемое хлороформом и другими органическими растворителями. Получаемые экстракты окрашены в коричнево-красный цвет, что используется для фотометрического определения церия [12—15].

В первых работах по 8-оксихинолиновому методу приводятся ошибочные данные о том, что в окрашенном экстракте содержится оксихинолилат церия(III) [12, 13]. Позже Алимарин и сотр. [14] показали, что церий в коричнево-красном оксихинолилате является четырехвалентным. В присутствии восстановителей образуется слабо окрашенный в желтый цвет оксихинолилат церия(III). В отсутствие восстановителей желтый оксихинолилат церия(III) вследствие окисления кислородом воздуха быстро переходит в интенсивно окрашенный оксихинолилат церия(IV).

В хлороформном растворе максимум поглощения комплекса находится при 495 м. Молярный коэффициент погашения при этой длине волны составляет  $6,7 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,048). Оптическая плотность хлороформных экстрактов устойчива во времени.

Другие редкоземельные элементы и торий, подобно церию(III), образуют оксихинолинаты желтого цвета (эти элементы сопутствуют церию при выделении его в виде оксалата или фторида). Их оксихинолинаты слабо поглощают при 495 м; для устранения их мешающего влияния рекомендуется оптическую плотность оксихинолината церия(IV) измерять при  $\sim 530$  м (при этой длине волны чувствительность определения церия немного ниже, чем при 495 м).

Хлороформ экстрагирует оксихинолилат церия(IV) практически полностью, если pH аммиачно-щелочного водного раствора находится в пределах 9,9—10,6. Кривые поглощения растворов оксихинолината церия(IV) в дихлорэтаноле, четыреххлористом углероде и бензоле несколько отличаются от кривой поглощения хлороформного раствора. В хлороформе оптическая плотность максимальная.

В присутствии цитратов в водном растворе оксихинолилат церия(IV) экстрагируется не полностью. Анализируемый раствор не должен содержать других металлов I—IV групп, кроме редкоземельных элементов и тория. Титан не экстрагируется из раствора с pH 9,9—10,5 в присутствии комплекса III [14].

Оксихинолиновым методом определяют церий в чугунах и сталях [12, 15].

Мисуми и Нагано [16] для определения церия применили 2-метил-8-оксихинолин. Максимум поглощения комплекса в растворе  $\text{CCl}_4$  находится при 485 м.



### Реагенты и растворы

1. 8-Оксихинолин, 1%-ный этанольный раствор.
2. Стандартный раствор церия, 1 мг/мл Се. 3,1000 г нитрата церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде с добавлением 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и разбавляют водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.
3. Щавелевая кислота, 8%-ный раствор.
4. Хлороформ.

### Методика определения

Отделение церия в виде оксалата. К кислому анализируемому раствору прибавляют 5—20 мл (в зависимости от концентрации других металлов) раствора щавелевой кислоты и 3—6 мг лантана (в виде соли). Устанавливают pH раствора в пределах 2—3, нагревают до 70—80° и выдерживают при этой температуре в течение часа. Через 2—3 час осадок отфильтровывают, тщательно промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты и водой. Осадок прокаливают до образования окислов и растворяют в небольшом количестве горячей 4 н. соляной кислоты.

Определение церия. Полученный кислый раствор, содержащий не более 0,5 мг Се, разбавляют водой до 10—15 мл, прибавляют 1 мл раствора 8-оксихинолина, 2 капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и аммиак (1:1) до появления розовой окраски. Затем добавляют еще 1 мл аммиака (1:1) (pH раствора после этого находится в пределах 9,9—10,6) и раствор количественно переносят в делительную воронку. Образовавшийся оксихинолилат церия экстрагируют двумя порциями хлороформа. Продолжительность встряхивания с каждой порцией 5 мин. Объединенные экстракты помещают в мерную колбу емкостью 50 мл (или меньшей емкости в соответствии с количеством церия), разбавляют хлороформом до метки и измеряют оптическую плотность при 530 нм (желто-зеленый светофильтр) относительно хлороформа.

### Формальдоксимный метод

После подщелачивания раствора, содержащего ионы церия и избыток формальдоксима  $\text{H}_2\text{C} = \text{NOH}$  (см. стр. 57), под воздействием кислорода воздуха раствор окрашивается в оранжевый цвет [3, 17, 18]. При этом образуется комплекс  $[\text{Ce}(\text{CH}_2\text{NO})_6]^{2-}$ , а также небольшие количества гидроксил-содержащих формальдоксимных комплексов церия(IV). Наиболее подходящая концентрация едкого натра составляет 0,05—0,1 г-экв/л. Окраска устойчива в течение 5—15 мин после прибавления реагентов, после чего интенсивность ее снижается.

Максимум поглощения комплекса находится в ближней ультрафиолетовой области. При  $\lambda_{\text{макс}} = 340$  нм молярный коэффициент погашения составляет  $4,7 \cdot 10^3$ ; при 400 нм он равен  $3,2 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,023).

Реакции формальдоксима с церием не мешают цитраты, тартраты, оксалаты и сульфосалицилаты. Раствор не должен содержать фторидов, фосфатов и комплексонатов, которые образуют более устойчивые соединения с церием, чем формальдоксим. Аскорбиновая кислота обладает восстановительными свойствами и поэтому мешает реакции, делая невозможным переход бесцветного комплекса формальдоксима с церием(III) в окрашенный комплекс с церием(IV).

Цианиды, не влияя на реакцию церия с формальдоксимом, маскируют присутствующие в растворе ионы Ni, Co, Cu и Fe(II). Другие редкоземельные элементы, а также торий образуют с формальдоксимом бесцветные комплексы и не мешают определению церия. Присутствие этих элементов наряду с пе-

рием в анализируемом растворе может быть полезным при малом содержании церия, когда редкоземельные элементы играют роль носителя при выделении церия в виде оксалата или фторида. Перед определением церия с помощью формальдоксима необходимо тщательно отделить марганец.

Формальдоксимовым методом церий определяют в апатитовых концентратах [3, 17].

#### *Реагенты и растворы*

1. Формальдоксим, 1 М раствор. О способе приготовления см. стр. 235.
2. Стандартный раствор церия, 1 мг/мл Се. О способе приготовления см. на стр. 460.
3. Едкий натр, 1 н. раствор.

#### *Методика определения*

В мерную колбу емкостью 50 мл вносят анализируемый раствор, содержащий не более 1,0 мг Се, прибавляют 5 мл раствора формальдоксима, нейтрализуют 1 н. раствором NaOH и к нейтральному раствору прибавляют еще 4 мл раствора NaOH. Разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность при 400 нм (голубой светофильтр) относительно воды.

**Примечания:** 1. Если церий перед его определением с формальдоксимом выделяют в виде оксалата, то хорошо промытый осадок растворяют в горячей разбавленной HCl и после охлаждения раствора проводят цветную реакцию. Для отделения церия от марганца оксалатным методом необходимо повторить осаждение оксалатов.

2. При отделении церия осаждением в виде фторида промытый осадок нагревают с серной (или хлорной) кислотой до выделения дыма, чтобы удалить HF. Остаток после охлаждения разбавляют водой и проводят реакцию с формальдоксимом.

3. Добавление KCN (10—20 мг) перед введением формальдоксима предупреждает цветную реакцию реагента с присутствующими Ni, Co, Cu и Fe. В присутствии Fe рекомендуется вместе с KCN добавлять небольшое количество  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ .

#### *Другие методы определения церия*

Ионы церия(IV) в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HNO}_3$  обладают желтой окраской с максимумом поглощения при 320 нм. Молярный коэффициент поглощения при этой длине волны составляет  $5,6 \cdot 10^3$ ; при  $\sim 400$  нм поглощение в шесть раз меньше [19—23]. По собственному поглощению определяют относительно большие количества церия. Для окисления церия(III) чаще всего применяют персульфат калия в среде серной кислоты ( $>0,1$  н.) в присутствии ионов серебра в качестве катализатора. Чтобы уменьшить влияние других веществ, содержащихся в растворе и поглощающих в ближней ультрафиолетовой части спектра, рекомендуется в качестве раствора сравнения применять анализируемый раствор в той же концентрации после восстановления церия(IV) щавелевой кислотой [21] или азидом натрия [5] (азид натрия не восстанавливает  $\text{Cr(VI)}$ ).

Если к раствору церия(III) прибавить избыток карбоната калия и перекись водорода, раствор окрашивается в желтый цвет; максимум поглощения соответствует 304 нм [24, 25]. Раствор имеет коллоидный характер. Истинный раствор комплекса церия(IV) с перекисью водорода получают в щелочной среде в присутствии цитратов [26, 27] или комплексона III [28—30]. В видимой области спектра методы, основанные на использовании перекисного комплекса церия(IV), обладают малой чувствительностью.

Церий(IV) экстрагируют из среды 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  теноилтрифторацетоном в ксилоле. Окрашенный экстракт фотометрируют при 450 нм [31—33].

Шахова и Гаврилова [34] используют для определения церия желтую цериевомолибденовую гетерополикислоту, а Пюшель [35] — красный комплекс церия(IV) с тайроном (1,2-диоксibenзол-3,5-дисульфат натрия).

На окислительном действии церия(IV) основан часто применяемый ферроинный метод (ферроин — комплекс железа(II) с 1,10-фенантролином). По ослаблению окраски ферроина находят содержание церия [36—38]. В подобных методах к раствору церия(IV) прибавляют известное количество железа(II), часть которого восстанавливает церий(IV) до церия(III). Окислившееся железо определяют с помощью роданида [39], с помощью 1,10-фенантролина можно также определить неокислившееся железо(II) [39, 40].

Многие фотометрические методы определения церия основаны на цветных реакциях, протекающих при окислении церием(IV) диазидина [41, 42], бензидина [43], вератрола (о-диметоксибензола) [44], о-толидина [45, 46], диантипирилметана и других производных антипирина [47], метиленового голубого [2, 48], сульфаниловой кислоты [49], фенил-антраниловой кислоты, [50], тетрона (N,N'-тетраметил-о-толидин) (молярный коэффициент поглощения  $2,35 \cdot 10^4$  при  $\lambda_{\text{макс}} = 470$  нм) [51], метилового красного [52] и N, N'-ди- $\beta$ -оксипропил-о-фенилендиамина [53].

Косвенным перманганатным методом [4] содержание церия определяют по ослаблению окраски раствора  $\text{KMnO}_4$  после окисления церия(III) до церия (IV).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Руденко Э. И., Швайгер М. И., Зав. лаб., 30, 400 (1964).
2. Еремин Ю. Г., Раевская В. В., Романов П. Н., ЖАХ, 21, 1303 (1966).
3. Marzenko Z. Hung. Chim. Acta, 26, 347 (1961).
4. Лев И. Е., Костун М. С., Зав. лаб., 28, 273 (1962).
5. Корчемная Е. К., Рябчиков Д. И., Наумова В. И., 28, 539 (1962).
6. Gräbner H. J., Z. anal. Chem., 201, 401 (1964).
7. Willard H. H., T'sai Yu S., Anal. Chem., 25, 1754 (1953).
8. Glendenin L. E., Flynn K. F., Buchanan R. F., Steinberg E. P., Anal. Chem., 27, 59 (1955).
9. Николаев А. В., Рябинин А. И., Афанасьев Ю. А., ДАН СССР, 150, 820 (1963).
10. Marsh S. F., Maesck W. J., Booman G. L., Rein J. E., Anal. Chem., 34, 1406 (1962).
11. Suzuki N., Oki S., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 233, 237 (1962); 38, 522 (1965).
12. Westwood W., Mayer A., Analyst, 73, 275 (1948).
13. Misumi S., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 67 (1953).
14. Алимарин И. П., Пржевальский Е. С., Пуздренкова И. В., Головина А. П., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 8, 152 (1958).
15. Roberts J. E., Ryterband M. J., Anal. Chem., 37, 1585 (1965).
16. Misumi S., Nagano N., Anal. Chem., 34, 1723 (1962).
17. Marzenko Z., Minczewski J., Chem. anal., 5, 903 (1960).
18. Marzenko Z., Anal. Chim. Acta, 31, 224 (1964).
19. Freedman A. J., Hume D. N., Anal. Chem., 22, 932 (1950).
20. Medalla A. I., Byrne B. J., Anal. Chem., 23, 453 (1951).
21. Huré J., Saint James-Schonberg R., Anal. Chim. Acta, 9, 415 (1953).
22. Gottschalk G., Bartsch H., Z. anal. Chem., 174, 423 (1960).
23. Blatz L. A., Anal. Chem., 33, 249 (1961).
24. Telep G., Boltz D. F., Anal. Chem., 25, 971 (1953).
25. Conca N., Merritt C., Anal. Chem., 28, 206 (1956).
26. Рябчиков Д. И., Стрелкова З. Г., ЖАХ, 3, 226 (1948).
27. Бабко А. К., Волкова А. И., Укр. хим. ж., 20, 211 (1954).
28. Malinek M., Klir L., Chem. Listy, 50, 1317 (1956).
29. Бабко А. К., Еремин О. М., ЖАХ, 13, 206 (1958).
30. Федоров А. А., Озерская Ф. А., Зав. лаб., 27, 139 (1961).
31. Khopkar S. M., De A. K., Anal. Chem., 32, 478 (1960).
32. Onishi H., Banks C. V., Anal. Chem., 35, 1887 (1963).
33. Onishi H., Toita Y., Anal. Chem., 36, 1867 (1964).
34. Шахова З. Ф., Гаприлова С. А., ЖАХ, 13, 211 (1958).
35. Püschel R., Mikrochim. Acta, 1960, 344.
36. Корабельник Р. К., ЖАХ, 11, 419 (1956).
37. Culkin F., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 24, 167 (1961).
38. Culkin F., Riley J. P., Anal. Chim. Acta, 32, 197 (1965).
39. Verbeek F., Bull. Soc. Chim. Belges, 70, 415 (1961).
40. Gordon L., Feibush A. M., Anal. Chem., 27, 1050 (1955).
41. Popa G., Negoiu D., Baiulescu G., Z. anal. Chem., 167, 329 (1959).
42. Thomann H. J., Junghans U., Neue Hütte, 7, 421 (1962).
43. Murthy T. K., Raghava Rao B. S., J. Indian Chem. Soc., 27, 383 (1950).

44. Antoniadou H. N., Chemist-Analyst, 44, 34 (1955).
45. Иорданов Н., Дацев Х., ЖАХ, 15, 443 (1960).
46. Лев И. Е., Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. технол., 8, 698 (1965).
47. Канаев Н. А., ЖАХ, 18, 575 (1963).
48. Goto H., Kakita Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 79, 1524 (1958).
49. Sarma P. L., Dieter L. H., Talanta, 13, 347 (1966).
50. Бондарева Т. Н., Шерев В. С., Перкина В. П., Зав. лаб., 32, 907 (1966).
51. Иорданов Н., Антонова Н., Дацев Х., Talanta, 13, 1459 (1966).
52. Черкесов А. И., Жигалкина Т. С., ЖАХ, 16, 364 (1961).
53. Kasterka B., Ostrowski S., Chem. anal., 11, 1135 (1966).

## ЦИНК

Цинк (Zn, ат. вес 65,37) встречается только в двухвалентном состоянии, обладает амфотерными свойствами. Гидроокись  $Zn(OH)_2$  осаждается при pH 6,8, а при избытке щелочи растворяется с образованием цинкатыных анионов.  $Zn(OH)_2$  легко растворяется в аммиаке, превращаясь в аммиачный комплекс. Белый сульфид цинка осаждается при pH 1,2. Цинк образует прочные комплексы с цианидами и с комплексом III; комплексы цинка с хлоридами и роданидами менее устойчивы.

### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

#### Осаждение

Небольшие количества цинка выделяют в виде сульфида из слабо кислого раствора, содержащего тартраты. В качестве носителя чаще всего используют кадмий, медь или ртуть [1, 2]. Ртуть легко удалить, нагревая выделенный осадок. Чтобы отделить от кадмия следы цинка, кадмий связывают в иодидный комплекс, а цинк осаждают при pH 8,3 [1] в виде гидроокиси вместе с алюминием в качестве носителя. При выделении цинка в виде гидроокиси из умеренно щелочной среды в качестве носителя применяют  $Mg(OH)_2$  [3]. Таким способом отделяют цинк от больших количеств сурьмы и олова.

Анионный роданидный комплекс цинка образует с основными красителями (например, метиленовым голубым, метиловым фиолетовым, роданином В, малахитовым зеленым, акридином) труднорастворимые соединения [4], которые используются для отделения малых количеств цинка от других металлов, в частности от кадмия [5] и никеля [6].

#### Экстракция

Из многочисленных экстракционных методов отделения цинка лучшим является метод, по которому цинк вместе со следами других тяжелых металлов экстрагируют дитизоном [7—9]. Этот метод подробно описан ниже.

Для предварительного отделения цинка экстракцией можно применять также диэтилдитиокарбамат [10, 11].

Для экстракционного отделения цинка используют роданидные комплексы этого металла [12]. Назаренко и сотр. [13] экстрагируют хлороформом при pH 5 пиридинроданидный комплекс цинка. Роданидные комплексы цинка можно экстрагировать изоамиловым спиртом [12, 14] или гексоном [2].

Хлоридные комплексы цинка в присутствии аминов, как, например, триэтилоксиламина [15, 16] и диоктилметиламина [17, 18], используются для отделения цинка с помощью кислоты или трихлорэтилена.

Пич и Пихлер [19] отделяют цинк от многих металлов, экстрагируя его хлороформом в виде комплекса с ди-н-бутилариновой кислотой.

### Ионный обмен и другие методы

В методах с применением ионообменников [20—24] используют различную прочность хлоридных комплексов цинка и других металлов. Согласно Нишимуру и Сенделу [24], сильно основной анионит дауэкс-1 сорбирует цинк из 2 н. раствора соляной кислоты, а затем цинк вымывают с колонки 0,001 н. соляной кислотой.

Цинк и кадмий удерживаются на анионите амберлит IRA-400 при пропускании их раствора в 2 н. соляной кислоте [20]. Затем кадмий закрепляют на колонке при помощи подистоводородной кислоты, а цинк вымывают 0,25 н. азотной кислотой. Из кислого раствора, содержащего иодиды и сульфаты, на анионите сорбируется только кадмий, а цинк переходит в элюат [25].

Гайлман и Ниб [25, 27] отделяют небольшие количества цинка из пиритных руд и бокситов путем возгонки в струе водорода при  $1100^{\circ}$ .

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

Ни один из известных фотометрических методов определения цинка нельзя сравнить с методом, в котором применяют дитизон. Заслуживают упоминания методы с использованием цинкона и 1-(2-пиридилазо)нафтола-2, однако они уступают по чувствительности методу с применением дитизона и не превосходят его в других отношениях.

#### Метод с применением дитизона

Метод определения цинка с применением дитизона относится к наиболее чувствительным фотометрическим методам. Молярный коэффициент поглощения дитизоната цинка в растворе четыреххлористого углерода при  $\lambda_{\text{макс}} = 538 \text{ нм}$  равен  $9,26 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 1,42). При соответствующем выборе значения pH и маскирующих веществ этот метод является специфическим для цинка [28—30].

При действии на водный раствор (pH 4—11), содержащий ионы цинка, раствором дитизона  $\text{H}_2\text{Dz}$  в четыреххлористом углероде (см. стр. 37) образуется растворимый в  $\text{CCl}_4$  дитизонат цинка  $\text{Zn}(\text{HDz})_2$ , причем слой органического растворителя изменяет свою окраску с зеленой на розовую. Экстракция цинка в органическую фазу протекает довольно медленно.

В качестве маскирующего реагента чаще всего применяется гипосульфит натрия. При pH 4,0—5,5 (среда ацетатного буфера) гипосульфит образует прочные комплексы с Cu, Ag, Hg, Bi, Pb и Cd, чем и препятствует реакции ионов этих металлов с дитизоном. Гипосульфит маскирует также сравнительно небольшие количества ионов никеля и кобальта. При больших концентрациях этих металлов рекомендуется добавлять в качестве маскирующего средства немного цианида. Для маскирования металлов в дитизоновом методе определения цинка можно также применять иод, тиомочевину [31], диэтилдитиокарбамат натрия или другие дитиокарбаматы [32—326].

Если количество кадмия в анализируемом растворе превышает количество цинка, то, несмотря на маскирующее действие гипосульфита, немного кадмия переходит в экстракт четыреххлористого углерода. Кадмий можно вымыть из экстракта встряхиванием с разбавленным раствором сульфида натрия. Сульфид кадмия прочнее комплекса с дитизоном.

В присутствии Fe, Al, Ti и других легко гидролизующихся металлов до начала экстракции цинка из раствора в уксусной кислоте к анализируемому раствору добавляют тартрат или цитрат.

Чтобы перевести цинк из слоя четыреххлористого углерода в водную фазу, экстракт встряхивают с 0,01—0,02 н. минеральной кислотой. Для более тщательного отделения цинка рекомендуют проводить экстракцию дважды.

Первый экстракт анализируемого раствора разлагают разбавленной кислотой, добавляя к водному раствору ацетатный буфер и гипосульфит и экстрагируя снова дитизоном.

При определении цинка дитизоном чаще используют одноцветный метод, реже двухцветный или экстракционное титрование [33, 34].

Избыток дитизона в одноцветном методе удаляют из экстракта встряхиванием с разбавленным раствором аммиака. Однако при определении следов цинка следует помнить, что растворы аммиака часто содержат следы цинка. Экстракт дитизоната цинка промывают для удаления свободного дитизона раствором, содержащим гипосульфит, который должен разложить примесь дитизонатов других металлов.

Из общего экстракта в четыреххлористом углероде дитизонатов цинка, кадмия, никеля и кобальта (т. е. металлов, образующих растворимые аммиачные комплексы) можно количественно отделить цинк и кадмий, используя различную устойчивость этих четырех металлов к действию кислот [9, 35]. Дитизонаты никеля и кобальта образуются начиная с pH 4; они сравнительно трудно поддаются разложению даже при действии на них довольно концентрированных минеральных кислот. Дитизонаты цинка и кадмия образуются в тех же условиях, что и дитизонаты кобальта и никеля, но легко разлагаются разбавленной соляной кислотой. При встряхивании экстракта в четыреххлористом углероде с двумя порциями разбавленной соляной кислоты (pH ~2, длительность каждого встряхивания 30 сек) цинк и кадмий количественно переходят в водный слой, а дитизонаты никеля и кобальта остаются нерастворившимися в органической фазе. После реакции с первой порцией разбавленного раствора соляной кислоты необходимо обработать фазу четыреххлористого углерода разбавленным аммиаком для удаления дитизона, который образовался при разложении дитизонатов цинка и кадмия.

Вместо четыреххлористого углерода можно также применять хлороформ или бензол [36].

Манита [37] определяет цинк в однофазной водно-спиртовой системе при pH 11, используя спиртовой раствор дитизона. Уэлли [38] также применяет однофазную систему, состоящую из воды и метилцеллюлозы.

При определении цинка дитизон можно заменить его аналогом ди-2-нафтилтиокарбазоном [39].

Метод определения цинка с применением дитизона используется очень широко. Этим методом определяют цинк в кадмии и его солях [25, 40], олове [35], сплавах для подшипников [14], никеле [6, 16], галлии [41], индии и таллии [13], стали [42], алюминии и его соединениях [43, 44], серебре [45], боре [46], метеоритах [24], кремнийсодержащих минералах [47], щелочах [8], почвах [36], сточных водах [48—50], смазках [51], биологических материалах [34, 52], пищевых продуктах [33, 53, 54], органических веществах [55, 56].

#### *Реагенты и растворы*

1. Дитизон, 0,002%-ный раствор в четыреххлористом углероде. О способе приготовления см. стр. 362.

2. Стандартный раствор цинка, 1 мг/мл Zn. Растворяют 1,0000 г металлического цинка соответствующей чистоты в 15 мл соляной кислоты (1:1) и разбавляют раствор водой в мерной колбе до объема 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

3. Ацетатный буферный раствор с pH 4,7. Растворяют в воде 40 г ацетата натрия и 30 г ледяной уксусной кислоты, доливают раствор водой до объема 250 мл. Очищают раствор от следов металла встряхиванием с несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Хранят раствор в сосуде из полиэтилена.

4. Гипосульфит натрия, 10%-ный раствор. Раствор очищают от следов металла путем встряхивания с раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Хранят раствор в полиэтиленовом сосуде.

5. Раствор для промывания получают, смешивая 10 мл раствора (3) и 10 мл раствора (4) и разбавляя полученный раствор водой до объема 100 мл. Приготавливают его непосредственно перед употреблением.

6. Аммиак, раствор. Воду, дважды перегнанную в кварцевом приборе, насыщают газообразным аммиаком из баллона. Воду, насыщаемую аммиаком в полиэтиленовом сосуде, охлаждают в бане с водой и льдом.

7. Четыреххлористый углерод.

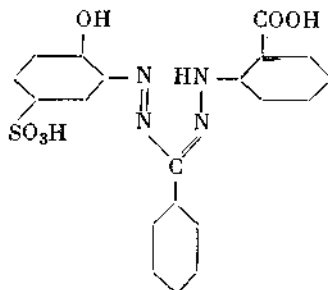
### Методика определения

Слабо кислый анализируемый раствор (рН 2—3) объемом не более 25 мл, содержащий не более 20 мкг цинка, вносят в делительную воронку, добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, 5 мл раствора гипосульфита и встряхивают с несколькими порциями раствора дитизона в четыреххлористом углероде (1 мл 0,002%-ного раствора дитизона соответствует 2,6 мкг цинка) до тех пор, пока зеленый слой четыреххлористого углерода не перестанет изменять свою окраску. Каждое встряхивание с дитизоном должно продолжаться не менее 2 мин (рекомендуется механическое встряхивание). Объединенные экстракты промывают двумя порциями по 5 мл раствора для промывания. Слой четыреххлористого углерода отмывают от свободного дитизона разбавленным раствором аммиака (1 капля конц. раствора аммиака на 25 мл воды). Розовый раствор дитизоната цинка доливают четыреххлористым углеродом в мерной колбочке емкостью 50 мл (или меньше в зависимости от степени окрашивания) и перемешивают. Если раствор мутнеет из-за образования эмульсии, его фильтруют через бумажный фильтр, промытый сначала разбавленным раствором дитизона, а затем четыреххлористым углеродом. Прозрачный раствор фотометрируют при 538 нм (зеленый фильтр), используя растворитель в качестве раствора сравнения.

**П р и м е ч а н и е.** При определении следовых количеств цинка обязательно надо проводить холостой опыт, так как цинк содержится в реагентах, воде и химической посуде.

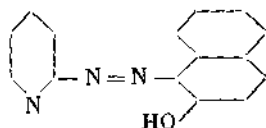
### Другие методы определения цинка

Для фотометрического определения цинка используется введенный Йоз и Рашем [57, 58] 2-карбокси-2'-окси-5'-сульфоформазилбензол, известный также под названием цинкон



В слабо щелочной среде (рН 9) ионы цинка образуют с цинконом окрашенный в синий цвет комплекс (при  $\lambda_{\text{макс}} = 625$  нм молярный коэффициент погашения равен  $2 \cdot 10^4$ ). Протеканию цветной реакции препятствуют многие металлы, поэтому цинк необходимо предварительно отделять [15, 60]. Цинкон используют для определения цинка в биологических [11, 61] и растительных материалах [22] и в водах [62].

1-(2-Пиридилазо) нафтол-2 дает с ионами цинка при pH 6—10 красный комп-



лекс ( $\lambda_{\text{макс}} = 530 \text{ нм}$ ), который можно экстрагировать хлороформом. Этот реагент используют для определения цинка в меди [63], никеле [63] и его сплавах [18].

Из органических реагентов, часто используемых в фотометрическом анализе, для определения цинка применяют 8-оксихинолин [64—66]. Цинк можно также определять турбидиметрическим методом, используя для этой цели диэтилдитиокарбамат натрия [67, 68].

В экстракционно-фотометрических методах определения цинка применяют анионный роданидный комплекс цинка, который образует окрашенные соединения с основными красителями (метилловым фиолетовым [69, 70], родамином В [71, 72], производными антипирина [74]). Эти комплексы можно экстрагировать эфиром или удерживать в водной среде в виде псевдорастворов в присутствии защитных коллоидов.

В других фотометрических методах определения цинка используют следующие органические реагенты: ксиленоловый оранжевый [75], индоксин [76], мурексид (известный реагент на кальций) [77], 1-(2-тиазолилазо)нафтол-2 [78], тетрафенилпорфин [79], 3-окси-1-о-нитрофенил-3-фенилтриазол [80], производное 1-аминонафтол-2-4-сульфокислоты [81].

Небольшие количества металлического цинка в окиси цинка можно определить косвенным методом. Цинк окисляют бихроматом, а непрореагировавшую часть бихромата — хром(VI) — определяют фотометрически с дифенилкарбазидом [82].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чуйко В. Т., Дьяченко Н. П., ЖНХ, 7, 903 (1962).
2. Kinninen J., Wennerstrand B., Chemist-Analyst, 42, 34, 80 (1953).
3. Дьяченко Н. П., Труды комиссии по анал. хим. АН СССР, 15, 271 (1965).
4. Бабко А. К., Марченко П. В., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 9, 65 (1958).
5. Марченко П. В., Зав. лаб., 25, 532 (1960).
6. Филиппова Н. А., Лурье Ю. Ю., Зав. лаб., 16, 912 (1950).
7. Margerum D. W., Santacana F., Anal. Chem., 32, 1157 (1960).
8. Marczenko Z., Mikrochim. Acta, 1965, 281.
9. Марченко З., Мойски М., Касюра К., ЖАХ, 22, 1805 (1967).
10. Jones G. B., Anal. Chim. Acta, 11, 88 (1954).
11. Stewart J. A., Bartlett J. C., Anal. Chem., 30, 404 (1958).
12. Катаев Г. А., Шнаер И. С., Изв. высш. учебн. завед., хим. и хим. технол., 7, 891 (1964).
13. Назаренко В. А., Фуга Н. А., Флянтикова Г. В., Эстериус К. А., Зав. лаб., 26, 131 (1960).
14. Костин Н. В., Пашилкин А. С., Вестн. МГУ, 1960, № 1, 49; 1961, № 1, 64.
15. Scroggie L. E., Dean J. A., Anal. Chim. Acta, 21, 282 (1959).
16. Ott W. L., MacMillan H. R., Hatch W. R., Anal. Chem., 36, 363 (1964).
17. Mahiman H. A., Leddicotte G. W., Moore F. L., Anal. Chem., 26, 1939 (1954).
18. Andrew T. R., Nichols P. N., Analyst, 90, 161 (1965).
19. Pietsch R., Pichler E., Mikrochim. Acta, 1961, 914.
20. Hunter J. A., Miller C. C., Analyst, 81, 79 (1956).
21. Kallmann S., Steele C. G., Chu N. Y., Anal. Chem., 28, 230 (1956).
22. Maier R. H., Bullock J. S., Anal. Chim. Acta, 19, 354 (1958).
23. Saepesa M. H., Зав. лаб., 24, 387 (1958).
24. Nishimura M., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, 26, 242 (1962).
25. Baggott E. R., Willcocks R. G., Analyst, 80, 53 (1955).
26. Geilmann W., Neeb R., Angew. Chem., 67, 26 (1955).
27. Geilmann W., Neeb R., Eschnauer H., Z. anal. Chem., 154, 418 (1957).
28. Irving H., Bell C. F., Williams R. J., J. Chem. Soc., 1952, 356.
29. Schweitzer G. K., Honaker C. B., Anal. Chim. Acta, 19, 224 (1958).



30. Stary J., Růžicka J., Talanta, 8, 296 (1961).
31. Дьяченко Н. П., Чуйко В. Т., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 14, 303 (1963).
32. Hulanicki A., Chem. anal., 11, 1081 (1966).
- 32a. Hulanicki A., Minczewska M., Talanta, 14, 677 (1967).
- 32b. Galik A., Talanta, 14, 731 (1967).
33. Analytical Methods Committee, Analyst, 73, 304 (1948).
34. Kagi J. H., Vallee B. L., Anal. Chem., 30, 1951 (1958).
35. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 10, 449 (1965).
36. Koter M., Krauze A., Bardzicka B., Chem. anal., 10, 1247 (1965).
37. Манума М. Д., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 7, 194 (1956).
38. Vallee B. L., Anal. Chem., 26, 914 (1954).
39. Martin A. E., Anal. Chem., 25, 1853 (1953).
40. Дьяченко Н. П., Чуйко В. Т., Зав. лаб., 29, 522 (1963).
41. Monnier D., Prod'hom G., Anal. Chim. Acta, 31, 101 (1964).
42. Bricker L. G., Weinberg S., Proctor K. L., Anal. Chem., 17, 661 (1945).
43. Jean M., Anal. Chim. Acta, 7, 338 (1952).
44. Monnier D., Prod'hom G., Anal. Chim. Acta, 30, 358 (1964).
45. Marczenko Z., Kasiura K., Chem. anal., 9, 87 (1964).
46. Marczenko Z., Chem. anal., 9, 1093 (1964).
47. Stanton R. E., McDonald A. J., Carmichael I., Analyst, 87, 134 (1962).
48. Christie A. A., Kerr J. R., Knowles G., Lowden G. F., Analyst, 82, 336 (1957).
49. Committee Analysis of Trade Effluents, Analyst, 82, 443 (1957).
50. Mills E. V., Brown B. L., Analyst, 89, 551 (1964).
51. Marple T. L., Matsuyama G., Burdett L. W., Anal. Chem., 30, 937 (1958).
52. Erdey L., Rady G., Kaplar L., Hung. Chim. Acta, 3, 315 (1953).
53. Francis A. C., Pilgrim A. J., Analyst, 82, 289 (1957).
54. Duffield W. D., Analyst, 83, 503 (1958).
55. Westoo G., Analyst, 88, 287 (1963).
56. Page E. R., Analyst, 90, 435 (1965).
57. Yoe J. H., Rush R. M., Anal. Chim. Acta, 6, 526 (1952).
58. Rush R. M., Yoe J. H., Anal. Chem., 26, 1345 (1954).
59. Maier R. H., Kuykendall J. R., Chemist-Analyst, 47, 4 (1958).
60. Frierson W. J., Rearick D. A., Yoe J. H., Anal. Chem., 30, 468 (1958).
61. McCall J. T., Davis G. K., Stearns T. W., Anal. Chem., 30, 1345 (1958).
62. Platte J. A., Marcy V. M., Anal. Chem., 31, 1226 (1959).
63. Berger W., Elvers H., Z. anal. Chem., 171, 225 (1959); 199, 166 (1964).
64. Umland F., Hoffmann W., Z. anal. Chem., 168, 268 (1959).
65. Medlin W. L., Anal. Chem., 32, 632 (1960).
66. Schweitzer G. K., Van Willis W., Anal. Chim. Acta, 30, 114 (1964).
67. Maine J. E., Noordhof G. H., Analyst, 78, 625 (1953).
68. Kress K. E., Anal. Chem., 30, 432 (1958).
69. Кочнева Е. Г., Зав. лаб., 16, 1170 (1950).
70. Клячко Н. Р., Виноградова А. Д., Зав. лаб., 24, 540 (1958).
71. Зайчикова Л. Б., Луценко Н. Н., Зав. лаб., 21, 1304 (1955).
72. Tvaroha B., Mala O., Mikrochim. Acta, 1962, 634.
73. Slovak Z., Přibyl M., Coll. Czech. Chem. Comm., 60, 1742 (1966).
74. Живописцев В. П., Селезнева Е. А., Липчина А. П., Брагина З. И., ЖАХ, 21, 28 (1966).
75. Študlar K., Janoušek I., Talanta, 8, 203 (1961).
76. Svoboda O., Prodinger W., Mikrochim. Acta, 1954, 122.
77. Толмачев Н. В., Куржнер О. М., ЖАХ, 13, 430 (1958).
78. Kawase A., Talanta, 12, 195 (1965).
79. Banks C. V., Bisque R. E., Anal. Chem., 29, 522 (1957).
80. Хазова И. П., Изв. Высш. Учеб. завед. хим. и хим. технол., 6, 218 (1963).
81. Liddell H. F., Williams S. M., Analyst, 83, 111 (1958).
82. Norman V. J., Analyst, 89, 261 (1964).

## ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

Цирконий (Zr, ат. вес 91,22) в соединениях находится исключительно в четырехвалентном состоянии. По химическим свойствам он очень близок к титану. В растворах  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  цирконий существует в виде ионов циркония  $\text{Zr}^{4+}$  и цирконила  $\text{ZrO}^{2+}$ . При достаточной концентрации этих ионов они могут полимеризоваться [1]. Гидролиз ионов циркония начинается при рН 1—1,5.  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  практически не обладает амфотерными свойствами. Цирконаты  $\text{ZrO}_3^{2-}$  (в содовом плаве) гидролизуются в воде с выделением

$Zr(OH)_4$ . Цирконий образует прочные комплексы с фторидами, комплексом III, оксикислотами. Перекисный комплекс растворяется только в сильно щелочной среде.

Гафний (Hf, ат. вес 178,49) по химическим свойствам очень близок к цирконию и обычно сопутствует цирконию в его соединениях (в количествах 1,5—2% от содержания циркония). Описанные ниже методы выделения и определения циркония являются общими и для гафния. Возможность разделения [1a] Zr и Hf рассматривается ниже.

## МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

### Осаждение

При выделении циркония в виде гидроокиси  $Zr(OH)_4$  в качестве носителя применяют железо(III) или титан [2—4]. В зависимости от природы элементов, от которых отделяют цирконий, гидроокись циркония осаждают с помощью аммиака или едких щелочей. Осаждением гидроокиси циркония в присутствии  $H_2O_2$  цирконий отделяют от титана. Труднорастворимым соединением циркония (например, в 2 н. HCl) является фосфат. Если осадок фосфата циркония растворить в шавелевой кислоте, а затем подщелочить раствор едким натром, то осаждается  $Zr(OH)_4$  (обладающая меньшей растворимостью, чем фосфат) [5].

После сплавления прокаленного осадка гидроокиси или фосфата циркония с  $Na_2CO_3$  или с  $NaOH + Na_2O_2$  и выпреципитации плава водой цирконий остается в осадке, а в раствор переходят ионы фосфата, фторида и сульфата и некоторые металлы в виде анионов (As, V, Cr, Mo, W, Al). Осадок хорошо промывают разбавленным раствором NaOH для полного удаления фосфатов и фторидов, мешающих фотометрическому определению циркония (и гафния).

Для отделения циркония осаждением из кислой среды используют многие органические реагенты, главным образом купферон [6] и арсоновые кислоты [3]. При определении следовых количеств циркония в качестве носителя используют железо(III).

Ларсен и сотр. [7] выделяют следы циркония осаждением в виде фтороцирконата бария с фторосиликатом бария, применяемым в качестве носителя.

### Экстракция

Экстракцией из среды 4—6 н. HCl или 3—4 н.  $HClO_4$  раствором теноилтрифторацетона в ксилоле или бензоле цирконий отделяют от многих металлов, в том числе от титана, редкоземельных элементов, алюминия, урана и железа [8—10, 26]. Комплекс теноилтрифторацетона с цирконием лучше экстрагируется, чем соответствующий комплекс с гафнием, поэтому теноилтрифторацетон используют для фракционного экстракционного разделения циркония и гафния [11, 12]. Для этой цели применяют также 2-селеноилтрифторацетон [12a].

Из среды 6—10 н.  $HNO_3$  цирконий экстрагируют с помощью трибутилфосфата и других фосфорорганических соединений [13—16]. Трибутилфосфат применяют как неразбавленным, так и в смесях с эфирами и  $CCl_4$ . Юре и сотр. [17] разработали метод разделения циркония и гафния с применением трибутилфосфата.

Из среды азотной кислоты цирконий выделяют экстракцией с помощью окиси мезитила [18].

Фишер и Польтманн [19] разделяют Zr и Hf в виде роданидных комплексов экстракцией их гексоном.

### Ионный обмен

При отделении циркония ионообменным методом чаще применяют аниониты, а не катиониты. Для этого используют отрицательно заряженные комплексы циркония с фторидами [20—22], оксалатами [23, 24], сульфатами [25], хлоридами [26] и аскорбиновой кислотой [20]. При пропускании раствора через колонку цирконий сорбируется анионитом, а большинство металлов переходит в элюат. Металлы, сорбированные анионитом вместе с цирконием, разделяют промыванием колонки соответствующим образом подобранными элюентами [22]. Например, чтобы разделить фторидные комплексы циркония и титана, сначала колонку промывают 0,1 н. раствором  $H_2SO_4$ , содержащим  $H_2O_2$ , и вымывают титан, а оставшийся на колонке цирконий вымывают 4 н. раствором  $HCl$  [20].

При отделении циркония и титана от молибдена используют большую прочность оксалатного комплекса молибдена, который остается на колонке, в то время как цирконий и титан вымываются разбавленной серной кислотой [20]. Большая прочность сульфатного комплекса циркония, сорбируемого анионитом амберлит IRA-400, используется при отделении циркония от Th, Ti, Fe, Al и ряда других элементов [25].

Форслинг [27] разделяет цирконий и гафний сорбцией на сильно основном анионите в виде фторидных комплексов с последующим вымыванием их 0,22 н. раствором  $HCl$ , содержащим 0,005 моль/л  $HF$  (цирконий при этом вымывается первым).

Бенедикт и сотр. [28] для разделения смеси Zr и Hf, поглощенной катионитом дауэкс-50, применяют 0,45 н. раствор  $HNO_3$ , содержащий 0,09 моль/л лимонной кислоты, который вымывает только цирконий.

Катиониты используют также для отделения циркония от других металлов, в том числе Ti, Al и Fe [29, 30].

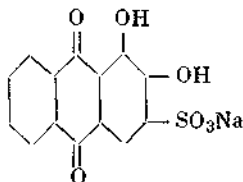
### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ

Примерно полтора десятка лет назад ализарин S был практически единственным реагентом для фотометрического определения циркония. В настоящее время известно много фотометрических методов определения циркония, но ализариновый метод еще часто применяется, хотя он уступает по чувствительности многим другим методам. Исключительно высокой чувствительностью обладает метод с применением арсеназо III. Описанные ниже методы определения циркония характеризуются высокой селективностью. Методы с использованием пирокатехинового фиолетового отличаются от других методов относительно высоким значением pH реакционной среды (pH 5,2). Редко используемая в фотометрическом анализе высокая кислотность (9 н.  $HCl$ ) применяется в методе с арсеназо III.

Бабко и Василенко [31, 32, 34], а также другие авторы [33, 35] провели исследования по сравнительной оценке важнейших фотометрических методов определения циркония.

#### Метод с применением ализарина S

Ализарин S (натриевая соль 1,2-диоксипантрахинон-3-сульфокислоты, ализариновый красный С).



реагирует с ионами циркония (и гафния) в кислой среде (рН 0,5—1,0) с образованием труднорастворимого соединения красного цвета, которое в присутствии защитного коллоида находится в виде очень тонкой взвеси. Водные растворы самого реагента окрашены в желтый цвет. В сильно кислой среде он реагирует с цирконием и гафнием в отношении 1:1. С повышением рН образуются комплексы с более высоким содержанием реагента (1:2 и 1:3) [36]. В фотометрическом методе определения циркония с помощью ализарина S [37—40] цветную реакцию проводят в среде 0,1—0,2 н. HCl (HNO<sub>3</sub> или HClO<sub>4</sub>). В этих условиях влияние других металлов относительно невелико и определение характеризуется хорошей избирательностью.

Чувствительность метода невелика. При  $\lambda_{\text{макс}} = 520$  нм молярный коэффициент погашения равен  $7 \cdot 10^3$  (удельное поглощение 0,08). Оптическая плотность окрашенных растворов не изменяется в течение 15—60 мин после прибавления реагента.

При рН  $\sim 1$  определению циркония не мешают умеренные количества (порядка 1—10 мг) Ti, Al, Th, Fe. Большие количества Fe(III) следует восстанавливать до Fe(II) (лучше всего аскорбиновой кислотой). Фториды, фосфаты и большие количества сульфатов подавляют цветную реакцию.

Драгулеску и сотр. [41] экстрагируют окрашенный комплекс циркония с ализарином S бутанолом в присутствии трихлоруксусной кислоты.

Метод с использованием ализарина S нашел применение для определения циркония в магниевых [30, 42] и урановых [7, 43] сплавах, тории [44], титановых сплавах [45], сплавах кобальта [46] и никеля [47], платине [48], а также рудах и минералах [4, 5, 49].

Цветная реакция с ализарином S применяется также для определения циркония методом дифференциальной спектрофотометрии [50, 51].

#### Реагенты и растворы

1. Ализарин S, 0,05%-ный раствор. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды. Раствор устойчив.

2. Стандартный раствор циркония, 1 мг/мл Zr.

а. Растворяют 3,9 г хлорида цирконила  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в 2 н. HCl и раствор разбавляют этой же кислотой до метки в мерной колбе емкостью 1 л. В аликвотной части полученного раствора определяют содержание циркония гравиметрическим методом (осаждением аммиаком) в виде  $\text{ZrO}_2$ . Полученный раствор разбавляют 2 н. раствором HCl так, чтобы концентрация циркония в нем была точно 1 мг/мл.

б. Растворяют 0,1000 г металлического циркония в платиновой чашке в 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 мл HF при нагревании до появления белого дыма. По охлаждении стенки чашки ополаскивают водой, раствор перемешивают и снова выпаривают до выделения белого дыма. По охлаждении к остатку прибавляют 25 мл воды, нагревают до получения прозрачного раствора и разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 100 мл.

Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора 1 н. соляной или азотной кислотой.

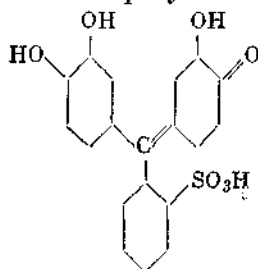
3. Гуммиарабик, 1%-ный раствор.

#### Методика определения

К анализируемому раствору с кислотностью, соответствующей 0,1 н. HCl, содержащему до 500 мкг Zr, в мерной колбе емкостью 50 мл добавляют 1 мл раствора гуммиарабика, 5 мл раствора ализарина S и 0,1 н. раствором HCl разбавляют до метки. Раствор хорошо перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при 520 нм (зеленый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

### Метод с применением пирокатехинового фиолетового

Пирокатехиновый фиолетовый образует с ионами циркония (и гафния)



в среде уксусной кислоты в присутствии комплексона III прочные окрашенные комплексы. Фляшка и Фарах [52] используют эту реакцию для фотометрического определения циркония. Система Zr — пирокатехиновой фиолетовой довольно сложна. В зависимости от соотношения концентраций циркония и реагента (рН 5,0—5,4 в присутствии комплексона III) в растворе преобладают комплексы с различным соотношением Zr и реагента и максимум поглощения сдвигается от ~520 до 620 нм. Комплекс голубого цвета (с максимумом поглощения при 620 нм) образуется при недостатке реагента. Сам пирокатехиновый фиолетовый в растворах с рН 5,0—5,4 обладает оранжевой окраской с максимумом поглощения при 445 нм.

В описанных ниже условиях молярный коэффициент погашения составляет  $\sim 2,5 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,27).

В отсутствие комплексона III (при рН 5,2) максимум поглощения голубого комплекса сдвигается до 650 нм [53]. Это указывает на то, что комплексон III также входит в состав соединения, образуемого цирконием с пирокатехиновым фиолетовым. Метод определения циркония с пирокатехиновым фиолетовым в отсутствие комплексона III обладает большей чувствительностью, но меньшей избирательностью. Комплексон III маскирует металлы, мешающие определению циркония.

Определению циркония в присутствии комплексона III не мешают 5 мг Fe, 5 мг Al, 1 мг Th, 0,5 мг Ti, а также редкоземельные элементы. Изменение концентрации комплексона III (в пределах 1—5 мл 0,1 М раствора в 50 мл фотометрируемого раствора) на окраску получаемого комплекса не влияет. Окраска усиливается в течение нескольких минут, после чего не изменяется длительное время.

Метод определения циркония с применением пирокатехинового фиолетового отличается тем, что на цветную реакцию не оказывает влияния присутствие даже больших количеств сульфатов. Фториды мешают определению циркония этим методом.

Юнг и Уайт [54], а также другие авторы [6, 55] сочетают метод с применением пирокатехинового фиолетового с предварительной экстракцией циркония раствором триоктилфосфиноксида в циклогексане. К экстракту прибавляют раствор пирокатехинового фиолетового в этаноле и измеряют оптическую плотность образующегося комплекса при 655 нм (молярный коэффициент погашения равен  $4 \cdot 10^4$ ).

С применением пирокатехинового фиолетового цирконий определяют в редкоземельных элементах [53], ниобии [55], фосфоритах [56] и титане [57].

#### Реагенты и растворы

1. Пирокатехиновый фиолетовый, 0,04%-ный водный раствор. Растворяют 40 мг реагента в 100 мл воды.

2. Стандартный раствор циркония, 1 мг/мл Zr. О способе приготовления см. стр. 471.

3. Комплексон III, 0,1 М (~4%-ный) раствор.

4. Ацетатный буферный раствор с pH 5,2. Растворяют 27 г ацетата натрия в 900 мл воды, прибавляют ледяную уксусную кислоту (~3 мл) до pH 5,2 и разбавляют водой до объема 1 л.

5. Фторид аммония  $\text{NH}_4\text{F}$ , кристаллический.

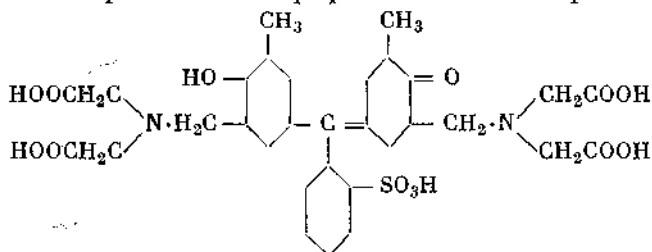
### Методика определения

К кислому анализируемому раствору, содержащему не более 80 мкг Zr, добавляют 5 мл раствора комплексона III, воду до объема 30 мл, 5 мл буферного раствора и порциями раствор аммиака (1:1) до установления pH  $5,2 \pm 0,2$  (по потенциометру). Вводят 2 мл раствора пирокатехинового фиолетового, разбавляют буферным раствором до 50 мл (в мерной колбе) и через 10 мин измеряют оптическую плотность при 530–560 нм (желтый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

**Примечание.** В качестве раствора сравнения может служить также часть фотометрируемого раствора, к которому прибавляют ~10 мг  $\text{NH}_4\text{F}$ . При этом образуется бесцветный фторидный комплекс циркония, более прочный, чем комплекс с пирокатехиновым фиолетовым.

### Метод с применением ксиленолового оранжевого

Ксиленоловый оранжевый — трифенилметановый краситель



содержит aminoацетатные группы, характерные для комплексонов. Он реагирует в кислой среде с ионами циркония (и гафния), образуя растворимый в воде пурпурно-красного цвета комплекс с соотношением металл : реагент, равным 1:1. Эта цветная реакция использована Ченгом для фотометрического определения циркония и гафния [58–61].

Интенсивность получаемой окраски зависит от природы и концентрации кислоты, применяемой для подкисления раствора. Наиболее интенсивная окраска получается в среде 0,5–1 н. хлорной или 0,5–0,8 н. соляной кислоты.

Молярный коэффициент погашения комплекса циркония с ксиленоловым оранжевым в 0,8 н.  $\text{HClO}_4$  составляет  $3,5 \cdot 10^4$  (удельное поглощение 0,38) при 535 нм. Максимум поглощения ксиленолового оранжевого в этой среде находится при 440 нм. На рис. 73 представлены кривые поглощения реагента и его комплекса с цирконием.

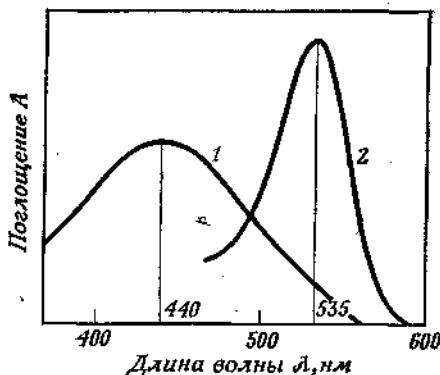


Рис. 73. Кривые поглощения растворов в 0,8 н.  $\text{HClO}_4$ .  
1 — ксиленоловый оранжевый; 2 — комплекс с цирконием.

Определению циркония с помощью ксиленолового оранжевого мешают фториды, фосфаты и оксалаты. Большие количества сульфатов снижают интенсивность окраски комплекса соответственно их концентрации.

В условиях приведенной ниже методики определению циркония не мешают 5 мг Fe(II), 5 мг Al, 1 мг Ti, 0,5 мг Th. Железо(III) необходимо предварительно восстанавливать. Определению циркония мешают большие количества Bi, Sn(II), Mo и Nb. Ксиленоловый оранжевый не реагирует с цирконием в присутствии перекиси водорода, в то время как гафний маскируется ею только частично. Эта реакция позволяет отличить цирконий от гафния [59, 62].

Церраи и Теста [63] экстрагируют цирконий из среды 6—12 н. HCl триоктиламином и проводят цветную реакцию в органической фазе, добавляя к экстракту спиртовый раствор ксиленолового оранжевого. Этанольный раствор ксиленолового оранжевого можно также добавлять к хлороформному раствору N-фенилгидроксиламината циркония [64].

Методом с применением ксиленолового оранжевого цирконий определяют в сплавах ниобия [65], рудах [66], сталях [67], поваренной соли [67a]. Этим же методом определяют гафний в жаропрочных сплавах [60].

### Реагенты и растворы

1. Ксиленоловый оранжевый, 0,05%-ный водный раствор. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды.
2. Стандартный раствор циркония, 1 мг/мл Zr. О способе приготовления см. стр. 471.
3. Хлорная кислота, 0,8 н. раствор.
4. Соляная кислота, 0,6 н. раствор.
5. Аскорбиновая кислота, 1%-ный свежеприготовленный раствор.

### Методика определения

Цирконий из анализируемого раствора осаждают едким натром в виде  $Zr(OH)_4$ , осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в горячей ~2 н. хлорной или соляной кислоте. При проведении анализа твердых материалов навеску сплавляют с содой, плав по охлаждению выщелачивают водой и оставшийся после выщелачивания плава осадок, содержащий  $Zr(OH)_4$ , растворяют в горячей ~2н. хлорной или соляной кислоте. Как в том, так и в другом случае раствор после охлаждения разбавляют таким образом, чтобы концентрация в нем  $HClO_4$  или HCl была равной  $0,8 \pm 0,1$  или  $0,6 \pm 0,1$  г-экс/л соответственно.

Весь раствор или его аликвотную часть, содержащую не более 70 мкг Zr, помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 1 мл раствора аскорбиновой кислоты (для восстановления  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ ), 2 мл раствора ксиленолового оранжевого, разбавляют 0,8 н. хлорной или соответственно 0,6 н. соляной кислотой до метки, перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при 535 мμ (желто-зеленый светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

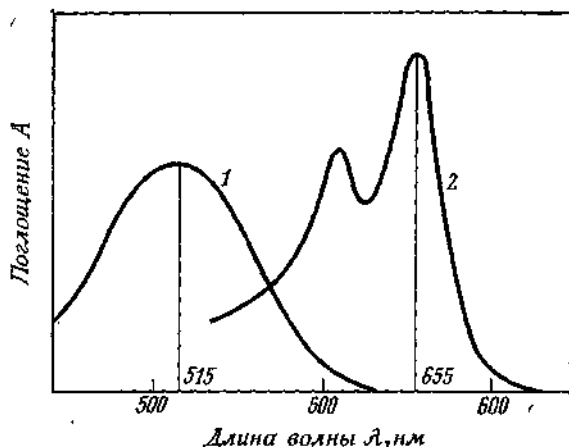
### Метод с применением арсеназо III

Цирконий (как и гафний) реагирует с арсеназо III (см. стр. 47) в сильно кислой среде (2—10 н. HCl) с образованием растворимого в воде комплекса зеленого цвета. В растворах с такой высокой кислотностью гидролиз и полимеризация ионов циркония уже не происходят, что обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов.

Чувствительность метода [68—71] сильно зависит от кислотности среды. Максимальная интенсивность окраски достигается в среде 9—10 н. HCl (при избытке арсеназо III). При уменьшении концентрации HCl интенсивность окраски снижается и в 2—4 н. растворе HCl она составляет только

$1/3-1/2$  значения, получаемого в 9—10 н. HCl. В среде с высокой концентрацией HCl образуются комплексы Zr и Hf с соотношением металла и реагента, равным 1:2. В растворах с меньшей концентрацией HCl, по-видимому, преобладают комплексы с соотношением 1:1. Для получения точных результатов необходимо поддерживать одинаковую концентрацию HCl во всех фотометрируемых растворах, а также в растворах, используемых для построения калибровочного графика.

Молярный коэффициент поглощения комплекса циркония с арсеназо III в среде 9 н. HCl при  $\lambda_{\text{макс}} = 665$  нм составляет  $\sim 1,2 \cdot 10^5$  (удельное поглощение 1,30). При длине волны, соответствующей максимуму поглощения комплекса, избыток арсеназо III практически не поглощает (рис. 74).



Р и с. 74. Кривые поглощения растворов в 9 н. HCl.  
1 — арсеназо III; 2 — комплекс с цирконием.

Определению Zr (Hf) в растворах с концентрацией в пределах 2—10 н. HCl сильно мешают только торий и уран(IV); подавляющее большинство других металлов не мешают или оказывают незначительное влияние. В связи с этим Zr можно определять во многих материалах непосредственно в растворах, получаемых после разложения пробы. Если возникает необходимость концентрирования циркония, то в качестве носителя можно использовать титан, не влияющий на цветную реакцию арсеназо III с цирконием.

Сульфаты и фосфаты оказывают только небольшое влияние, фториды и оксалаты мешают и должны отсутствовать.

Арсеназо III позволяет отдельно определять цирконий и гафний при их совместном присутствии [72—74]. Определение проводят при двух различных концентрациях кислоты в фотометрируемом растворе. Неодинаковое изменение интенсивности окраски комплекса циркония и гафния с изменением кислотности позволяет по данным измерений оптической плотности рассчитывать содержание циркония и гафния в их смеси.

Методом с применением арсеназо III цирконий определяют в сплавах титана, алюминия и ниобия [33, 68, 70, 77], сталях и чугуна [75, 75а] и молибденовых сплавах [76]. В работе [78] описано определение гафния в сталях.

#### Реагенты и растворы

1. Арсеназо III, 0,05 %-ный водный раствор. Растворяют 50 мг реагента в 100 мл воды.
2. Стандартный раствор циркония, 1 мг/мл Zr. О способе приготовления см. стр. 471.



### Методика определения

К кислому анализируемому раствору в мерной колбе емкостью 50 мл, содержащему не более 40 мкг Zr, прибавляют 4 мл раствора арсеназо III, 37 мл конц. HCl, разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 665 нм (красный светофильтр) относительно раствора холостого опыта.

**П р и м е ч а н и я:** 1. В связи с высокой концентрацией летучего HCl в фотометрируемом растворе кюветы перед внесением в прибор для измерения оптической плотности закрывают соответствующими крышками.

2. Если при определении необязательно добиваться максимальной чувствительности метода, то цветную реакцию проводят в среде 6 н. HCl (а не в 9 н. HCl, как указано выше).

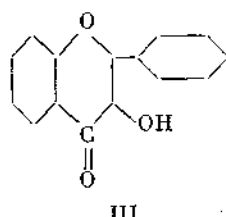
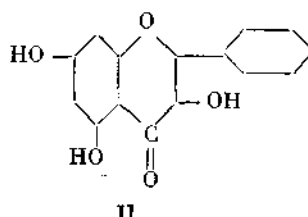
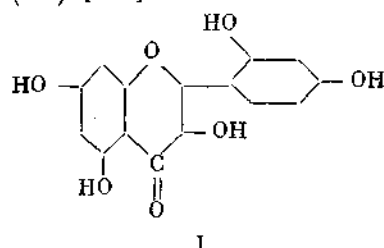
### ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И ГАФИНИЯ

Среди азореагентов с арсоногруппой для определения циркония, кроме арсеназо III, применяют арсеназо I (уранон) [49, 89—82], торон I [26, 83] и параарсоновую кислоту [84]. Однако эти реагенты уступают арсеназо III в отношении чувствительности и избирательности. Для определения циркония применяется также хлорфосфоназо III — реагент, похожий на арсеназо III [85].

Кроме вышеуказанных азореагентов, для фотометрического определения циркония предложено использовать также много других азосоединений, в том числе пикрамин Р (молярный коэффициент поглощения  $\epsilon = 3,9 \cdot 10^4$ ) и нитросульфифенол С ( $\epsilon = 2,3 \cdot 10^4$ ) [35, 86], хлорсульфифенол С [87], солохром фиолетовый R [21, 88], 1-(2-пиридилазо)нафтол-2 [13, 89], 2-(4-сульфифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоту [90, 91], стильбазо [31], стильбазогалл I и стильбазогалл II [92], триоксизобензолсульфокислоту [93], серый прочный RA [94], солохром черный RN и солохром синий В [95].

Приблизительно такой же чувствительностью ( $\epsilon > 1,0 \cdot 10^5$ ) обладают флуороны, но их цветные реакции с Zr характеризуются меньшей избирательностью. Из реагентов этой группы для определения циркония применяют фенилфлуорон [2, 96, 97], *m*-нитрофенилфлуорон [98, 99] и метилфлуорон [100].

Для фотометрического определения циркония применяются также флавоновые красители: морин (I) [101, 103], кверцетин (II) [3, 103] и флавонол (III) [104].



Соединения циркония с флавоновыми реагентами, как и с перечисленными выше флуоронами, нерастворимы в воде.

В методах с применением трифенилметановых красителей, кроме подробно рассмотренных выше пирокатехинового фиолетового и ксиленолового оранжевого, используются также метилтимоловый синий [62, 105], семи-кисленоловый оранжевый [106] и альберон (хромазурол S) [107].

Из других органических реагентов, применяемых для фотометрического определения циркония, можно назвать хлораниловую кислоту [108—110], 8-оксихинолин [24, 111], нитрозо-R-соль [112], гематоксилин [113], хинализарин [114], хинализаринсульфокислоту [115], пурпурогаллин [116], тартра-

зин [117], бензоилфенилгидроксиламин [118], цирконин (галлоцианин MS) [119].

Известны фотометрические методы определения циркония, основанные на образовании восстановленных гетерополикислот: циркониевомолибденовой [120], циркониевосульфатномолибденовой [121] и циркониевофосформолибденовой [122].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев А. С., Цветкова З. Н., Усп. хим., 31, 1394 (1962).
- 1а. Винаров И. В., Усп. хим., 36, 1244 (1967).
2. Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н., Зав. лаб., 28, 656 (1962).
3. Grimaldi F. S., White C. E., Anal. Chem., 25, 1886 (1953).
4. Degenhardt H., Z. anal. Chem., 153, 327 (1956).
5. Конюченко Л. И., Полуэктова Е. Н., Зав. лаб., 25, 1050 (1959).
6. Hibbits J. O., Rosenberg A. F., Williams R. T., Kallmann S., Talanta, 11, 1509 (1964).
7. Larsen R. P., Ross L. E., Kesser G., Talanta, 4, 108 (1960).
8. Huffman E. H., Iddings G. M., Osborne R. N., Shalimoff G. V., J. Am. Chem. Soc., 77, 881 (1955).
9. Moore F. L., Anal. Chem., 28, 997 (1956).
10. Marsh S. F., Maccek W. J., Booman G. L., Rein J. E., Anal. Chem., 33, 870, (1961).
11. Huffman E. H., Beaufait L. J., J. Am. Chem. Soc., 71, 3179 (1949).
12. Schultz B. G., Larsen E. M., J. Am. Chem. Soc., 72, 3610 (1950).
- 12а. Мельчакова Н. В., Магдесиева Н. Н., Юрьев Ю. К., Пешкова В. М., Вестн. МГУ, 1966, № 4, 82.
13. Rolf R. F., Anal. Chem., 33, 125, 149 (1961).
14. Umezawa H., Hara R., Anal. Chim. Acta, 25, 360 (1961).
15. Šrater V., Čakrt E., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 2738 (1964).
- 15а. Goričan H., Djordjević C., Mikrochim. Acta, 1966, 767.
16. Scadden E. M., Ballou N. E., Anal. Chem., 25, 1602 (1953).
17. Huré J., Rastoir M., Saint-James R., Anal. Chim. Acta, 25, 1, 118 (1961).
18. Khopkar S. M., Dhara S. C., Anal. Chem., 37, 1158 (1965).
19. Fischer W., Pohlmann H. P., Z. anorg. Chem., 328, 252 (1964).
20. Korkisch J., Farag A., Z. anal. Chem., 166, 170, 181 (1959).
21. Korkisch, Z. anal. Chem., 176, 403 (1960).
22. Dixon E. J., Headridge J. B., Analyst, 89, 185 (1964).
23. Bandi W. R., Buyok E. G., Lewis L. L., Melnick L. M., Anal. Chem., 33, 1275 (1961).
24. Shakashiro M., Freund H., Anal. Chim. Acta, 33, 597 (1965).
25. Korkisch J., Farag A., Z. anal. Chem., 166, 81 (1959).
26. Sugawara K. F., Anal. Chem., 36, 1373 (1964).
27. Forsling W., Arkiv Kemi, 5, 489, 503 (1953).
28. Benedict J. T., Schumb W. C., Coryell C. D., J. Am. Chem. Soc., 76, 2036 (1954).
29. Strelow F. W., Anal. Chem., 31, 1974 (1959).
30. Dosch R. G., Conrad F. J., Anal. Chem., 36, 2306 (1964).
31. Бабко А. К., Василенко В. Т., Зав. лаб., 27, 640 (1961).
32. Бабко А. К., Василенко В. Т., Укр. хим. ж., 26, 514 (1960); 27, 396 (1961).
33. Горюшина В. Г., Романова Е. В., Арчакова Т. А., Зав. лаб., 27, 795 (1961).
34. Бабко А. К., Василенко В. Т., ЖАХ, 18, 71 (1963).
35. Дедков Ю. М., Рябчиков Д. Н., Саввин С. В., ЖАХ, 20, 574 (1965).
36. Larsen E. M., Hirozawa T., J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 193 (1956).
37. Green D. E., Anal. Chem., 20, 370 (1948).
38. Wengert G. B., Anal. Chem., 24, 1449 (1952).
39. Gübeli O., Jacob A., Helv. Chim. Acta, 38, 1026 (1955).
40. Hoshino Y., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 80, 738 (1959).
41. Dragulescu C., Simonescu T., Polices S., Talanta, 11, 747 (1964).
42. Mayer A., Bradshaw G., Analyst, 77, 476 (1952).
43. Buchanan R. F., Hughes J. P., Bloomquist C. A., Talanta, 6, 100 (1960).
44. Silverman L., Hawley D. W., Anal. Chem., 28, 806 (1956).
45. Wood D. F., McKenna R. H., Analyst, 87, 880 (1962).
46. Stern D. G., Metallurgia, 71, 51 (1965).
47. Bach B. B., Francis J. T., Metallurgia, 62, 281 (1960).
48. Тананаев И. В., Ховякова Р. Ф., ЖОХ, 21, 808 (1951).
49. Конюченко Л. И., Полуэктова Е. Н., Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР, 12, 132 (1960).
50. Manning D. L., White J. C., Anal. Chem., 27, 1389 (1955).
51. Freund H., Holbrook W. F., Anal. Chem., 30, 462 (1958).
52. Flaschka H., Farah M. Y., Z. anal. Chem., 152, 401 (1956).
53. Young J. P., French J. R., White J. C., Anal. Chem., 30, 422 (1958).
54. Young J. P., White J. C., Talanta, 1, 263 (1958).

55. Wood D. F., Jones J. T., *Analyst*, **90**, 125 (1965).
56. Чернизов Ю. А., Лукьянов В. Ф., Князева Е. М., *ЖАХ*, **14**, 207 (1959).
57. Чернизов Ю. А., Добкина Б. М., Петрова Е. И., *Зав. лаб.*, **25**, 529 (1960).
58. Cheng K. L., *Talanta*, **2**, 61, 186, 266 (1959).
59. Cheng K. L., *Talanta*, **3**, 81 (1959).
60. Бабко А. К., Штокало М. И., *Укр. хим. ж.*, **27**, 566 (1961).
61. Champion P. M., Crowther P., Kemp D. M., *Anal. Chim. Acta*, **36**, 413 (1966).
62. Cheng K. L., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 41 (1963).
63. Cerrai E., Testa C., *Anal. Chim. Acta*, **26**, 204 (1962).
64. Che-Ming Nee, Chung-Fun Chu, Shu-Chuan Liang, *Acta Chim. Sinica*, **30**, 290 (1964).
65. Елинсон С. В., Нежнова Т. И., *Зав. лаб.*, **30**, 396 (1965).
66. Лукьянов В. Ф., Князева Е. М., *ЖАХ*, **16**, 248 (1961).
67. Reřicha K., Mayer V., *Hutn. Listy*, **17**, 883 (1962).
- 67a. Kröller E., *Z. anal. Chem.*, **226**, 199 (1967).
68. Горюшина В. Г., Романова Е. В., *Зав. лаб.*, **26**, 415 (1960).
69. Саввин С. Б., *Talanta*, **8**, 673 (1961); **11**, 1, 7 (1964).
70. Горюшина В. Г., Романова Е. В., Арчакова Т. А., *Зав. лаб.*, **27**, 795 (1961).
71. Мельчакова Н. В., Станиславская М. Н., Пешкова В. М., *ЖАХ*, **19**, 701 (1964).
72. Елинсон С. В., Мирзоян Н. А., *Зав. лаб.*, **27**, 798 (1961).
73. Саввин С. Б., *Зав. лаб.*, **29**, 131 (1963).
74. Мельчакова Н. В., Трубецкая Н. И., Пешкова В. М., *Вестн. МГУ*, **1964**, № 2, 45.
75. Саввин С. Б., Каданер Д. С., Рябова А. С. *ЖАХ*, **19**, 561 (1964).
- 75a. Саввин С. Б., Дедков Ю. М., Романов П. Н., *ЖАХ*, **22**, 65 (1967).
76. Поляк Л. Я., *Зав. лаб.*, **32**, 1317 (1966).
77. Мустафин И. С., Щукина В. С., Малинина И. В., *ЖАХ*, **21**, 1136 (1966).
78. Kamtori O., Taguti I., Komiya R., *Japan Analyst*, **14**, 249 (1965).
79. Кузнецов В. И., Буданова Л. М., Матросова Т. В., *Зав. лаб.*, **22**, 406 (1956).
80. Кононенко Л. И., Лайер Р. С., Полуэктов Н. С., *Укр. хим. ж.*, **25**, 633 (1959).
81. Shibata S., Ishiguro Y., Matsumae T., *Anal. Chim. Acta*, **23**, 384 (1960).
82. Onishi H., Nagai H., *Anal. Chim. Acta*, **31**, 348 (1964).
83. Horton A. D., *Anal. Chem.*, **25**, 1331 (1953).
84. Eberle A. R., Pinto L., Lerner M. W., *Anal. Chem.*, **34**, 1176 (1962).
85. Фадеева В. И., Алимарин И. П., *ЖАХ*, **17**, 1020 (1962).
86. Саввин С. Б., Дедков Ю. М., *Зав. лаб.*, **30**, 645 (1964).
87. Дедков Ю. М., Каданер Д. С., Писаренко Н. Д., Рябова А. С., Саввин С. Б., *Зав. лаб.*, **30**, 654 (1964).
88. Korkisch J., Osman M., *Z. anal. Chem.*, **171**, 107 (1959).
89. Crawley R. H., *Anal. Chim. Acta*, **26**, 281 (1962).
90. Banerjee G., *Anal. Chim. Acta*, **16**, 62 (1957).
91. Datta S. K., Saha S. N., *Z. anal. Chem.*, **184**, 177 (1961).
92. Черкесов А. И., Пушинов Ю. В., *ЖАХ*, **20**, 665 (1965).
93. Fletcher M. H., *Anal. Chem.*, **32**, 1823, 1827 (1960).
94. Khalifa H., Zaki M. R., *Z. anal. Chem.*, **158**, 1 (1957).
95. Korkisch J., *Z. anal. Chem.*, **182**, 253 (1961).
96. Жаровский Ф. Г., Пилипенко А. Т., *Зав. лаб.*, **23**, 1407 (1957).
97. Kimura K., Sano H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 80 (1957).
98. Sano H., *Talanta*, **2**, 187 (1959).
99. Sano H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 299 (1959).
100. Majumdar A. K., Savariar C. P., *Z. anal. Chem.*, **178**, 352 (1961).
101. Tuma H., Tietz N., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 142 (1958).
102. Tuma H., Kabicky V., *Talanta*, **8**, 749 (1961).
103. Поляк Л. Я., Башкирова И. С., *ЖАХ*, **19**, 842 (1964).
104. Hörhammer L., Hansel R., Hieber W., *Z. anal. Chem.*, **148**, 251 (1955).
105. Лукьянов В. Ф., Князева Е. М., *Зав. лаб.*, **26**, 263 (1960).
106. Olson D. C., Margerum D. W., *Anal. Chem.*, **34**, 1299 (1962).
107. Мустафин И. С., Щукина В. С., *ЖАХ*, **21**, 309 (1966).
108. Thamer B. J., Voigt A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3197 (1951).
109. Frost-Jones R. E., Yardley J. T., *Analyst*, **77**, 468 (1952).
110. Hahn R. B., Johnson J. L., *Anal. Chem.*, **29**, 902 (1957).
111. Van Sauten R. T., Schlewitz J. H., Toy C. H., *Anal. Chim. Acta*, **33**, 593 (1965).
112. Gopalakrishna V., Raghava Rao B. S., *Z. anal. Chem.*, **164**, 384 (1958).
113. Taketatsu T., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **74**, 1011 (1953).
114. Wakamatsu S., *Japan Analyst*, **7**, 84 (1958).
115. Culkin F., Riley J. P., *Anal. Chim. Acta*, **32**, 197 (1965).
116. Алимарин И. П., Пуздренкова И. В., Дольникова С. Я., *ЖАХ*, **17**, 700 (1962).
117. Wolna J., Studencki J., Rudy Metale, **7**, 557 (1962).
118. Shigematsu T., Nishikawa Y., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **43**, 347 (1965).
119. Мустафин И. С., Щукина В. С., *Зав. лаб.*, **33**, 12, 294 (1967).
120. Guyon J. C., Clowers C. C., *Anal. Chim. Acta*, **37**, 401 (1967).
121. Dehne G. C., Mellon M. G., *Anal. Chem.*, **35**, 1382 (1963).
122. Вейцман Р. М., *Зав. лаб.*, **26**, 927 (1960).

## ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Литий (Li, ат. вес. 6,94), натрий (Na, ат. вес. 22,99), калий (K, ат. вес. 39,10), рубидий (Rb, ат. вес. 85,47) и цезий (Cs, ат. вес. 132,91) образуют бесцветные ионы  $M^+$  и хорошо растворимые в воде сильные основания  $MOH$ . Калий, рубидий и цезий очень близки по химическим свойствам, натрий несколько отличается от них, а литий по своим химическим свойствам занимает промежуточное положение между натрием и кальцием. Щелочные металлы практически не образуют комплексов, только литий и натрий в определенных условиях могут образовывать комплексы с пиррофосфатами, комплексом III.

Следовые количества щелочных металлов лучше всего определять методом фотометрии в пламени.

### ОТДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

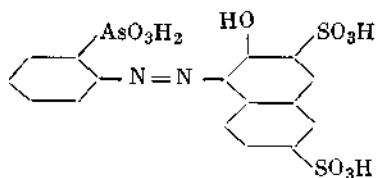
Соли щелочных металлов хорошо растворяются в воде и отделить их от металлов I—IV аналитических групп можно с помощью тщательного выщелачивания измельченного образца водой, слабо подкисленной соляной кислотой или подщелоченной аммиаком в зависимости от состава анализируемого образца.

От многовалентных металлов щелочные металлы отделяют методами экстракции и осаждения, можно также использовать катиониты и электролиз с ртутным катодом.

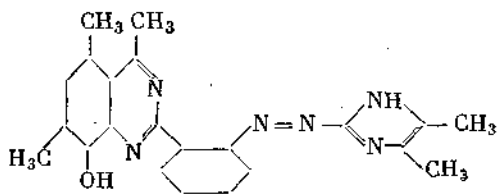
Разделение щелочных металлов проводят при помощи ионного обмена на катионитах [1—6] с последующим вымыванием отдельных металлов соответствующими элюентами.

### Методы определения лития

Литий — единственный из щелочных металлов, который дает цветную реакцию с некоторыми азокрасителями. Кузнецов [7] заметил, что литий образует с тороном в щелочной среде оранжевый комплекс; эту реакцию используют для фотометрического определения лития [8—10]. Реакцию лития с тороном можно проводить в водной или водно-ацетоновой среде (30 + 70%). При использовании водно-ацетоновой среды чувствительность метода повышается; молярный коэффициент поглощения равен  $6 \cdot 10^3$  при  $\lambda_{\text{max}} = 486 \text{ мк}$ . Определению лития тороном не мешает присутствие натрия и магния в количествах, соответственно в 50 и 10 раз превышающих количество лития. Анализируемый раствор подщелачивают едким кали.



Торон



Хиназолиназо

Дзиомко и сотр. [11] предлагают для определения лития хиназолиназо, который, по-видимому, лучше торона. Чувствительность метода приблизительно в два раза выше, а влияние других щелочных металлов меньше.

В косвенном методе определения литий осаждают динатриевым фосфатом в виде  $Li_3PO_4$ , осадок растворяют и определяют фосфор с помощью фосфоромолибденового синего [12].

Эпл и Уайт [10] отделяют литий от больших количеств бериллия экстракцией лития в среде 1 н. едкого кали при помощи 0,1 н. эфирного раствора дипивалоилметана в присутствии фторидов, которые маскируют бериллий.

Из высушенных хлоридов щелочных металлов безводный диоксан извлекает только хлорид лития [13].

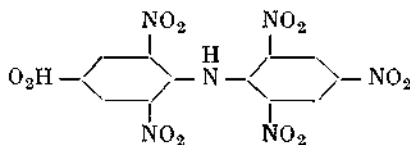
### Методы определения натрия

Натрий отделяют от других щелочных металлов осаждением из среды разбавленной уксусной кислоты в виде тройного ацетата  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [14, 15]. Калий соосаждается с натрием, только если в анализируемой пробе его в 100 раз больше, чем натрия. Тогда осаждение натрия проводят дважды. Растворив осадок тройного ацетата, определяют натрий косвенным методом, фотометрируя комплекс цинка с дитизоном. Можно также осаждать натрий ацетатом уранила — никеля и определять содержание натрия по данным фотометрического определения никеля диметилглиоксимом [16].

В другом косвенном методе натрий осаждают 5-бензамидоантрахинон-2-сульфокислотой и измеряют в растворе избыток окрашенного реагента [17].

### Методы определения калия

Калий определяют посредством косвенных фотометрических методов. Часто используют метод с применением дипикриламина (гексанитродифениламина) [18—23]. Калий осаждают в нейтральном или слабо щелочном рас-



творе дипикрилатом натрия, лития или магния. Красный осадок, промытый эфиром, растворяют в ацетоне, разбавляют раствор водой, устанавливают рН приблизительно 10 и измеряют поглощение желто-оранжевого раствора при 400 мμ. Анализируемый раствор не должен содержать ионов  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Ti}^+$ , которые выпадают в осадок, как и калий. Этим методом определяют калий в пищевых продуктах [20] и растительных материалах [21]. Соединение калия с дипикриламином можно экстрагировать нитробензолом из раствора с рН 7—10 [24].

В другом известном косвенном методе определения калия сначала осаждают металлы в виде кобальтинитрита калия — натрия  $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . Выделенный промытый осадок растворяют и определяют фотометрически кобальт при помощи нитрозо-R-соли [25] в виде окрашенного комплекса с комплексоном III [26] или как 8-оксихинолилат [27]. По методу Грисса [25] калий определяют косвенным путем — по содержанию нитритов.

Палоуш и сотр. [28] применяют для определения калия дилитуровую кислоту (5-нитробарбитуровую кислоту). Желтый раствор реагента подвергается частичному обесцвечиванию в зависимости от количества калия, с которым образует труднорастворимое соединение.

### Методы определения рубидия и цезия

Рубидий и цезий, как и калий, определяют косвенными методами с применением дипикриламина [23, 29] или после осаждения в виде кобальтинитритов [29]. Эти элементы можно также определять косвенным методом, используя пикриновую кислоту [29, 30].

Цезий отделяют от небольших количеств рубидия и калия в виде трудно-растворимого соединения с кремневольфрамовой кислотой. Выделенный осадок растворяют и восстанавливают [дитионатом, сульфитом, хлоридом титана (III)] кремневольфрамовую кислоту до кремневольфрамовой сини; оптическую плотность измеряют при 640 мμ [31, 32].

Следы цезия, содержащиеся в молоке, моче или морской воде, концентрируют, пропуская раствор через сильно кислотный катионит (в  $\text{Li}^+$ -форме) [33] или через гранулированный ферроцианид калия — кобальта, исполняющий роль катионита. Ионы цезия (а также рубидия) замещают в этом катионите ионы калия [34, 35].

Таким же образом ионы цезия задерживаются на другом неорганическом катионите — фосфоровольфрамите таллия. Цезий вытесняет ионы таллия [36].

Цезий отделяют от многих металлов посредством экстракции нитробензолом в виде  $\text{Cs}[\text{BiI}_4]$  [37]. Его можно также экстрагировать раствором теноилтрифторацетона в нитробензоле или нитрометане [38].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nelson F., Michelson D. C., Phillips H. O., Kraus K. A., J. Chromatogr., 20, 107 (1965).
2. Tsubota H., Kitano Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 770 (1960).
3. Ratner R., Ludmer Z., Israel J. Chem., 2, 21 (1964).
4. Sweet R. C., Rieman W., Beukenkamp J., Anal. Chem., 24, 952 (1952).
5. Ring S. A., Anal. Chem., 28, 1200 (1956).
6. Hering H., Anal. Chim. Acta, 6, 340 (1952).
7. Кузнецов В. И., ЖАХ, 3, 295 (1948).
8. Николаев А. В., Сорокина А. А., ДАН СССР, 77, 427 (1951).
9. Thomason P. F., Anal. Chem., 28, 1527 (1956).
10. Apple R. F., White J. C., Talanta, 13, 43 (1966).
11. Дзюмко В. М., Зелинченко С. Л., Маркосич И. С., ЖАХ, 18, 937 (1963).
12. Nozaki T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76, 445 (1955).
13. Blasius E., Wolf F., Z. anal. Chem., 174, 349 (1960).
14. Shell H. R., Anal. Chem., 22, 575 (1950).
15. Маркова Л. В., Клейнер К. Е., Зав. лаб., 25, 144 (1959).
16. Цицина Б. С. Зав. лаб., 15, 139 (1949).
17. Fujinaga T., Nishida T., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 85, 547 (1964).
18. Faber R., Dirkse T. P., Anal. Chem., 25, 808 (1953).
19. Gastinger E., Z. anal. Chem., 140, 335 (1953).
20. Bois E., Jean M., Anal. Chem., 26, 727 (1954).
21. Lewis P. R., Analyst, 80, 768 (1955).
22. Riedler K., Schreiner L., Chem. Techn., 11, 593 (1959).
23. Горбенко-Германов Д. С., Зенкова Р. А., ЖАХ, 20, 1020 (1965).
24. Iwahito T., Toei K., Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1276 (1964).
25. Dupuis T., Anal. Chim. Acta, 9, 493 (1953).
26. Bultasova H., Konopasek E., Chem. Listy, 49, 769 (1955).
27. Baar S., Analyst, 78, 353 (1953).
28. Palouš R., Pavelka V., Mara M., Naturwissen., 45, 627 (1958); Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 3910 (1959).
29. Duval C., Doan M., Mikrochim. Acta, 1953, 200.
30. Hejtmánek M., Hozmanova E., Mikrochim. Acta, 1966, 97.
31. Krochta W. G., Mellon M. G., Anal. Chem., 29, 1181 (1957).
32. Gorenc B., Kosta L., Z. anal. Chem., 206, 321 (1964).
33. Hahn R. B., Johnson J. L., McKay J. B., Talanta, 13, 1613 (1966).
34. Prout W. E., Russell E. R., Groh H. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 473 (1965).
35. Boni A. L., Anal. Chem., 38, 89 (1966).
36. Caron H. L., Sugihara T. T., Anal. Chem., 34, 1082 (1962).
37. Kyrs M., Podešva S., Anal. Chim. Acta, 27, 183 (1962).
38. Crowther P., Moore F. L., Anal. Chem., 35, 2081 (1963).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азиды**  
определение железа 173  
— золота 179  
— меди 249  
— родия 329  
— урана 424
- Азо-азокс БН 202**  
определение кальция 202  
— меди 249  
— родия 329  
— урана 424  
отделение кальция 198, 200, 202
- Азотметин Н, определение бора 117**
- Азосоединения**  
арсоновые как реагенты для фотометрии 45—48  
пиридиновые как реагенты для фотометрии 43—45
- Азот 89 и сл.**  
определение в виде азидов 98  
— — аммиака 90—93  
— — гидразина 98  
— — гидроксилamina 98  
— — двуокиси азота 98  
— — нитратов 95—98  
— — нитритов 93—95  
отделение в виде аммиака 89, 90
- Ализарин S**  
определение алюминия 107  
— бериллия 115  
— ванадия 136  
— вольфрама 152  
— кобальта 214  
— редкоземельных элементов 316  
— серы 357  
— скандия 370  
— тория 408  
— урана 423  
— фтора 440, 441  
— фторидов 440  
— хрома 456  
— циркония 470, 471
- Алюминий 99 и сл.**  
как носитель при осаждении галлия 154  
методы определения 101—108  
— — с ализарином S 107  
— — с азокрасителями 107  
— — с алюминоном 103, 104  
— — с арсеназо 107  
— — с гематоксилином 108  
— — с 8-оксихинолином 101—103  
— — с пирогалловым красным 108  
— — с стильбазо 107  
— — с трифенилметановыми красителями 107  
— — с 2-феноксихинизарином-3,4-ди-сульфокислотой 108  
— — с ферроном 108  
— — с 2-хинизаринсульфокислотой 108  
— — с хромазулом S 107  
— — с эриохромцианином 105, 106
- методы отделения 100, 101  
— — ионный обмен 101  
— — осаждение 100  
— — экстракция 100
- Алюминон 49, 50**  
определение алюминия 103, 104  
— бериллия 114  
— вольфрама 152  
— галлия 156  
— железа 172  
— меди 249  
— палладия 304  
— редкоземельных элементов 316  
— урана 423  
— фтора 440
- Альберон, см. Хромазулом S**
- Амарант**  
определение серы 357  
— фтора 440
- 4-Аминоазобензол**  
определение азота 95  
— серы 537
- 5-Амино-2-бензимидазолтиол**  
определение палладия 304  
— родия 329
- n-Аминодиметиланилин**  
определение серы 352—355  
— ванадия 136
- Аминометилазо III, определение меди 248**
- n-Аминофенол**  
определение податов 189  
— таллия 386
- 8-Аминохинолин**  
определение азота 95  
— марганца 238  
— палладия 304
- Аммиак**  
методы определения 90—93  
— — индантеновый 93  
— — индофенольный 90—92  
— — Несслера 91—93  
— — пиразолоновый 93  
— — трихлораминовый 93  
методы отделения 89, 90
- Аниониты, применение для разделения элементов 82, 84**
- Антрациловая кислота**  
определение осмия 298  
— платины 310  
— рутения 338  
отделение тория 403  
— кадмия 196
- Антрафлуорон, определение вольфрама 152**
- Антрахион-2-сульфонат, определение кислорода 205**
- Арсазен, определение свинца 344**
- Арсеназо I 313, 407**  
определение алюминия 107  
— бериллия 114  
— бора 122  
— галлия 156  
— индия 185  
— кальция 203

- определение ниобия 282  
 — редкоземельных элементов 313—315  
 — скандия 369  
 — тантала 285  
 — тория 407  
 — титана 400  
 — урана 419, 420  
 — фтора 440  
 — циркония 476  
 отделение урана 416  
 как реагент для фотометрии 45, 46
- Арсеназо II**  
 определение бора 122  
 — тория 407  
 — урана 422  
 как реагент для фотометрии 46, 47
- Арсеназо III** 315, 405  
 определение гафния 474—476  
 — палладия 304  
 — редкоземельных элементов 315, 316  
 — скандия 369  
 — тория 405—407  
 — урана 420—422  
 — циркония 474—476  
 как реагент для фотометрии 47, 48
- Арсеновая кислота**  
 отделение ниобия и тантала 277  
 — циркония 476
- Аскорбиновая кислота**  
 определение ниобия 282  
 — олова 293  
 — титана 400  
 — урана 423
- Ауксохромные группы** 11
- бис-(Ацетальдегидоксалил)дигидразон**, определение меди 247
- Ацетилацетон** 72  
 определение железа 172  
 — меди 249  
 — рутения 338  
 — титана 400  
 — урана 423  
 отделение алюминия 100  
 — бериллия 110  
 — ванадия 128  
 — галлия 153  
 — золота 176  
 — индия 181  
 — кадмия 193  
 — молибдена 252  
 — урана 415  
 — хрома 450  
 — церия 458
- Барбитуровая кислота**, определение цианидов 411
- Барий** 371 и сл.  
 методы определения 373  
 — — с азокрасителями 373  
 — — с металлофталеином 373  
 методы отделения 371, 372  
 — — ионный обмен 371, 372  
 — — осаждение 372  
 — — экстракция 372  
 определение меди 452
- Батокупроин** 245
- Батофенантролин**, определение железа 168—170
- Батохромный эффект** 11
- 5-Бензамидоантрахинон-2-сульфокислота**, определение натрия 480
- Бензидин**  
 определение перля 462  
 — хлоратов 448
- α-Бензилдиоксим** см. Никлон
- Бензогидроксамовая кислота**  
 определение ванадия 135, 136  
 — марганца 237  
 — титана 392  
 — урана 423
- N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин** 72  
 определение ванадия 134, 135  
 — железа 173  
 — ртути 334  
 — титана 392  
 — циркония 476  
 отделение висмута 146  
 — ниобия от тантала 277  
 — олова 289  
 — скандия 367  
 — сурьмы 375  
 — таллия 382
- α-Бензоинноксим** см. Купрон
- Бензотриазол**  
 осаждение кадмия 193  
 отделение никеля 269
- Бера закон** 12, 13, 15, 18, 21, 23, 34  
 отклонения 13, 14
- Бериллий** 109 и сл.  
 методы определения 111—115  
 — — с азокрасителями 114  
 — — с ализарином S 115  
 — — с альбероном 111, 112  
 — — с бериллоном II 114  
 — — с бериллоном III 112—114  
 — — с бериллоном IV 114  
 — — с 8-оксихинолином 115  
 — — с трифенилметановыми красителями 114  
 — — с хианлизарином 114  
 методы отделения 110, 111  
 — — ионный обмен 110, 111  
 — — осаждение 110  
 — — экстракция 110
- Бериллон I** 114
- Бериллон II**  
 определение бериллия 114  
 — бора 122
- Бериллон III**, определение бериллия 112—114
- Бериллон IV**, определение бериллия 114
- Биурет**, определение кобальта 214
- Бор** 116 и сл.  
 методы определения 117—123  
 — — с азокрасителями 122  
 — — с диантримидом 122  
 — — карминовым 120, 121  
 — — куркуминовым 177—120  
 — — с метиленовым голубым 122  
 — — с основными красителями 122  
 — — с производными антрахинона 122  
 — — — тионина 122  
 — — турбидиметрическое титрование 127  
 — — с фуксином 127  
 — — хианлизариновым 121  
 — — с хлорантлатомбария 123  
 методы отделения 116, 117



- методы отделения, выщелачивание 116  
 — — ионный обмен 117  
 — — отгонка в виде борнометилового эфира 116  
 — — — основных компонентов пробы 117  
 — — экстракция 116  
 Борнометиловый эфир, отделение бора 116  
 Бриллиантовый желтый, определение магния 228  
 Бриллиантовый зеленый 51  
 — определение бора 122  
 — золота 179  
 — иодидов 189  
 — перхлоратов 448  
 — рения 325  
 — сурьмы 375  
 — таллия 385  
 — тантала 285  
 Бром 125 и сл.  
 — методы определения 125—127  
 — — бензидинпиридиновый 127  
 — — дитизоновый 127  
 — — косвенные 127  
 — — с перекисью водорода 127  
 — — с розанилином 127  
 — — с *o*-толидином 127  
 — — с феноловым красным 126, 127  
 — — с флуоресцеином 127  
 — — с фуксином 127  
 — методы отделения 125  
 — — ионный обмен 125  
 — — осаждение 125  
 — — отгонка 125  
 Броматы, методы определения 127  
 Бромбензотиазо, определение кадмия 196  
 Бромид олова  
 — определение золота 180  
 — иридия 191, 192  
 Бромиды  
 — методы определения 127  
 — — отделения 125  
 — определение висмута 146  
 — железа 173  
 — золота 180  
 — меди 249  
 — олова 293  
 — палладия 304  
 — платины 310  
 — рутения 338  
 — сурьмы 380  
 — теллура 387  
 Бромистоводородная кислота, определение золота 178, 179  
 Бромксия 56  
 — определение галлия 156  
 — индия 182, 183  
 — олова 293  
 — скандия 370  
 — урана 423  
 Бромпирагалловый красный 50, 280  
 — определение висмута 146  
 — ниобия 280, 281  
 — олова 293  
 — редкоземельных элементов 316  
 — скандия 370  
 — серебра 365  
 — сурьмы 380  
 — титана 400  
 — урана 423  
 Бруцин  
 — определение висмута 146  
 — нитратов 97  
 — хлоратов 448  
 Бугера — Ламберта — Бера закон 12  
 Бугера — Ламберта закон 12  
 Бутилодамин В 52  
 Бутилодамин С  
 — определение галлия 156  
 — мышьяка 267  
 — ниобия 282  
 — рения 325  
 — тантала 285  
 — теллура 392  
 Ванадий 128 и сл.  
 — комплекс с бензоилфенилгидроксил-аминном, поглощение 134  
 — с 8-оксихинолином, поглощение 130  
 — с перекисью водорода, поглощение 395  
 — методы определения 129—137  
 — — с азокрасителями 136  
 — — с ализарином S 136  
 — — с бензогидроксамовой кислотой 135, 136  
 — — бензоилфенилгидроксиламино-вый 134, 135  
 — — с гидроксамовыми кислотами 136  
 — — с койевой кислотой 136  
 — — с купфером 136  
 — — с мальтолом 136  
 — — окислительно-восстановительные 136, 137  
 — — с оксифенантролином 136  
 — — 8-оксихинолиновый 130, 131  
 — — с перекисью водорода 136, 137  
 — — с пиридинкарбоновыми кисло-тами 136  
 — — с пирокатехином 136  
 — — с производными антипирина 136  
 — — с теноилтрифторацетоном 136  
 — — с тиогликолевой кислотой 136  
 — — с трибромпирагаллолом 136  
 — — с трифенилметановыми красите-лями 136  
 — — с триэтанолламином 136  
 — — формальдоксимовый 131—133  
 — — фосфорновольфрамовый 133, 134  
 — методы отделения 128, 129  
 — — ионный обмен 129  
 — — осаждение 129  
 — — экстракция 128, 129  
 Винная кислота, определение железа 173  
 Висмут 139 и сл.  
 — комплекс с иодидом, поглощение 378  
 — с ксиленоловым оранжевым, погло-щение 145  
 — методы определения 140—146  
 — — с бромпирагалловым красным 146  
 — — с глицинодятикарбаминовой кислотой 146  
 — — дитизоновый 140—142  
 — — с дитиокарбаматом 143, 144  
 — — иодидный 142, 143  
 — — с ксиленоловым оранжевым 145, 146

- методы определения, с пирокатехни-  
вым фиолетовым 146  
— — с производными димеркапто-  
тиопирона 146  
— — с тиомочевинной 146  
— — с тороном 146  
методы отделения 139, 140  
— — ионный обмен 140  
— — осаждение 139, 140  
— — экстракция 139
- Висмутол I, определение палладия 304
- Висмутол II  
определение палладия 304  
— селена 349  
— теллура 390, 391
- Вольфрам 146 и сл.  
методы определения 149—152  
— — с ализарином 8 152  
— — с галловой кислотой 152  
— — с гидрохиноном 152  
— — с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензо-  
пиранолом 152  
— — дитиоловый 149, 150  
— — с 8-оксихинолином 152  
— — с пирокатехиновым фиолетовым  
152  
— — с производными флуорона 152  
— — с роданином В 152  
— — роданидный 150, 151  
— — со стильбазо 152  
методы отделения 148  
— — ионный обмен 148  
— — осаждение 148  
— — экстракция 148  
роданидный комплекс, поглощение 151
- Вуда реактив, определение золота 180
- Галлеин, определение индия 185
- Галлион, определение галлия 156
- Галлий 153 и сл.  
методы определения 154—156  
— — с азосоединениями 156  
— — со стильбазогадом I 152  
— — с глицинкрезоловым красным 156  
— — с 1,2-диокси-3-антрахинонсуль-  
фо-кислотой 156  
— — с дифенилкарбазоном 156  
— — с кверцетином 156  
— — с ксантеновыми красителями 156  
— — с морином 156  
— — с роданином В 154—156  
— — с трифенилметановыми краси-  
телями 156  
— — с цианформазаном 156  
методы отделения 153, 154  
— — ионный обмен 153, 154  
— — осаждение 154  
— — разложение амальгамы Ga 154  
— — экстракция 153
- Гафний 468 и сл.  
методы определения 473—476; см. так-  
же Цирконий, методы определения  
— — с арсеназо III 474—476  
— — с ксиленоловым оранжевым 473,  
474  
— — с пирокатехиновым фиолетовым  
472, 473  
методы отделения 469, 470
- Гематеин, определение олова 293
- Гематоксилин  
определение алюминия 108  
— бора 122  
— ванадия 136  
— германия 161  
— ниобия 282  
— олова 293  
— тантала 285  
— фторидов 440  
— циркония 476
- Германий 158 и сл.  
комплекс с фенилфлуороном, поглоще-  
ние 159  
методы определения 159—161  
— — с гематоксилином 161  
— — с гетерополикислотами 159, 161  
— — с диантримидом 161  
— — с *o*-диоксихроменолом 161  
— — с кверцетином 161  
— — с пирокатехиновым фиолетовым  
161  
— — с пурпурогаллином 161  
— — с резарсоном 161  
— — фенилфлуороновый 159, 160  
— — с хинализарином 161  
методы отделения 158, 159  
— — ионный обмен 158  
— — осаждение 159  
— — отгонка 158  
— — экстракция 158, 160
- Гидразин, методы определения 98
- Гидроксамовая кислота, отделение ниобия  
и тантала 277
- Гидроксамовые кислоты, определение ва-  
надия 136
- Гидрохинон  
определение вольфрама 152  
— ниобия 282  
— тантала 285
- Гипофосфиты, определение 431
- Гипсохромный эффект 11
- Глиоксаль-бис-(2-оксанил)  
определение кадмия 196  
— кальция 199—201  
— скандия 370  
— урана 423
- Глицерин, определение кобальта 214
- Глицинодитиокарбамидовая кислота, оп-  
ределение висмута 146
- Грисса метод определения нитритов 93—95
- Гуттайта метод определения мышьяка 260,  
265—267
- Дальцин, определение серебра 365
- Диаллилдитиокарбамидогидразин см.  
Дальцин
- 3,3'-Диаминобензидин  
определение ванадия 136  
— селена 347—349  
— хрома 456
- o*-Дианизидин  
определение ванадия 136  
— железа 173  
— иридия 192  
— перекиси водорода 206  
— периодатов 190  
— феррицианидов 413  
— хрома 456  
— церия 462



- отделение сурьмы 375  
— таллия 382
- Дитиол  
определение вольфрама 149, 150  
— молибдена 253—255  
— олова 291—293  
— серебра 365  
отделение селена 346
- Дитиофталимид, определение рутения 338
- Дифениламиносульфонат натрия, определение озона 205
- Дифенилглиоксим см. Никлон
- Дифенилкарбазид  
окисление 452  
определение бария 373  
— меди 248  
— осмия 296, 297  
— рения 325  
— стронция 373  
— сульфатов 357  
— таллия 386  
— цинка 467  
— хрома 451—453
- Дифенилкарбазон  
определение галлия 156  
— индия 185  
— меди 248  
— молибдена 258  
— родия 329  
— ртути 334  
— свинца 344  
— хлоридов 447  
— цианидов 412
- Дифенилтиокарбазон см. Дитизон
- 3,5-Дифенил-1,4-тиопирон-2,6-дитиол, определение висмута 146
- 1,4-Дифенилтиосемикарбазид 337  
определение осмия 297  
— платины 310  
— рутения 337, 338  
— рения 325  
— селена 349
- 2,4-Дифенилтиосемикарбазид  
определение рения 325  
— рутения 337
- 4,7-Дифенил-1,10-фенантролин см. Батофенантролин
- 2,2'-Дихинолил см. Купроин
- 5,7-Дихлор-8-оксихинолин см. Хлороксин
- 1-(4-Диэтиламино-2-оксифенилазо)-8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота см. Бериллон III
- Диэтилдитиокарбамат аммония  
определение урана 423  
отделение мышьяка 264  
— свинца 340
- Диэтилдитиокарбамат диэтиламмония 53, 54  
определение меди 243  
отделение мышьяка 261  
— свинца 340
- Диэтилдитиокарбамат меди  
определение ртути 333, 334  
— серебра 365
- Диэтилдитиокарбамат натрия  
определение висмута 143, 144  
— марганца 237  
— меди 242—244  
— никеля 274  
— свинца 343
- определение сурьмы 380  
— теллура 392  
— цинка 467
- отделение висмута 139  
— ванадия 128  
— индия 181  
— кадмия 193  
— кобальта 207  
— марганца 230, 231  
— меди 240  
— селена 346  
— серебра 360  
— теллура 388  
— титана 394  
— урана 415  
— цинка 463  
разложение 53  
как реагент для фотометрии 52, 53, 72
- Диэтилдитиокарбамат свинца, определение меди 244
- Диэтилдитиокарбамат серебра, определение мышьяка 260, 264, 265
- Диэтилдитиокарбаматы металлов, устойчивость 54
- Дюбоска колориметр 15
- Железо 162 и сл.  
комплекс с 2,2'-дипиридилом, поглощение 167  
— с сульфосалициловой кислотой, поглощение 170  
— с 1,10-фенантролином, поглощение 167  
методы определения 163—173  
— — с азидами 173  
— — с батофенантролином 168—170  
— — с β-дикетонами 172  
— — с 2,2'-дипиридилом 163, 166—168  
— — с комплексоном III 171  
— — окислительно-восстановительные 173  
— — с оксимами 172  
— — роданидный 163—166  
— — сульфосалицилатный 170, 171  
— — с 2,4,6-трипиридилтриазолом 172  
— — с трифенилметановыми красителями 172  
— — с 1,10-фенантролином 163, 166—168  
— — с ферроном 171  
методы отделения 162, 163  
— — ионный обмен 163  
— — осаждение 162, 163  
— — экстракция 162
- Золото 175 и сл.  
методы определения 177—180  
— — с бриллиантовым зеленым 179  
— — бромидный 178, 179  
— — дитизоновый 179  
— — с метиловым фиолетовым 179  
— — с роданином В 177, 178  
— — с роданином 179  
методы отделения 176, 177  
— — ионный обмен 176  
— — пробирно-купельный 176  
— — осаждение 176, 177

- Индигокармин**, определение кислорода 205  
**Индий** 181 и сл.  
 комплекс с 4-(2-пиридилазо)резорцином, поглощение 184  
 методы определения 182—185  
 — — с азокрасителями 185  
 — — бромоксиновый 182, 183  
 — — дитизоновый 185  
 — — с ксиленоловым оранжевым 185  
 — — с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2 184  
 — — пиридилазорезорциновый 183—185  
 — — с трифенилметановыми красителями 185  
 — — с фенилфлуороном и производными 185  
 методы отделения 180—182  
 — — ионный обмен 181, 182  
 — — осаждение 182  
 — — экстракция 180, 181
- Индоксин**  
 определение тория 408  
 — цинка 467
- Индифенол**, определение азота 90—92
- Иод** 187 и сл.  
 комплекс с крахмалом, поглощение 188  
 методы определения 187—189  
 — — иодокрахмальный 187, 188  
 — — с основными красителями 189  
 — — турбидиметрический 189  
 — — экстракционный 187—189  
 методы отделения 187
- Иодаты**  
 методы определения 189, 190  
 отделение периодатов 190
- Иодид калия**  
 определение висмута 142, 143  
 — озона 205  
 — палладия 300, 301  
 — сурьмы 378, 379  
 — таллия 384, 385  
 — теллура 393
- Иодид олова**  
 определение иридия 191  
 — родия 328, 329
- Иодиды**, методы отделения 187
- Ионный обмен** как метод разделения при фотометрии 81—84
- Ионообменная колонка** 82  
 рабочая емкость 82
- Иридий** 190 и сл.  
 методы определения 191, 192  
 — — с бромидом олова 191, 192  
 — — с бромидом тетрафенилфосфония 192  
 — — с *o*-дипиридином 192  
 — — с кристаллическим фиолетовым 192  
 — — с *n*-нитрозодиметиланилином 192  
 — — с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2 192  
 методы отделения 191
- Иттрий**, см. также Редкоземельные элементы  
 определение с ализарином S 316  
 — со стильбазо 316
- Кадмий**, определение кадмия 196  
**Кадмий** 193 и сл.  
 методы определения 194—196  
 — — с азокрасителями 196  
 — — с глиоксаль-бис-(2-оксанилом) 196  
 — — дитизоновый 194—196  
 — — с ксиленоловым оранжевым 196  
 — — с 8-оксихинолином 196  
 — — с основными красителями 196  
 методы отделения 193, 194  
 — — ионный обмен 194  
 — — осаждение 193  
 — — экстракция 193
- Калибровочная кривая** 33, 34
- Калий**  
 методы определения 480  
 — — косвенный по Гриссу 480  
 — — с дипириламином 480  
 — — с комплексом III 480  
 — — с 5-нитробарбитуровой кислотой 480  
 — — с нитрозо-R-солью 480  
 — — с 8-оксихинолином 480
- Кальмагит**  
 определение кальция 203  
 — магния 228  
 — тория 407
- Кальций** 197 и сл.  
 комплекс с глиоксаль-бис-(2-оксанилом), поглощение 199  
 — с мурексидом, поглощение 201  
 методы определения 199—203  
 — — с азокрасителями 202, 203  
 — — с глиоксаль-бис-(2-оксанилом) 199—201  
 — — косвенные 203  
 — — с мурексидом 201, 202  
 — — с 8-оксихинолином 203  
 — — турбидиметрический 203  
 — — с фталениновыми красителями 203  
 методы отделения 198  
 — — ионный обмен 198  
 — — осаждение 198  
 — — экстракция 198
- Кальцихром** 202  
 определение алюминия 107  
 — кальция 203  
 — магния 228  
 — меди 248
- Кальцион**  
 как реагент для фотометрии 48  
 определение кальция 202  
 — магния 228
- Карбамат** см. Диэтилдитиокарбамат натрия
- Карбонат натрия**, отделение кобальта 208
- Кармин**  
 определение бора 120, 121  
 — тория 408
- Катиониты**, применение для разделения элементов 82—84
- Кверцетин**  
 определение бора 122  
 — галлия 156  
 — германия 161  
 — индия 185  
 — молибдена 257  
 — мышьяка 267

- определение олова 293  
 — скандия 370  
 — таллия 386  
 — тантала 285  
 — тория 408  
 — урана 423  
 — циркония 476
- Кислород 204 и сл.  
 методы определения 204, 205
- Клейтона желтый азокраситель см. Титановый желтый
- Кобальт 207 и сл.  
 комплекс с 1-нитрозо-нафтолом-2, поглощение 208, 209  
 — с 2-нитрозо-нафтолом-1, поглощение 209  
 — с нитрозо-R-солью, поглощение 211  
 методы определения 208—214  
 — — с азосоединениями 214  
 — — с ализарином S 214  
 — — с N,N'-бис-(*o*-аминобензилиден)-этилендиамином 214  
 — — с биуретом 214  
 — — с гидразидом муравьиной кислоты 214  
 — — с глицерином 214  
 — — с диметилглиоксимом 213  
 — — с комплексонами II, III, IV 214  
 — — с нитрозо-нафтолами 208—210  
 — — с нитрозо-R-солью 210—212  
 — — с нитрозосоединениями 213  
 — — с оксимами 213  
 — — роданидный 212, 213  
 — — с серосодержащими соединениями 214  
 — — с 1,10-фенантролином 214  
 методы отделения 207, 208  
 — — ионный обмен 207, 208  
 — — осаждение 208  
 — — экстракция 207
- Кобальтон см. 1-Нитрозо-нафтол-2
- Комплексон III  
 маскирующее действие при определении бериллия 111, 112  
 определение железа 171  
 — иридия 192  
 — кобальта 214  
 — марганца 238  
 — меди 249  
 — молибдена 258  
 — никеля 275  
 — палладия 304  
 — редкоземельных элементов 317  
 — хрома 455, 456  
 отделение галлия 153
- Комплексон IV, определение меди 249
- Коэффициент погашения молярный 21—25  
 и коэффициент Сендлера 22
- Коэффициент погашения удельный 22—24
- Коэффициент распределения 69—71  
 объемный 83
- Крезолфталеон см. Металлофталенин
- Кремний 216 и сл.  
 методы определения 218—222  
 — — в виде кремневанадиево-молибденовой кислоты 222  
 — — в виде кремнемолибденовой гетерополиоксикислоты 218, 219  
 — — кремнемолибденовой сини 219—221
- методы отделения 217  
 — — осаждение 217  
 — — отгонка 217  
 — — экстракция 217
- Кремнемолибденовая гетерополиоксикислота, определение 218, 219
- Кристаллический фиолетовый 51  
 определение бора 122  
 — галлия 156  
 — иодидов 189  
 — иридия 192  
 — кадмия 196  
 — олова 293  
 — рения 325  
 — сурьмы 379  
 — таллия 385  
 — тантала 285  
 — урана 423
- Ксантогенат  
 отделение мышьяка 261  
 — рения 319
- Ксантоновые красители как реагенты для фотометрии 51, 52
- Ксиленоловый оранжевый 50, 51  
 определение алюминия 107  
 — бериллия 114  
 — ванадия 136  
 — висмута 145, 146  
 — галлия 156  
 — гафния 473, 474  
 — железа 172  
 — индия 185  
 — кадмия 196  
 — молибдена 258  
 — ниобия 282  
 — олова 293  
 — палладия 304  
 — редкоземельных элементов 316  
 — свинца 344  
 — серы 357  
 — скандия 368, 369  
 — таллия 386  
 — титана 400  
 — тория 408  
 — урана 423  
 — фторидов 440  
 — цинка 467  
 — циркония 473, 474
- Ксиленолы, определение нитратов 97
- Ксилидиловый синий см. Магон
- Купелирование 307
- Купраль см. Диэтилдитиокарбамат натрия
- Купризон, определение меди 247
- Купронин, определение меди 244
- Купрон 252  
 определение меди 248  
 отделение молибдена 252, 256
- Купферон 72  
 определение ванадия 136  
 — титана 400  
 отделение алюминия 100  
 — ванадия 129  
 — висмута 139  
 — вольфрама 148  
 — галлия 153  
 — железа 163  
 — молибдена 252  
 — ниобия и тантала 277  
 — олова 289  
 — редкоземельных элементов 312

- отделение рения 319  
 — сурьмы 375  
 — титана 394  
 — тория 403  
 — урана 415  
 — хрома 450  
 — циркония 469
- Куркумин**  
 определение бора 117—120  
 — мышьяка 267
- Лантан** см. также Редкоземельные элементы  
 комплекс с арсеназо I, поглощение 313  
 как носитель при определении железа 165  
 определение с ксиленоловым оранжевым 316
- Лантаниды** см. Редкоземельные элементы
- Литий**  
 методы определения 479, 489  
 — — косвенный 479  
 — — с торием 479  
 — — с хиназолиназо 479
- Люмбигаллон** 281  
 определение галлия 156  
 — ниобия 282  
 — скандия 370
- Магнезиев I, определение магния** 228  
**Магнезиев II, определение магния** 228  
**Магний** 223 и сл.  
 комплекс с титановым желтым, поглощение 224, 225  
 — с эриохром черным, поглощение 227  
 методы определения 224—229  
 — — с азокрасителями 228  
 — — с кальмагитом 228  
 — — с магнезонами 228  
 — — с магоном 228  
 — — с 8-оксихинолином 228, 229  
 — — с титановым желтым 224—226  
 — — с эриохром черным 226—228  
 методы отделения 223, 224  
 — — ионный обмен 224  
 — — осаждение 223, 224  
 — — экстракция 224
- Магон, определение магния** 228  
**Малахитовый зеленый** 51  
 определение галлия 156  
 — озона 205  
 — рения 325  
 — сурьмы 379  
 — таллия 385  
 — тантала 285  
 отделение цинка 463
- Мальтол, определение молибдена** 258  
**Марганец** 230 и сл.  
 комплекс с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2, поглощение 236  
 методы определения 231—238  
 — — с 8-аминохинолином 238  
 — — с броматом калия 238  
 — — с гидроксамовыми кислотами 237  
 — — с диэтилдитиокарбаматом 237  
 — — каталитические 238
- методы определения с 8-меркаптохинолином 238  
 — — с оксихинальдином 238  
 — — с ортофосфатом 238  
 — — перманганатный 231—233  
 — — пиридилазонафтоловый 236, 237  
 — — с пирофосфатом 238  
 — — формальдоксимный 234, 235  
 — — в щелочной среде 238  
 методы отделения 230, 231  
 — — ионный обмен 231  
 — — осаждение 230  
 — — отгонка 231  
 — — экстракция 230, 231
- Маскирующие реагенты** 29  
**Медь** 239 и сл.  
 комплекс с батокупроном, поглощение 245  
 — с купроном, поглощение 245  
 — с неокупроном, поглощение 245  
 методы определения 240—249  
 — — с азокрасителями 248  
 — — батокупропиловый 244—246  
 — — с  $\beta$ -дикетонами 249  
 — — дитизоновый 241, 242  
 — — дитиокарбаматный 242—244  
 — — с дифенилкарбазидом 248  
 — — купризонный 247, 248  
 — — купропиловый 244—247  
 — — неокупропиловый 244—246  
 — — с оксимами 248  
 — — с серусодержащими 248, 249  
 методы отделения 240  
 — — ионный обмен 240  
 — — осаждение 240  
 — — экстракция 240  
 — — электролитический 240
- 2-Меркаптобензимидазол**  
 определение родия 329  
 — селена 349  
 отделение золота 176
- 2-Меркаптобензоксазол, определение родия** 329
- 2-Меркаптобензтиазол**  
 определение никеля 274  
 отделение золота 176
- 2-Меркапто-4,5-диметилтиазол, определение родия** 329
- 2-Меркаптохинолин, определение палладия** 303
- 8-Меркаптохинолин** см. Тисоксин
- Меркураль**  
 определение серебра 365  
 — ртути 334
- Металлофталейн** 373  
 определение бария 373  
 — кальция 203  
 — скандия 372  
 — стронция 372
- Метиленовый голубой**  
 образование 352  
 определение бора 122  
 — перхлоратов 448  
 — церия 462  
 отделение бериллия 110  
 — цинка 463  
 поглощение 353  
 резонанс структур 11
- 4-Метилиноксим, определение рения** 324

Метилловый красный  
определение хлора 445—447  
— палладия 304  
— церия 462

Метилловый фиолетовый 51  
определение бора 122  
— золота 179  
— иода 189  
— рения 325  
— сурьмы 379  
— таллия 385  
— тантала 284, 285  
— цинка 467  
отделение висмута 140  
— вольфрама 148  
— молибдена 252  
— тория 403  
— цинка 463

2-Метил-3-окси-γ-пирон см. Мальтол

Метилтимоловый синий 50  
определение алюминия 107  
— железа 172  
— индия 185  
— магния 228  
— ниобия 282  
— редкоземельных элементов 316  
— ртути 334  
— тория 408  
— фторидов 440  
— циркония 476

Метилфлуорон  
определение молибдена 257  
— сурьмы 380  
— циркония 476

Михлера тиокетон  
определение палладия 304  
— ртути 334

Молибден 251 и сл.  
комплекс с дитиолом, поглощение 254  
— роданида, поглощение 151  
— с перекисью водорода, поглощение 395

методы определения 253—258  
— — с азокрасителями 258  
— — с дитиолом 253—255  
— — с 8-оксихинолином 258  
— — роданидный 255—257  
— — с серусодержащими реагентами 257

— — с тиогликолевой кислотой 257  
— — с фенолами 257  
— — с флавонами 257  
— — с флуоровами 257

методы отделения 252, 253

— — ионный обмен 253  
— — осаждение 252  
— — экстракция 252

отделение при определении вольфрама 149

Молибденовая синь, определение серы 357

Морин

определение бора 122  
— таллия 156  
— индия 185  
— молибдена 257  
— тантала 285  
— тория 408  
— урана 423  
— фторидов 440  
— циркония 476

Мурексид  
определение кальция 201, 202  
— никеля 275  
— скандия 370  
— стронция 372  
— цинка 467

Мышьяк 260 и сл.

методы определения 261—267

— — с гипофосфитом натрия 267

— — Гутцайта 265—267

— — с диэтилдитиокарбаматом серебра 260, 264, 265

— — мышьякованадиевомолибденовой кислоты 267

— — мышьяковомолибденовой кислоты 267

— — мышьяковомолибденовой сини 261—264

— — с *n*-сульфамидобензойным серебром 267

методы отделения 260, 261

— — осаждение 261

— — отгонка 260

— — экстракция 261, 263

Мышьякованадиевомолибденовая кислота 267

Мышьяковомолибденовая кислота 267

Мышьяковомолибденовая синь 261—264

поглощение 262

Натрий

методы определения 480

— — с 5-бензамидоантрахинон-2-сульфо-  
кислотой 480

— — с дитизоном 480

1-Нафтиламино-4,6,8-трисульфокислота, оп-  
ределение осмия 298

Неокупроин, определение меди 244

Неониклон см. α-Фурилдноксим

Неоторон см. Арсеназо I

Несслера

метод определения аммиака 91—93

— — цианатов 413

реактив 92

Никель 268 и сл.

комплекс с диметилглиоксимом, погло-  
щение 271

— с α-фурилдноксимом, поглощение 271

методы определения 270—275

— — с азокрасителями 274

— — с диметилглиоксимом 270—272

— — с диоксимами 274

— — с диэтилдитиокарбаматом на-  
трия 274

— — с ниоксимом и его производны-  
ми 274

— — с оксимами 274

— — с пиридином и роданидом 275

— — с серусодержащими соединения-  
ми 274

— — с α-фурилдноксимом 272—274

методы отделения 269, 270

— — ионный обмен 269, 270

— — осаждение 269

— — экстракция 269, 272

Никлон

определение никеля 274

— палладия 304



- Ниобий 276 и сл.  
   методы определения 277—282  
     — в виде ниобioфосфoрнoмoлиб-  
       деновoй сини 282  
     — с азoкpаситeлями 281, 282  
     — с аскoрбинoвoй кислoтoй 282  
     — с бисазoкpаситeлями 281, 282  
     — с бpoмпирoгaллoлoвым кpас-  
       ным 280, 281  
     — с бyтилpoдaмaнoм С 282  
     — с гeмaтoкcилинoм 282  
     — с кcилeнoлoвым oрaнжeвым 282  
     — с мeтилтимoлoвым синим 282  
     — poдaнидный 278—280  
   метoды oтдeлeния 277, 278  
     — иoнный oбмeн 277  
     — oсaждeниe 277  
     — экcтpакция 277  
   кaк нoситeль пpи выдeлeнии кpeмния  
     224  
 Ниoксим  
   oпpeдeлeниe никeля 274  
   — пaллaдия 304  
 Нитpаты  
   метoды oпpeдeлeния 95—98  
     — с бpуцинoм 97  
     — вoсстaнoвлeниeм дo aммиaкa или  
       нитpитoв 97  
     — с кcилeнoлaми 97  
     — с фeнoлдисyльфoкислoтoй 95—  
       97  
     — с xpoмoтpoпoвoй кислoтoй 97  
 Нитpиты  
   метoды oпpeдeлeния  
     — с 4-aминoaзoбeнзoлoм-1-нaфти-  
       лaминoм 95  
     — с 8-aминoкcинoлинoм 95  
     — Гpисcа 93—95  
 Нитpoaнтpaнилoвaя кислoтa 372  
   oпpeдeлeниe стрoнция 372  
 5-Нитpoбapбитypoвaя кислoтa, oпpeдeлe-  
   ниe кaлия 480  
 n-Нитpoзoдимeтилaнaлин  
   oпpeдeлeниe иpидия 192  
   — пaллaдия 304  
   — плaтины 309  
   — poдия 329  
   — pyтeния 338  
 1-Нитpoзoнaфтoл-2  
   oпpeдeлeниe жeлeзa 173  
   — кoбaльтa 208—210  
   — poдия 329  
   — pyтeния 338  
   oтдeлeниe кoбaльтa 207  
   — ypaнa 416  
 2-Нитpoзoнaфтoл-1  
   oпpeдeлeниe кoбaльтa 208—210  
   — пaллaдия 304  
   — pyтeния 338  
 2-Нитpoзoнaфтoл-1,4-сyльфoкислoтa, oп-  
   peдeлeниe никeля 375  
 Нитpoзo-N-сoль  
   oпpeдeлeниe кoбaльтa 241  
   — мeди 245  
 Нитpoзo-R-сoль  
   oпpeдeлeниe жeлeзa 173  
   — кoбaльтa 210—212  
   — oсмия 298  
   — пaллaдия 304  
   — pyтeния 338  
   oпpeдeлeниe ypaнa 423  
   — циркoния 476  
 Нитpoзoфeнийгидpoкcилaмин см. Кyпфe-  
   poн  
 Нитpoн, oпpeдeлeниe пepхлopaтoв 448  
 Нитpoсyльфoфeнoл С  
   oпpeдeлeниe ниoбия 282  
   — циркoния 476  
 Oзoн, мeтoды oпpeдeлeния 205  
 Oкись мeзитилa, oтдeлeниe циркoния 469  
 Oкpаскa  
   и резoнaнсный эффeкт 11  
   и стpyктypa мoлeкyлы 10, 11  
 Oксин см. 8-Оксинoлин  
 1-(1-Окси-2-нaфтилaзo)-2-окcи-6-нитpo-4-  
   нaфтaлинсyльфoкислoтa см. Эрнoxpoм  
   чepный  
 2-Окси-1-нaфтилфлюopoн  
   oпpeдeлeниe тeллypa 392  
   — индия 185  
 o-Оксифeнилбeнзoкcaлoл, oсaждeниe кaд-  
   мия 193  
 8-Оксинaльдин  
   oпpeдeлeниe гaллия 156  
   — мaргaнцa 238  
   — xpoмa 456  
   oтдeлeниe xpoмa 451  
 8-Оксинoлин  
   кoмплeкcы с мeтaллaми 56  
   oпpeдeлeниe aлюминия 101—103  
   — бepиллия 115  
   — вaнaдия 130, 131  
   — вoльфpaмa 152  
   — гaллия 156  
   — индия 182, 183  
   — кaдмия 196  
   — кaльция 203  
   — кoбaльтa 214  
   — мaгния 228, 229  
   — мoлибдeнa 258  
   — никeля 275  
   — ниoбия 282  
   — oлoвa 293  
   — peдкoзeмeльных элeмeнтoв 316  
   — скaндия 370  
   — титaнa 400  
   — тopия 408  
   — ypaнa 423  
   — xpoмa 456  
   — цepия 459, 460  
   — цинкa 467  
   — циркoния 476  
   oтдeлeниe aлюминия 100  
   — вoльфpaмa 148  
   — гaллия 153  
   — жeлeзa 163  
   — индия 181  
   — кaдмия 193  
   — кoбaльтa 207  
   — мaгния 223, 224  
   — мaргaнцa 230, 231  
   — мoлибдeнa 252  
   — ниoбия 277  
   — oлoвa 289  
   — плaтинoвых мeтaллoв 308  
   — тaллия 382  
   — титaнa 394  
   — xpoмa 450, 451

- как реагент для фотометрии 54—57, 72, 73  
 8-Оксихинолят ванадия, поглощение 130  
 Олово 288 и сл.  
 комплекс с фенилфлуороном, поглощение 290  
 методы определения 289—293  
 — — восстановительный 293  
 — — с бромпирогалловым красным 293  
 — — с гематейном 293  
 — — с гетерополиокислотами 293  
 — — с дитиолом 291—293  
 — — с кварцетином 293  
 — — с ксиленоловым оранжевым 293  
 — — с основными красителями 293  
 — — турбидиметрический 293  
 — — с стильбазо 293  
 — — с фенилфлуороном 289—291  
 методы отделения 288, 289  
 — — ионный обмен 289  
 — — осаждение 288  
 — — отгонка 288, 292  
 — — экстракция 288, 289  
 Ортофосфаты  
 методы определения 427—431  
 — — фосфорнованадиевомолибденовой гетерополиокислоты 429—431  
 — — фосформолибденовой сини 427—429  
 — — с хлоранилатом лантана 431  
 Осаждение как метод разделения при фотометрии 58—68  
 маскирование элементов 66, 67  
 отделение макрокомпонентов 68, 69  
 применение носителей 62—66  
 Осмий 295 и сл.  
 методы определения 296—298  
 — — дифенилкарбазидный 296, 297  
 — — с 1-нафтиламино-4,6,8-трисульфокислотой 298  
 — — с роданидами 297  
 — — с серусодержащими соединениями 297  
 — — с тиомочевинной 297  
 методы отделения 295  
 — — отгонка четырехокиси 295  
 — — экстракция четырехокиси 295  
 Осмия четырехокись  
 отгонка 295  
 экстракция 295  
 Отгонка как метод разделения при фотометрии 76—79  
 выделение следов 76, 77  
 отделение макрокомпонентов 77—79  
 Палладий 299 и сл.  
 дитизонат 39  
 комплекс с дитизоном, поглощение 302  
 методы определения 300—304  
 — — с азокрасителями 304  
 — — с 5-амино-2-бензимидазолтиолом 304  
 — — дитизоновый 302, 303  
 — — иодидный 300, 304  
 — — йодокрахмальный 300, 304  
 — — с неорганическими реагентами 304  
 — — с нитрозосоединениями 304  
 методы определения с оксимами 304  
 — — с оловом (II) 304  
 — — роданидный 304  
 — — с серусодержащими соединениями 303, 304  
 — — с тиокетоном Михлера 304  
 — — с тиами 304  
 — — с трифенилметановыми красителями 304  
 методы отделения 299, 300  
 — — ионный обмен 299, 300  
 — — пробирно-купелляционный 300  
 — — осаждение 299, 303  
 — — экстракция 299, 301  
 Парарозанилин 355  
 определение серы 355, 356  
 Перекись водорода  
 методы определения 205, 206  
 — — восстановительные 206  
 — — окислительные 206  
 — — титановый 206  
 определение ванадия 136, 137  
 — — ниобия 282  
 — — титана 395, 396  
 — — урана 424  
 — — фторидов 440  
 — — церия 461  
 Периодат калия, окисление марганца (II) 231—233  
 Периодаты, методы определения 190  
 Персульфат аммония, окисление марганца (II) 231—233  
 Персульфаты, методы определения 358  
 Перхлораты  
 методы определения 448, 449  
 — — с метиленовым голубым 448  
 — — с нитроном 448  
 — — окислительный 448  
 — — с ферроином 448  
 Пиразоселенол 347, 348  
 Пикриновая кислота  
 определение рубидия 480  
 — — цезия 281  
 Пиколиновая кислота, отделение никеля 270  
 Пикраммазо как реагент для фотометрии 48  
 определение магния 228  
 Пиперидиндитиокарбамат, отделение родия 327  
 1-(2-Пиридилазо)нафтол-2  
 определение ванадия 136  
 — — галлия 156  
 — — индия 184  
 — — иридия 192  
 — — кадмия 196  
 — — кобальта 214  
 — — марганца 236, 237  
 — — меди 248  
 — — никеля 274  
 — — ниобия 282  
 — — палладия 304  
 — — редкоземельных элементов 316  
 — — родия 329  
 — — титана 400  
 — — урана 422, 423  
 — — цинка 467  
 — — циркония 476  
 как реагент для фотометрии 43—4

- 4-(2-Пиридиллазо)резорцин  
определение ванадия 136  
— галлия 156  
— индия 183—185  
— кобальта 214  
— ниобия 281  
— палладия 304  
— редкоземельных элементов 316  
— свинца 343, 344  
— скандия 370  
— тантала 400  
— тория 407  
— урана 423  
как реагент для фотометрии 43—45
- 2-(2-Пиридил)бензимидазол, определение железа 172
- $\alpha$ -Пиридилдиоксим, определение рения 324
- 2-(2-Пиридил)имидазолин, определение железа 172
- $\alpha$ -Пиридилкетоксим, определение палладия 304
- Пиридин-2,6-дикарбоновая кислота  
определение ванадия 136  
— железа 173  
— кобальта 214  
— серебра 365  
— хрома 456
- Пирогаллол  
определение кислорода 205  
— ниобия 282  
— осмия 298  
— тантала 282—284
- Пирогаллоловый красный 50  
определение алюминия 108  
— серебра 365
- Пирогаллолсульфокислота  
определение вольфрама 152  
— иодатов 190
- Пирокатехин  
определение ванадия 136  
— молибдена 257  
— ниобия 282  
— тантала 285  
— титана 399  
— фторидов 440  
отделение платиновых металлов 308
- Пирокатехиновый фиолетовый 49, 51  
определение алюминия 107  
— бора 122  
— ванадия 136  
— висмута 146  
— вольфрама 152  
— галлия 156  
— гафния 472, 473  
— германия 161  
— железа 172  
— индия 185  
— олова 293  
— редкоземельных элементов 316  
— свинца 344  
— скандия 370  
— тантала 285  
— титана 400  
— фторидов 440  
— хрома 456  
— циркония 472, 473
- Пиррофосфаты, определение 431
- Пирролидиндитиокарбамат  
определение висмута 144  
— меди 244
- определение мышьяка 267  
— ниобия 282  
— олова 293  
— сурьмы 380  
отделение ванадия 128
- Платина 306 и сл.  
методы определения 308—310  
— — с бромидом 310  
— — с дитизоном 309, 310  
— — с иодидами 310  
— — с серусодержащими соединениями 310  
— — с *n*-нитрозодиметиланилином 309  
— — с 2,3-хиноксалиндитиолом 310  
— — с хлоридом олова 308, 309  
методы отделения 306—308
- Платиновые металлы 306 и сл.  
методы отделения и разделения 306—308  
— — — ионный обмен 307  
— — — осаждение 307  
— — — пробирный анализ и купелирование 306, 307  
— — — экстракция 308
- Полиметафосфаты, определение 431
- Полиметиновый краситель, определение магния 228
- Пропилфлуорон  
определение скандия 370  
— теллура 392
- Процент экстракции 70
- Пульфриха фотометр 15
- Пурпуровой кислоты аммониевая соль см. Мурексид
- Редкоземельные элементы 311 и сл.  
методы определения 313—317  
— — с азосоединениями 316  
— — с арсеназо I 313—315  
— — с арсеназо III 315, 316  
— — с тайроном 317  
— — с трифенилметановыми красителями 316  
методы отделения и разделения 312, 313  
— — — ионный обмен 312, 313  
— — — осаждение 312, 314  
— — — экстракция 312
- Рейнке соль, осаждение кадмия 193
- Рений 319 и сл.  
комплекс с роданидом, поглощение 321  
— с  $\alpha$ -фурилдиоксимом, поглощение 321  
методы определения 320—325 87  
— — с дифенилкарбазидом 325  
— — с оксимами 324  
— — с основными красителями 325  
— — роданидный 321, 322  
— — с серусодержащими реагентами 325  
— — с тиомочевинной 324  
— —  $\alpha$ -фурилдиоксиминовый 323, 324  
методы отделения 319, 320  
— — ионный обмен 320  
— — осаждение 320  
— — отгонка 320  
— — экстракция 319, 322, 324
- Роданин В 51, 52  
определение вольфрама 152

- определение галлия 154—156  
 — золота 177, 178  
 — индия 186  
 — кадмия 196  
 — олова 293  
 — рения 325  
 — сурьмы 376—378  
 — галлия 383, 384  
 — цинка 467  
 — индия 186  
 отделение цинка 463, 467  
 Родамин 3В. определение тантала 285  
 Родамин 6Ж  
 определение галлия 156  
 — индия 186  
 — тантала 285  
 Роданид калия  
 определение вольфрама 150, 151  
 — железа 163—166  
 — кобальта 212, 213  
 — молибдена 255—257  
 — ниобия 278—280  
 — титана 397—399  
 — урана 416, 417  
 Роданиды  
 методы определения 412  
 методы отделения 412  
 как реагент для фотометрии 58—60  
 Роданий  
 определение золота 179  
 — палладия 304  
 — платины 340  
 — ртути 334  
 — серебра 363, 364  
 — цианидов 419  
 Родий 326 и сл.  
 методы определения 327—329  
 — — с нитридом олова 328, 329  
 — — с нитрозосоединениями 329  
 — — окислительно-восстановительный 329  
 — — с роданидами 329  
 — — с серосодержащими реагентами 329  
 — — с хлоридом олова 328, 329  
 методы отделения 327  
 — — ионный обмен 327  
 — — осаждение 327  
 — — пробирный метод 327  
 — — экстракция 327  
 Розанилин, определение брома 127  
 Ртуть 330 и сл.  
 методы определения 331—334  
 — — с антиприризовыми красителями 334  
 — — с дикупралем 334  
 — — дитизоновый 331—333  
 — — с дифенилкарбазоном 334  
 — — с диэтилдитиокарбаматом меди 333, 334  
 методы отделения 330, 331  
 — — ионный обмен 331  
 — — осаждение 331  
 — — отгонка 331  
 — — экстракция 330  
 Рубеановодородная кислота  
 определение кобальта 214  
 — меди 249  
 — осмия 297  
 — рутения 338  
 таутомерные формы 248  
 Рубидий, методы определения 480  
 Рутений 335 и сл.  
 методы определения 336—339  
 — — с бромидом 338  
 — — с дифенилтиосемкарбазидом 337, 338  
 — — с нитрозо-нафтолом 338  
 — — с нитрозо-R-солью 338  
 — — с роданидами 338  
 — — с рубеановодородной кислотой 338  
 — — с тиомочевинной 338  
 — — с 1,10-фенантролином 338  
 методы отделения 336  
 — — осаждение 336  
 — — отгонка четырехокиси 336—338  
 — — пробирный 336  
 — — экстракция 336  
 Рутения четырехокись  
 отгонка 336—338  
 экстракция 336  
 Салициловая кислота, определение фторидов 439  
 Салицилфлуорон  
 определение вольфрама 152  
 — индия 185  
 — редкоземельных элементов 316  
 Сафранин  
 определение кислорода 205  
 — рения 325  
 — фосфатов 428  
 Свинец 339 и сл.  
 как коллектор при купелировании 306, 307  
 методы определения 341—344  
 — — с азокрасителями 344  
 — — дитизоновый 341—343  
 — — с диэтилдитиокарбаматом 343  
 — — с 4-(2-пиридилазо)резорцином 343, 344  
 — — с трифенилметановыми красителями 344  
 методы отделения 340  
 — — ионный обмен 340  
 — — осаждение 340  
 — — отгонка 340  
 — — экстракция 340  
 — — электролитический 340  
 Селен 345 и сл.  
 комплекс с 3,3'-диаминобензидином, поглощение 348  
 методы определения 349—356  
 — — восстановление до элементарного селена 346, 347  
 — — с o-диаминами 348  
 — — с 3,3'-диаминобензидином 347—349  
 — — окислительные 349  
 — — с серной кислотой 349  
 — — с серосодержащими реагентами 349  
 методы отделения 345, 346  
 — — осаждение 346  
 — — отгонка 345, 347  
 — — экстракция 346  
 Селенооксин 57  
 8-Селенохиволин см. Селенооксин

- Сендзеля коэффициент 22  
размерность 22
- Сера 350 и сл.  
методы определения 351—358  
— — дитизоновый 357  
— — с иодокрахмальным раствором 358  
— — в виде железороданидного комплекса 357  
— — с метиленовым голубым 352—355  
— — молибденовой сини 357  
— — с парарозанилином 355, 356  
— — с реактивом Шёнберга 357  
— — с сахарозой 357  
— — через сульфат свинца 357  
— — с трифенилметановыми красителями 357  
— — турбидиметрический 351, 352, 357  
— — с хинадизарином 357  
— — через хлоранилат бария 356, 357  
методы отделения 351
- Серебро 359 и сл.  
как коллектор при купелировании 307  
комплекс с роданином, поглощение 364  
методы определения 360—365  
— — в виде комплексов Ag(II) 365  
— — дитизоновый 361—363  
— — с диэтилдитиокарбаматом меди 365  
— — в виде золя 365  
— — с меркупралем 365  
— — роданиновый 363, 364  
— — с серосодержащими соединениями 365  
— — с 1,10-фенантролином 365  
методы отделения 360  
— — ионный обмен 360  
— — осаждение 360  
— — экстракция 360
- Серная кислота, определение теллура 392
- Скандий 366 и сл.  
комплекс с ксиленоловым оранжевым, поглощение 368  
методы определения 367—370  
— — с азосоединениями 370  
— — с арсеназо III 369  
— — с гаюксаль-бис-(2-оксанилом) 370  
— — с ксиленоловым оранжевым 368, 369  
— — с 3-оксихинолином и его производными 370  
— — с стильбазохромом 370  
— — с сульфоназо 371  
— — с 2,4-сульфохлорфенолом Р 369  
методы отделения 366, 367  
— — ионный обмен 367  
— — осаждение 366, 367  
— — экстракция 367
- Спектрофотометры  
двулучевые 17, 18  
однолучевые 17, 18
- Стандартные растворы 32, 33
- Стильбазо  
определение алюминия 107  
— бора 122
- определение вольфрама 152  
— галлия 156  
— индия 185  
— иттрия 316  
— молибдена 258  
— олова 293  
— редкоземельных элементов 316  
— скандия 370  
— циркония 476
- Стронций 371 и сл.  
методы определения 372, 373  
— — с металлофталеином 372  
— — с мурексидом 372  
— — с пнтроантраниловой кислотой 372  
— — с хлорфосфоназо III 372  
методы отделения 371, 372  
— — ионный обмен 371, 372  
— — осаждение 372  
— — экстракция 372
- n-Сульфамидобензоат серебра  
определение мышьяка 267  
— сурьмы 380
- Сульфаниловая кислота  
определение осмия 298  
— нитритов 94  
— таллия 386  
— церия 462
- Сульфаниловая кислота — 1-нафтиламин,  
определение азота 91—93
- Сульфоназо  
определение галлия 156  
— индия 185  
— скандия 370
- Сульфосалициловая кислота  
определение железа 170, 171  
— титана 399, 400  
— фторидов 439, 440
- 2,4-Сульфохлорфенол Р, определение скандия 369
- Сульфохлорфенол S, определение ниобия 282
- Сурьмы 374 и сл.  
комплекс с иодидом, поглощение 378  
методы определения 375—380  
— — с антипириновыми красителями 380  
— — с бромпирогаллоловым красным 380  
— — с дитиокарбаматами 380  
— — иодидный 378, 379  
— — с метилфлуороном 380  
— — с основными красителями 379, 380  
— — роданиновый 376—378  
— — с тиомочвиной 380  
— — с фенилфлуороном 380  
методы отделения 374, 375  
— — ионный обмен 375  
— — осаждение 374, 377  
— — отгонка 375  
— — цементация 374  
— — экстракция 375, 377, 378
- Тайрон  
определение молибдена 257  
— меди 249  
— ниобия 282  
— осмия 298  
— редкоземельных элементов 317

- определение титана 399  
— церия 461
- Таллий 381 и сл.  
методы определения 383—386  
— — с диантипирилметаном 386  
— — с диантипирилпропилметаном 386  
— — с аминосоединениями 386  
— — с дитизоном 386  
— — подокрахмальный 384, 385  
— — косвенные 386  
— — родаминовый 383, 384  
— — с трифенилметановыми красителями 385  
методы отделения 382, 383  
— — ионный обмен 383  
— — осаждение 382  
— — отгонка 382  
— — экстракция 382
- Таннин  
отделение бериллия 110  
— вольфрама 148  
— молибдена 252  
— титана 394  
— тория 403
- Тантал 276 и сл.  
методы определения 282—285  
— — с гидрохиноном 285  
— — с метиловым фиолетовым 284, 285  
— — с основными красителями 285  
— — пирогаллоловый 282—284  
— — с пирокатехином 285  
— — танталомолибденовой сини 285  
— — с флуоронами 285  
методы отделения 277, 278  
— — ионный обмен 277  
— — осаждение 277  
— — экстракция 277
- Танталомолибденовая синь 285
- Теллур 387 и сл.  
комплекс с висмутилом, поглощение 391  
методы определения 388—392  
— — в виде золя 388  
— — восстановление до элементарного состояния 389, 390  
— — с висмутилом II 390, 391  
— — с гетерополиокислотами 392  
— — с диантипирилпропилметаном 392  
— — с дикупралем 392  
— — с диэтилдитиокарбаматом натрия 392  
— — с иодидом калия 392  
— — с производными флуорона 392  
— — с серной кислотой 392  
— — с тиогликолевой кислотой 392  
— — с тиомочевинной 391, 392  
— — с ферроином 392  
методы отделения 387, 388  
— — ионный обмен 388  
— — осаждение 387—390  
— — экстракция 388  
как носитель при отделении золота 178
- Теллури(IV)вольфрамовая синь, определение теллура 392
- Теноилтрифторацетон 72  
определение железа 172  
— кобальта 214
- определение марганца 237, 238  
— меди 249  
— никеля 275  
— палладия 304  
— редкоземельных элементов 317  
— титана 400  
— урана 423  
— хрома 456  
— церия 461  
отделение ванадия 128  
— железа 162  
— кадмия 193  
— молибдена 252  
— платиновых металлов 308  
— рения 319  
— скандия 367  
— таллия 382  
— тория 403  
— цезия 481  
— циркония 469
- Тетраметил-*n*-фенилендиамин, определение озона 205
- 1,2,5,8-Тетраоксиксантирин см. Хипализарин
- Тетрафениларсония хлорид, отделение рения 319, 322
- Тетрафенилсурьма, отделение фторидов 435
- Тетраэтилтиурам см. Дикупраль
- Тетрон, определение церия 462
- 6-(2-Тиазолилазо)-3-диметиламинофенол  
определение меди 248  
— урана 423  
как реагент для фотометрии 45
- 1-(Тиазолилазо)нафтол как реагент для фотометрии 45
- 4-(2-Тиазолилазо)-резорцин  
определение ниобия 282  
— урана 423  
как реагент для фотометрии 45
- Тимол, определение титана 400
- Тиоацетанилд, отделение рения 327
- Тиогликолевая кислота  
определение ванадия 136  
— железа 172  
— кобальта 214  
— молибдена 257  
— никеля 274  
— нитритов 95  
— палладия 303  
— селена 349  
— теллура 392  
— хрома 456
- Тисокоричная кислота, определение палладия 303
- n*-Тиокрезол, определение рения 325
- Тиомалеиновая кислота  
определение палладия 303  
— родия 329
- Тиомочевина  
определение висмута 146  
— нитритов 95  
— олова 293  
— осмия 297  
— палладия 303  
— рения 324  
— рутения 338  
— сурьмы 380  
— теллура 391, 392

- Тионалид  
определение палладия 303  
отделение мышьяка 261  
— таллия 382
- Тлооксин 58; см. также 8-Меркаптохинолин  
определение марганца 238  
— меди 249  
— молибдена 257  
— палладия 303  
— рения 325
- Тиосульфаты, определение 357, 358
- Титан 393 и сл.  
комплекс с перекисью водорода, поглощение 395  
методы определения 395—400  
— — с азокрасителями 400  
— — с аскорбиновой кислотой 400  
— — перекисный 395, 396  
— — с пирокатехином 399  
— — роданидно-антипирилметановый 397—399  
— — с сульфосалициловой кислотой 399, 400  
— — с тайроном 399  
— — в виде титаномолибденовой сини 400  
— — в виде титанофосформолибденовой гетерополиокислоты 400  
— — с флуоронами 400  
— — с хромотроповой кислотой 396, 397  
методы отделения 394  
— — ионный обмен 394  
— — осаждение 394  
— — экстракция 394
- Титановый желтый, определение магния 224—226
- о-Толуидин  
определение брома 127  
— золота 180  
— йода 189  
— хлора 447  
— хлоридов 447  
— перия 462
- Торий 402 и сл.  
комплекс с тороном, поглощение 404  
методы определения 404—408  
— — с азокрасителями 407  
— — с арсеназо I 407  
— — с арсеназо III 405—407  
— — тороновый 404, 405  
— — с трифенилметановыми красителями 408  
— — с флавонами 408  
— — с хлорфосфоназо III 407  
методы отделения 402—404  
— — ионный обмен 403, 404  
— — осаждение 402, 403, 407  
— — экстракция 403
- Торон 404  
определение бериллия 114  
— бора 122  
— висмута 146  
— индия 185  
— лития 479  
— редкоземельных элементов 316  
— тория 404, 405  
— урана 422  
— фторидов 440  
— циркония 476
- как реагент для фотометрии 45, 46
- Торон II  
определение редкоземельных элементов 316  
— тория 407  
как реагент для фотометрии 47
- Трибутилфосфат, отделение редкоземельных элементов 312
- 2,2',2"-Трипиридия  
определение железа 172  
— кобальта 214  
— серебра 365
- 2,4,6-Трипиридилтриазин, определение железа 172
- Трифенилметановые красители как реагенты для фотометрии 49—51
- Углерод 409 и сл.  
методы определения 413  
— — адсорбционный 413  
— — турбидиметрический 413  
— — фотометрические 413
- Углерода двуокись, определение 413
- Углерода окись, определение 413
- Удельный коэффициент поглощения 89
- Уран 414 и сл.  
комплекс с арсеназо I, поглощение 419  
методы определения 416—424  
— — азидный 424  
— — с азокрасителями 423  
— — с арсеназо I 419, 420  
— — с арсеназо II 422  
— — с арсеназо III 420—422  
— — дибензоилметановый 418, 419  
— — окислительно-восстановительный 423  
— — с 8-оксихинолином 423  
— — перекисный 424  
— — с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2 422, 423  
— — с производными тиазола 423  
— — роданидный 416, 417  
— — с тороном 422  
— — с трифенилметановыми красителями 423  
— — ферроцианидный 424  
— — с флавонами 423  
— — с хлорфосфоназо I 422  
— — с хлорфосфоназо II 422  
методы отделения 415, 416  
— — ионный обмен 415, 416  
— — осаждение 416, 418  
— — экстракция 415, 421
- Уранон, см. Арсеназо I
- Феназо, определение магния 228
- 1,10-Фенантролин  
определение ванадия 136  
— железа 163, 166, 168  
— кобальта 214  
— молибдена 258  
— никеля 275  
— ртути 334  
— рутения 338  
— серебра 365  
— таллия 386  
— урана 423
- Фениларсоновая кислота, отделение кобальта 208

- N-Фенилбензогидроксисамовая кислота см.  
 N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин  
 Фенилгидразин, определение молибдена 258  
 o-Фенилендиамин, определение селена 348  
 n-Фенилендиамин, определение цианидов 411  
 1-Фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5, отделение кальция 198  
 Фенил-1-пиридилкетоксим, определение золота 179  
 Фенил-2-пиридилкетоксим  
   определение железа 172  
   — никеля 274  
 Фенилфлуорон 289, 380  
   определение германия 159, 160  
   — железа 173  
   — индия 185  
   — молибдена 257  
   — олова 289—291  
   — сурьмы 380  
   — таллала 285  
   — титана 400  
   — фторидов 440  
   — циркония 476  
 1-Фенол-2,4-дисульфокислота, определение нитратов 95—97  
 Феноловый красный  
   определение брома 126, 127  
   — двуокиси углерода 413  
 Фенолсульфоталени см. Феноловый красный  
 Феррон  
   определение алюминия 108  
   — ванадия 136  
   — железа 171  
   — редкоземельных элементов 316  
   — фторидов 440  
 Ферроин  
   определение золота 178  
   — палладия 189  
   — перхлоратов 448  
   — теллура 392  
   — церия 462  
   — цианидов 412  
 Флавонол, определение циркония 476  
 Формальдоксим  
   определение ванадия 131—133  
   — железа 172  
   — марганца 234, 235  
   — никеля 274  
   — церия 460, 461  
   как реагент для фотометрии 57, 58  
 Формамидинсульфиновая кислота, отделение родия 327  
 Фосфиты, определение 431  
 Фосфор 426 и сл.  
   методы определения 427—431  
   — ортофосфатов в виде фосфорнованадиевомолибденовой гетерополи-кислоты 429—431  
   — в виде фосфорножелезо(III)молибденовой гетерополиокислоты 431  
   — в виде фосфорномолибденовой сини 427—429  
   — косвенные 431  
   — других соединений Р 431  
   методы отделения 426, 427  
   — осаждение 427  
   — экстракция 427, 429  
 Фосфористый водород, определение 431  
 Фосфорновольфрамовая кислота, определение ванадия 133, 134  
 Фотометрия  
   аппаратура 15—18  
   визуальные методы 14, 15  
   воспроизводимость измерений 26, 27  
   избирательность 27—30  
   калибровочная кривая 33, 34  
   кривая светопоглощения 33  
   минимальная концентрация определяемого элемента 24, 25  
   окрашенные системы, используемые в ф. 30—32  
   определение 9  
   — следов 34, 35  
   реагенты 37—60  
   стандартные растворы элементов 32, 33; см. также Методы определения элементов  
   точность измерений 26, 27  
   чувствительность метода 9, 21—26  
   фотоэлектрические методы 18  
   — — автоматические 21  
   — — дифференциальный 19, 20  
   — — калибровочной кривой 18, 19, 32—34  
   — — турбидиметрические 21  
   — — фотометрического титрования 20  
   холостой опыт 34, 35  
 Фотоэлектроколориметры  
   двулучевые 17, 18  
   однолучевые 17, 18  
 Фтор 433 и сл.  
   методы определения см. Фториды, методы определения  
   — отделения 433—435  
 Фториды  
   методы определения 435—441  
   — — с комплексами алюминия 440  
   — — бериллия 441  
   — — железа(III) 439, 440  
   — — лантана 441  
   — — ниобия 441  
   — — скандия 441  
   — — титана 440, 441  
   — — тория 440  
   — — церия 441  
   — — циркония 440  
   — — косвенные 441  
   — — с сульфосалицилатом железа (III) 439, 440  
   — — с эриохромцианином циркония 436—438  
   методы отделения 433—435  
   — — ионный обмен 435  
   — — микродиффузия 434, 435  
   — — осаждение 435  
   — — отгонка 433, 434, 438  
   — — пиролиз 435  
   — — экстракция 435  
 Фуксин  
   определение брома 127  
   — бора 127  
   — рения 325  
   — серы 356  
 α-Фурилдиоксим  
   определение меди 248  
   — никеля 271—274



- определение нитратов 97  
 — палладия 304  
 — рения 323, 324  
 — цианидов 412  
 стереоизомеры 273
- Хиназолиназо, определение лития 479
- Хинализарин  
 определение бериллия 114  
 — бора 121  
 — германия 161  
 — серы 357  
 — скандия 370  
 — тория 408  
 — циркония 476
- 2,3-Хиноксалиндитиол  
 определение кобальта 214  
 — никеля 274  
 — платины 310
- 8-Хинолинкарбоновая кислота, определение железа 173
- Хлор 443 и сл.  
 методы определения 443—448  
 — бензидин-пиридиновый 447  
 — индофеноловый 447  
 — окислительный 447  
 методы отделения 443
- Хлора двуокись, определение 448, 449
- Хлорантат бария, определение бора 123
- Хлорантат лантана, определение фосфора 431
- Хлорантат ртути  
 определение серы 357  
 — хлоридов 448
- Хлорантатная кислота  
 определение бора 123  
 — кальция 203  
 — молибдена 258  
 — свинца 344  
 — стронция 372  
 — сульфатов 357  
 — сульфидов 357  
 — фосфатов 341  
 — фторидов 440, 441  
 — хлоридов 448  
 — циркония 476
- Хлораты, определение 448, 449
- Хлорид олова  
 восстановление теллура 389, 390  
 определение иридия 191  
 — платины 308, 309  
 — родия 328, 329
- Хлориды  
 методы определения 443—448  
 — дитизоновый 448  
 — с метиловым красным 445—447  
 — по хлору 447  
 — роданидный 447  
 — турбидиметрический 444, 445  
 — с хлорантатом ртути 448  
 методы отделения 443
- Хлороксин 56
- Хлорфосфоназо I, определение урана 422
- Хлорфосфоназо II, определение урана 422
- Хлорфосфоназо III 372  
 определение бария 373  
 — магния 228  
 — стронция 372  
 — тория 407
- Хром 450 и сл.  
 методы определения 451—456  
 — с ализарином S 456  
 — с 3,3'-диаминбензидином 456  
 — с *o*-данизидином 456  
 — дифенилкарбазидный 451—453  
 — с комплексом III 455, 456  
 — с 8-оксихинальдином 456  
 — с 8-оксихинолином 456  
 — с пиридин-2,6-дикарбоновой кислотой 456  
 — с пирокатехиновым фиолетовым 456  
 — с теноилтрифторацетоном 456  
 — с тигликолевой кислотой 456  
 — с хромазурилом S 456  
 — хроматный 453—455  
 методы отделения 450, 451  
 — ионный обмен 451  
 — осаждение 450, 451  
 — отгонка 451  
 — экстракция 450
- Хромазурило S 50  
 определение алюминия 107  
 — бериллия 111, 112  
 — ванадия 136  
 — железа 172  
 — индия 185  
 — палладия 304  
 — скандия 370  
 — тория 408  
 — урана 423  
 — хрома 456  
 — циркония 476
- Хромотроповая кислота  
 определение азота 97  
 — железа 173  
 — титана 396, 397  
 — фторидов 441  
 как реагент для фотометрии 49
- Хромоформные группы 11
- Цезий  
 методы определения 480, 481  
 — отделения 481
- Церий 458 и сл.; см. также Редкоземельные элементы  
 комплекс с арсеназо III, поглощение 315  
 методы определения 459—462  
 — в виде гетерополиокислоты 461  
 — окислительные 462  
 — 8-оксихинолиновый 459, 460  
 — перекисный 461  
 — с тайроном 461  
 — с теноилтрифторацетоном 461  
 — ферроинный 462  
 — фермальдоксимный 460, 461  
 методы отделения 458  
 — соосаждение 458, 460  
 — экстракция 458
- Цианаты, методы определения 413
- Цианиды  
 методы определения 410—412  
 — с барбитуровой кислотой 411  
 — бензидинпиридиновый 411, 412  
 — в виде берлинской лазури 412

- методы определения окислительный 412  
 — — с *n*-феиллендiamiном 411  
 методы отделения 410  
 (Циклогексаноксалил)дигидразон см. Купризон  
 Цинк 463 и сл.  
 методы определения 464—467  
 — — дитизоновый 464—466  
 — — с 8-оксихинолином 467  
 — — с основными красителями 467  
 — — с 1-(2-пиридилазо)нафтолом-2 467  
 — — с родамином В 467  
 — — турбидиметрический 467  
 — — с цинком 466  
 методы отделения 463, 464  
 — — возгонка 464  
 — — ионный обмен 464  
 — — осаждение 463  
 — — экстракция 463  
 Цинкоя  
 определение меди 248  
 — ртути 334  
 — цинка 466  
 Цирконий 468 и сл.  
 комплекс с арсеназо III, поглощение 475  
 — с ксиленоловым оранжевым, поглощение 473  
 — с эриохромцианином Р, поглощение 436  
 методы определения 470—477  
 — — с адизарином S 476, 471  
 — — с арсеназо II 474—476  
 — — с ксиленоловым оранжевым 473, 474  
 — — с пирокатехиновым фиолетовым 472, 473  
 — — с трифенилметановыми красителями 476  
 — — с флавоновыми красителями 476  
 методы определения с флуоронами 476  
 — — с цирконием 477  
 методы отделения 469, 470  
 — — ионный обмен 470  
 — — осаждение 469  
 — — экстракция 469  
 Циркония, определение циркония 477  
 Чугаева реактив см. Диметилглиоксим  
 Шёнберга реактив 357  
 Щелочные металлы 479—481  
 методы определения 479—481  
 отделение и разделение 479  
 Экстракция как метод разделения при фотометрии 69—76  
 выделение следов 73, 74  
 отделение макрокомпонентов 74—76  
 Эриохром серый, определение кадмия 196  
 Эриохром черный Т  
 определение магния 226—228  
 — кальция 203  
 — титана 400  
 — тория 407  
 Эриохромцианин R 49, 436  
 определение алюминия 105, 106  
 — бериллия 114  
 — железа 172  
 — индия 185  
 — фторидов 436—438  
 Этиленгликоль - бис - (2 - аминоэтилэфир)-  
 N,N'-тетрауксусной кислоты, определение кальция 203  
 Этилендиамин, определение меди 249  
 Этилендиаминтетрауксусной кислоты ди-  
 натриевая соль см. Комплексов III

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Предисловие к польскому изданию . . . . .	6
От автора . . . . .	7

### Часть I. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Фотометрия. Основы метода 9. Реагенты для фотометрии 37. Отделение и разделение элементов 62.

### Часть II. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Введение 89. Азот 89. Алюминий 99. Бериллий 109. Бор 116. Бром 125. Ванадий 128. Висмут 139. Вольфрам 148. Галлий 153. Германий 158. Железо 162. Золото 175. Иридий 180. Иод 187. Иридий 190. Кадмий 193. Кальций 197. Кислород 204. Кобальт 207. Кремний 216. Магний 223. Марганец 230. Медь 239. Молибден 251. Мышьяк 260. Никель 268. Ниобий и тантал 276. Олово 288. Осмий 295. Палладий 299. Платина 306. Редкоземельные элементы (лантаниды и иттрий) 311. Рений 319. Родий 326. Ртуть 330. Рутений 335. Свинец 339. Селен 345. Сера 350. Серебро 359. Скандий 366. Стронций и барий 371. Сурьма 374. Таллий 381. Теллур 387. Титан 393. Торий 402. Углерод 409. Уран 414. Фосфор 426. Фтор 433. Хлор 443. Хром 450. Церий 458. Цинк 463. Цирконий и гафний 468. Щелочные металлы 479.

Предметный указатель . . . . .	482
--------------------------------	-----