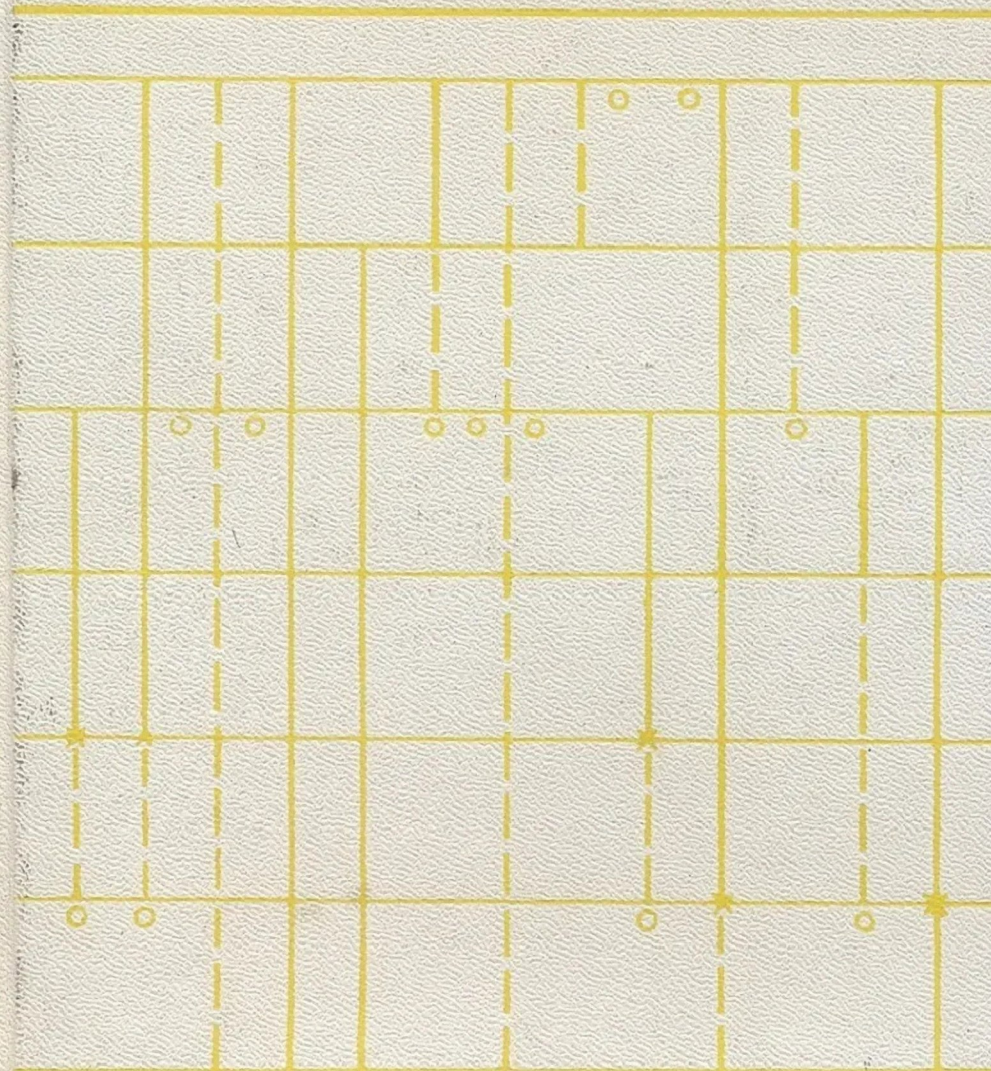


Р. ПРШИБИЛ

Аналитические применения  
этилендиаминтетрауксусной  
кислоты  
и родственных соединений





# Analytical Applications of EDTA and Related Compounds

Dr. R. PŘIBIL

Czechoslovak Academy of Sciences

Pergamon Press  
Oxford New York  
Toronto Sydney Braunschweig  
1972

Р. ПРШИБИЛ

Аналитические применения  
этилендиаминтетрауксусной  
кислоты  
и родственных соединений

Перевод с английского А. И. ВОЛКОВА

Издательство «Мир»  
Москва 1975



Автор книги — известный чешский ученый, хорошо знакомый химикам по ранее издававшимся трудам (Комплексоны в химическом анализе, 1-е изд. — ИЛ, 1955; 2-е изд. — ИЛ, 1960). Книга посвящена применению комплексонов в аналитической химии — в качестве маскирующих агентов для повышения селективности гравиметрических, титриметрических и колориметрических методов анализа и в качестве колориметрических реагентов на некоторые элементы. Большим достоинством книги является ее ярко выраженная практическая направленность.

Предназначена для широкого круга работников химико-аналитических лабораторий промышленных предприятий и научно-исследовательских институтов, а также для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области аналитической химии.

*Редакция литературы по химии*

# Предисловие

Предлагаемая вниманию читателя книга написана известным чешским ученым Р. Пришибилом — одним из создателей комплексонометрии, ставшей по его образному выражению «ядром современного объемного анализа». Однако книга посвящена не собственно комплексонометрии, а использованию комплексонов для повышения селективности гравиметрических и колориметрических методов анализа и в качестве колориметрических реагентов на некоторые элементы. Эта особенность книги выделяет ее из всех публикаций, посвященных комплексонам.

Небольшая по объему вводная теоретическая часть содержит сведения, необходимые работникам химико-аналитических лабораторий для правильного методологического подхода к применению комплексонов в анализе разнообразных объектов. Изложены методы исследования устойчивости комплексов, образуемых наиболее широко применяемыми комплексонами (ЭДТА, НТА, ДЦТА и др.), и методы определения констант устойчивости. Она написана в доступной форме и может быть рекомендована студентам для ознакомления с современными методами изучения свойств полидентатных лигандов. На конкретных примерах рассмотрен расчет констант устойчивости комплексов по кривым титрования, полярограммам, изменению окислительно-восстановительных потенциалов, поведению в реакциях замещения в комплексах одного катиона другим и т. д. Кратко обсуждены значения дентатности лиганда в устойчивости комплекса и полярографические методы изучения кинетики образования комплексов. В таблицах приведены величины констант устойчивости комплексов, которые образуют наиболее широко используемые комплексоны с металлами. Знакомство с материалом этой части совершенно необходимо для грамотного применения комплексонов в решении сложных, в каждом случае индивидуальных задач современной аналитической химии.

Во второй, основной части книги дан исчерпывающий обзор использования комплексонов в перечисленных выше областях. Рассмотрено применение комплексонов практически со всеми важнейшими аналитическими реагентами для определения около 50 элементов в самых различных объектах: минералах, рудах, сплавах, водах, почвах, биологических материалах и пр. Эта часть состоит из четырех глав, причем наибольшие по объему две последние главы посвящены колориметрии.

В гл. 3 рассмотрено применение комплексонов в гравиметрии. Здесь кратко изложен механизм маскирующего действия реагентов типа ЭДТА. Комплексоны оказались чрезвычайно ценными для резкого повышения селективности давно известных осадителей. Например, при гравиметрическом определении бериллия (в виде  $\text{BeO}$ ) под действием аммиака с помощью ЭДТА можно маскировать практически все двухвалентные тяжелые металлы, железо, алюминий и небольшие количества ванадия. Изящен метод определения фосфат-иона путем осаждения магниезальной смесью в присутствии ЭДТА и тирона для маскирования двухвалентных катионов, железа, бериллия, титана и уранил-иона. Однократное осаждение оксалатом в присутствии ЭДТА позволяет отделить кальций от ртути, свинца, железа, сурьмы, алюминия, кобальта, цинка, магния и 15 других элементов. В этой главе подробно рассмотрены пути повышения селективности таких органических осадителей, как сальвон, висмутол II, меркаптобензотриазол, 2-меркаптобензимидазол, купферон, диметилглюксим, 8-оксихинолин, таннин и тетрафенилборат натрия.

В главе 4, отведенной объемным методам анализа, рассмотрены возможности, открывающиеся перед аналитиком в результате подавления некоторых реакций из-за образования устойчивых комплексов. Основное внимание уделено методам окисления—восстановления. Выбор методов индикации при использовании комплексов в качестве вспомогательных реагентов, как неоднократно подчеркивает автор, играет второстепенную роль в титриметрии. Собственно комплексонометрические методы не рассматриваются.

В главе 5 описано применение комплексов в качестве колориметрических реагентов. Автор отмечает, что в связи с возросшим распространением инструментальных методов комплексы можно использовать не только для определения окрашенных катионов. Многие элементы можно определять по поглощению УФ-света их бесцветными комплексами. Приведены примеры определения более 10 элементов с помощью ЭДТА, НТА, ДЦТА и других комплексонов. Большой раздел посвящен применению в колориметрии металлохромных индикаторов, содержащих иминодиацетатные группы. Сюда относятся такие реагенты, как ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, крезолфталеин-комплексон, тимолфталексон и ализарин-комплексон. В этом разделе рассмотрено определение 30 элементов, в том числе девяти редкоземельных.

В главе 6 дан обзор использования карбоксиалкилированных аминов (главным образом ЭДТА) в качестве маскирующих агентов в колориметрии. В этой главе рассмотрено определение 33 элементов с помощью 39 реагентов.

Большим достоинством книги является ее ярко выраженная практическая направленность. Приведено много практических примеров. Достаточно упомянуть определения Ag, Al, Be, Bi, Co, Cr, Hg, Sb, Se, Sn, Te, U, Zr в рудах, Be, Bi, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Nb, Pb, Se, Te, Sn, Ti, Zr в сталях, Be, Cu, Hg, Mn, Se в биологическом материале. Автор, как правило, приводит результаты апробации обсуждаемых им методик или указывает на отсутствие этих данных в оригинальных работах.

Автору удалось на основе обобщения приблизительно 1300 работ, опубликованных в различных, часто малодоступных периодических изданиях, создать ценное справочное пособие для всех, кому приходится в своей работе сталкиваться с неорганическим анализом. Книга несомненно окажется полезной для широкого круга работников химико-аналитических лабораторий предприятий и научных учреждений в самых различных отраслях народного хозяйства (в том числе и лабораторий сети агрохимической службы и службы здравоохранения), преподавателей высших учебных заведений, а также аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области аналитической химии.

*А. Волков*

## *Предисловие автора*

В части I настоящей монографии рассмотрено применение ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты) и ее производных в некоторых областях химического анализа. За исключением главы 2, которая является переводом раздела, написанного проф. Корыта для чешского издания 1957 г., предлагаемая читателю книга переведена с новой рукописи на чешском языке, практически не имеющей ничего общего с чешскими изданиями, опубликованными в 1953 и 1957 гг., ни в отношении объема, ни в отношении содержания.

Монография посвящена «пассивной» роли ЭДТА и некоторых других соединений, т. е. их маскирующим свойствам, которые позволяют значительно повысить селективность многих широко применяемых реакций. Под «активной» ролью ЭДТА я подразумеваю ее применение как титриметрического реагента в комплексонометрических титрованиях. Однако комплексонометрия образует самостоятельный раздел аналитической химии и в монографии не рассматривается.

В главе 3 описаны реакции «классического» гравиметрического анализа, в том числе и реакции осаждения органическими реагентами. Глава о колориметрии написана в том же плане. К ней добавлен раздел об «окрашенных комплексообразующих агентах», которые можно также использовать для колориметрических определений различных элементов.

Некоторые металлохромные индикаторы тоже можно считать комплексонами: в их молекуле содержится одна или две иминодиацетатные группы, обладающие высокой комплексообразующей способностью. Среди них наибольшее значение имеют производные трифенилметановых красителей, например метиловый оранжевый, метилтимоловый синий, тимолфталексон и др. В последние годы они доминируют в комплексонометрии как наиболее чувствительные индикаторы. Опыт использования этих индикаторов в качестве колориметрических реагентов рассмотрен в главе 5.

Что касается номенклатуры, то в своей монографии я предпочел обычные сокращения: ЭДТА, ДЦТА, НТА, ДЭГТА и т. п., так как считаю их более понятными, хотя в некоторых сочетаниях с гласными они наводят на мысль

о героях произведений Тоулкиена \* или даже сказок братьев Гримм. Всякий раз, когда в монографии используются подобные сокращения, имеется в виду натриевая или аммониевая соль соответствующей кислоты.

Назначение ЭДТА и возможности ее использования не исчерпываются изложенным в данной монографии. Она с успехом применяется и в других областях аналитической химии, например в полярографии, хроматографии и электрофорезе, а также в методах определения с электроаналитическим, радио-химическим и экстракционным разделением, пламенной фотометрии, качественном анализе и т. д.

Я хотел бы выразить благодарность проф. Корыта за его теоретический раздел, проф. Белчеру и д-ру Тауншенду за помощь при написании главы I и д-ру Чалмерсу за просмотр всего текста и внесенные им поправки.

*Р Прибибл*

---

\* Джон Рональд Рюель Тоулкиен (род. в 1892 г.) — английский романист, ученый, лингвист.— *Прим. перев.*

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

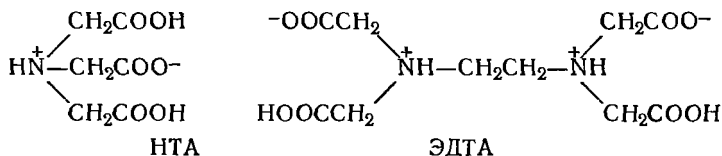
### Глава 1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭДТА КАК АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) — хорошо известный и широко применяемый в настоящее время аналитический реагент. Она образует растворимые в воде комплексы с большинством ионов металлов и находит широкое применение как титрант ионов металлов, маскирующий агент, а также в других менее важных областях.

ЭДТА и родственное ей соединение — нитрилотриуксусная кислота (НТА) были впервые изготовлены фирмой «ИГ Фарбен-индустри» в середине 30-х годов XX в. Они получили названия трилон А и трилон В [1]. Эти соединения образуют устойчивые растворимые в воде комплексы даже с кальцием и магнием. Поэтому они были предложены в качестве умягчителей воды, а также (в виде комплексов с тяжелыми металлами) в качестве вспомогательных реактивов для крашения.

Сообщение об их умягчающем воду действии было первым упоминанием о маскирующих свойствах ЭДТА, которые в настоящее время так широко используются.



В начале 40-х годов были приготовлены и изучены многие комплексы ЭДТА и НТА с металлами [2—7]. Этими исследованиями установлено, что ЭДТА образует комплексные соединения только в соотношении 1:1. Такое положение вещей является идеальным для комплексометрической титриметрии, ибо оно устраняет проблемы, которые вызывает постадийное образование комплексов [8]. Все эти комплексы растворимы в воде и бесцветны, если только не окрашен сам ион металла. Такие комплексы идеальны для маскирования ионов металлов, и их применение устраняет помехи в различных методах анализа. Бьеррум



[9] и Лиден достигли в начале 40-х годов XX в. значительных успехов в математическом описании процесса комплексообразования в растворах, а несколько позднее Шварценбах [10—15] опубликовал ряд статей об измерении констант диссоциации некоторых кислот-комплексонов, в частности ЭДТА [14], НТА [10] и урамил-N,N-диуксусной кислоты [12], а также констант устойчивости многих их комплексов с ионами металлов. Этими работами были теоретически обоснованы как методы титрования, разработанные Шварценбахом, так и позднее возможности применения указанных соединений в качестве маскирующих агентов.

Первым титрованием с помощью ЭДТА, описанным подробно Шварценбахом, было определение жесткости воды (кальция в присутствии магния) [16], хотя ранее были опубликованы [17] предварительные сообщения о других возможных титрованиях. В своих ранних работах Шварценбах предпочитал титровать ионы водорода, выделяющиеся при образовании комплексов, с применением обычных кислотно-основных индикаторов в ходе определения концентрации ионов металла [16, 18]. Другим большим вкладом Шварценбаха в комплексометрическое титрование была разработка металлохромных индикаторов. Металлохромные индикаторы представляют собой органические комплексообразователи, которые меняют цвет при образовании комплексного соединения с каким-либо металлом, так что если ион металла удалить из комплекса с индикатором путем реакции с комплексообразующим титрантом, то цвет изменится. Первым был открыт индикатор на кальций — мурексид [16], затем — эриохромовый черный Т на кальций и магний [19], а также другие известные хромогенные комплексообразующие агенты. Шварценбах, кроме того, синтезировал новый ряд металлохромных индикаторов, вводя иминодиуксусную группировку в молекулы некоторых известных кислотно-основных индикаторов; первым из них был металлфталейн [20] — производное иминодиуксусной кислоты и *о*-крезолсульфопфталейна. Подобные индикаторы реагировали с многими металлами. В дальнейшем Пршибил и Кербль синтезировали широко известные в настоящее время ксиленоловый оранжевый [21] и метилтимоловый синий [22]. Именно в результате появления таких индикаторов комплексометрическая титриметрия стала, в конце концов, универсальным методом титрования ионов металлов. Признанием важных заслуг Шварценбаха в этой области было награждение его медалью «Таланта» в 1963 г.

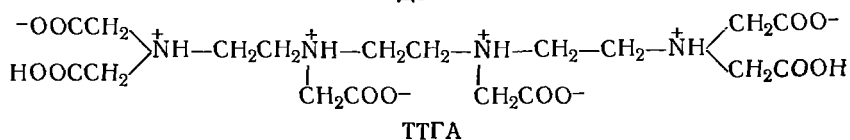
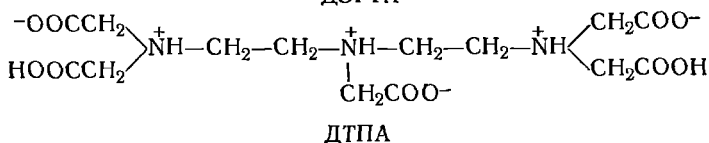
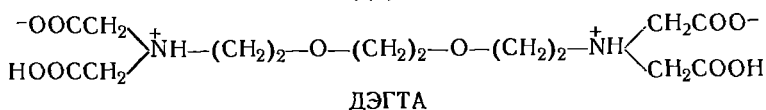
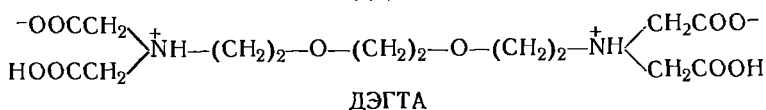
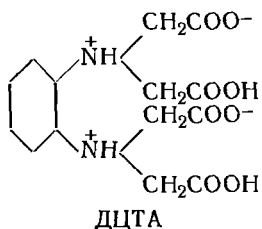
Как это часто случается, задолго до первого сообщения Шварценбаха о применении ЭДТА в качестве титранта многие другие исследователи имели возможность использовать ЭДТА в аналитических целях. Химики-неорганики [2—7], по-видимому,

не поняли аналитических возможностей комплексонов, но Бек в 1946 г. использовал НТА в качестве маскирующего агента для разделения церия и лантанидов [23]. Это было первое сообщение о нетитриметрическом применении комплексонов. Годом позже Бек [24] опубликовал также работу о методике определения скандия с НТА и мурексидом в качестве индикатора. В сообщении в журнале «Analytical Chemistry» Диль [25] говорит о своих ранних работах с ЭДТА. Диль вспоминает, что Берсворт, который снабдил его образцом ЭДТА в 1941 г., в сущности, определял жесткость воды уже в 1938 г. методом титрования с ЭДТА. Берсворт использовал в качестве индикатора мыло. Диль, по-видимому, не поверил, что ЭДТА образует устойчивые комплексы с кальцием и магнием, и ограничился в своих исследованиях приготовлением комплекса ЭДТА с кобальтом. Прошло не менее шести лет, прежде чем он продолжил свои исследования и независимо разработал объемный метод определения жесткости воды с ЭДТА с применением мыла, а позднее оксалата кальция в качестве индикатора. Даже цвет комплекса кальция с мурексидом, который Шварценбах открыл вторично [26] и который навел его на мысль об идее металлохромных индикаторов, был известен приблизительно 100 лет [27]. Тем не менее за сто лет мурексид никогда не использовали в качестве реагента на кальций.

История повторного открытия Шварценбахом окрашенного комплекса кальция с мурексидом интересна в том отношении, что она является еще одним примером ценности случайного наблюдения. По-видимому, некоторые пробы урамил- $N$ ,  $N$ -диуксусной кислоты, приготовленные из аминоксидной кислоты, были загрязнены мурексидом и имели темно-розовый оттенок. Добавление жесткой воды, содержащей кальций, в колбы с загрязненным комплексом привели к образованию хорошо известной в настоящее время окраски комплекса кальция. Это изменение цвета не только указывало на возможность применения мурексида как индикатора на кальций, но и навело Шварценбаха на общую идею о металлохромных индикаторах, в результате чего вскоре были найдены индикаторы на другие металлы.

Комплексометрическое титрование быстро развивалось с тех ранних времен, когда Шварценбах, Пршибил и Флашка в своих исследованиях далеко ушли вперед. Появились лучшие индикаторы, улучшены маскирующие агенты, разработаны новые комплексоны. Уэст [8] описал 78 комплексонов и сходных с ними соединений, из которых наибольшее аналитическое значение имеют НТА, ЭДТА, 1,2-диаминоциклогексантауксусная кислота (ДЦТА),  $\beta, \beta'$ -диаминодизтилгликолевый эфир- $N, N, N', N'$ -тетрауксусная кислота (ДЭГТА), диэтилентриаминпентаук-

сусная кислота (ДТПА) и триэтилететрамингексауксусная кислота (ТТГА):



Быстрое развитие комплексонометрической титриметрии, по-видимому, затеняет другие аналитические применения комплексонов. Тем не менее другие области применения комплексонов также быстро разрабатываются, и они, несомненно, не менее важны, чем методы титрования ионов металлов. Цель книги состоит в том, чтобы рассмотреть эти нетитриметрические методы применения комплексонов, поскольку титриметрические вопросы с исчерпывающей полнотой рассмотрены в других работах [8, 26].

Например, различия в устойчивости внутрикомплексных соединений комплексонов с металлами и возникающие в результате этого различия в поведении по отношению к неорганическим и органическим реагентам явились основой ряда высокоизбирательных гравиметрических, титриметрических и колориметрических методик, разработка которых во многих случаях удовлетворила настоятельные потребности аналитической химии. Повышенная избирательность, достигнутая путем использования комплексонов, позволяет обойтись без некоторых особенно дорогих органических реактивов и делает реакции других подобных реактивов высокоизбирательными и даже специфичными.

Установлено, что новые индикаторы типа ксиленолового оранжевого, метилтимолового синего и ализаринового фтор синего [28], которые содержат иминодиацетатные группы,— пре-

восходные реагенты для спектрофотометрического определения многих ионов металлов и анионов. Сами комплексоны также образуют окрашенные комплексы с некоторыми ионами металлов. Эти цветные реакции нашли применение не только в качественном, но и в количественном анализе. Реакции катионов с комплексоны сопровождаются заметными сдвигами потенциалов полярографических полуволн и значительными изменениями окислительно-восстановительных потенциалов, что опять-таки открывает возможность разработки ряда новых полярографических и потенциометрических методов анализа.

Электрохимическая природа комплексов металлов, которые, как правило, заряжены отрицательно, разумеется, коренным образом отличается от природы исходных катионов. И в данном случае можно указать на большое значение этого факта для электрофоретических, хроматографических и ионообменных методов анализа. Наконец, изучение и синтез хелатирующих ионообменников началось с введения иминодиацетатных групп в ионообменные смолы.

Глава 2 предназначена в основном для работников аналитических лабораторий; в ней рассмотрены лишь самые существенные теоретические вопросы. Читателю, который желает получить более подробную информацию относительно применения комплексных соединений в аналитической химии, можно порекомендовать превосходную монографию Рингбома [29].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

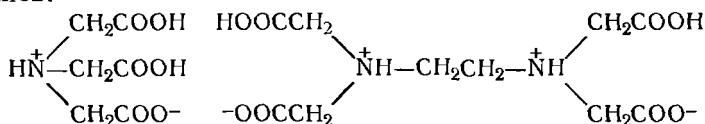
1. *Fick, Ulrich*, нем. пат. 638071, Nov. 9, 1936.
2. *Pfeiffer P., Offerman W.*, Ber., **75B**, 1 (1942).
3. *Brintzinger H., Hesse G.*, Z. anorg. Chem., **249**, 113 (1942).
4. *Klemm W., Raddatz K.-H.*, Z. anorg. Chem., **250**, 204 (1942).
5. *Brintzinger H., Thiele H., Müller U.*, Z. anorg. Chem., **251**, 285 (1943).
6. *Pfeiffer P., Simons H.*, Ber., **76B**, 847 (1943).
7. *Klemm W.*, Z. anorg. Chem., **252**, 225 (1944).
8. *West T. S.*, Complexometry with EDTA and Related Reagents, British Drug Houses, Poole, England, 1969.
9. См. подстрочное примечание в статье *Schwarzenbach G., Sulzberger R.*, Helv. chim. acta, **26**, 455 (1943) и посвящение в ссылке [26].
10. *Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R.*, Helv. chim. acta, **28**, 828 (1945).
11. *Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R.*, Helv. chim. acta, **28**, 1133 (1945).
12. *Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R.*, Helv. chim. acta, **29**, 364 (1946).
13. *Schwarzenbach G., Willi A., Bach R. O.*, Helv. chim. acta, **30**, 1303 (1947).
14. *Schwarzenbach G., Ackermann H.*, Helv. chim. acta, **30**, 1798 (1947).
15. *Schwarzenbach G., Ackermann H.*, Helv. chim. acta, **31**, 1029 (1948) и более поздние работы.
16. *Schwarzenbach G., Biedermann W., Bengert F.*, Helv. chim. acta, **29**, 811 (1946).
17. *Schwarzenbach G.*, Hauptvortrag, Wintersammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft, Bern, Feb. 1945; см. также Helv. chim. acta, **29**, 1338 (1946).

18. *Schwarzenbach G., Biedermann W.*, *Helv. chim. acta*, **31**, 331, 456, 459 (1948).
19. *Biedermann W., Schwarzenbach G.*, *Chimia (Switz.)*, **2**, 1 (1948).
20. *Anderegg G., Flaschka H., Sallmann R., Schwarzenbach G.*, *Helv. chim. acta*, **37**, 113 (1954).
21. *Körbl J., Přibil R.*, *Chemist Analyst*, **45**, 102 (1956).
22. *Körbl J.*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **22**, 1789 (1957).
23. *Beck G.*, *Helv. chim. acta*, **29**, 357 (1946).
24. *Beck G.*, *Anal. chim. acta*, **1**, 69 (1947).
25. *Diehl H.*, *Anal. Chem.*, **39**, (March), 37A (1967).
26. *Шварценбах Г., Флашка Г.*, Комплексонометрическое титрование, изд-во «Химия», М., 1970.
27. *Beilstein F.*, *Annalen*, **107**, 186 (1858).
28. *Belcher R., Leonard M. A., West T. S.*, *Talanta*, **2**, 92 (1959); *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3577.
29. *Ringbom A.*, *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience Publishers New York, 1963.

## Глава 2

# ПРИРОДА РАВНОВЕСИЙ КОМПЛЕКСОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Важную группу эффективных хелатообразующих реагентов представляют собой аминокислоты, которые образуют связь с центральным атомом металла как с помощью карбоксильной, так и аминогруппы. Особенно хорошим реагентом является глицин, в молекуле которого обе эти группы расположены таким образом, что при комплексообразовании возникает пятичленное хелатное кольцо. Свойства глицина были в дальнейшем улучшены при создании так называемых комплексонов [1]. К комплексонам относится большая группа аминополикарбоновых кислот, в которых несколько карбоксилатных групп связаны с атомом азота. В растворах они обычно присутствуют в форме бетаинов:



Диссоциация протонов карбоксильных групп протекает легко, так что эти комплексообразующие агенты представляют собой довольно сильные кислоты. Диссоциация одной карбоксильной группы увеличивает кислотность другой карбоксильной группы, и таким образом в одну стадию отщепляются два протона [2]. Характеризующие этот процесс две константы диссоциации очень близки по величине. Бетаиновый протон диссоциирует только при щелочных рН.

Так называемый нормальный комплекс образуется в том случае, когда ион металла реагирует с полностью диссоциированным анионом комплексообразующего агента, как, например, в случае нитрилтриуксусной кислоты (НТА), обозначенной здесь в виде  $\text{H}_3\text{X}$ :



Константа устойчивости нормального комплекса дается выражением

$$K_{\text{MX}} = [\text{MX}]/[\text{M}][\text{X}] \quad (2.1)$$

(В символах, обозначающих концентрацию, опущены заряды ионов.) Иногда, в присутствии избытка комплексообразующего



агента, образуется высший комплекс  $\text{MX}_2^{(n-6)+}$ , константа устойчивости которого равна

$$K_{\text{MX}_2} = [\text{MX}_2]/[\text{M}][\text{X}]^2 \quad (2.2)$$

В кислотной среде к одной или нескольким карбоксильным группам присоединяются протоны, так что образуется водородсодержащий (или протонированный) «комплекс»  $\text{MNX}^{(n-2)+}$ . Соответствующая константа равновесия дается выражением

$$K_{\text{MNX}}^{\text{H}} = [\text{MNX}]/[\text{MX}][\text{H}] \quad (2.3)$$

Можно говорить о несколько основном характере комплекса, поскольку он способен присоединять протон.

Гидроксо-комплексы будут образовываться в щелочной среде. Примером может служить комплекс формулы  $\text{MXOH}^{(n-4)+}$ . Константа устойчивости для этого комплекса равна

$$K_{\text{MXOH}}^{\text{H}} = [\text{MXOH}][\text{H}]/[\text{MX}] \quad (2.4)$$

Только ион  $\text{HX}^{2-}$ , будучи слабой кислотой, становится в присутствии иона металла более сильной кислотой благодаря сдвигу равновесия в уравнении



вправо. Этот сдвиг обусловлен уменьшением концентрации аниона при образовании комплекса  $\text{MX}$ .

Кислотность можно проверить по кривым титрования. Кислота характеризуется меньшей силой, если ее кривая титрования расположена в области более высоких значений  $\text{pH}$ . Кривые титрования можно использовать также для непосредственного определения констант диссоциации кислоты, потому что  $\text{pH}$  в точке полуэквивалентности равна  $\text{p}K$  кислоты.

На рис. 1 показаны кривые титрования чистой НТА и НТА в присутствии ионов кальция. Можно видеть, что титрование двух карбоксильных протонов (до потребления двух эквивалентов, т. е. до  $a=2$ ) протекает практически одинаково для обоих протонов. Отрезок кривой титрования, который характеризуется потреблением от  $a=2$  до  $a=3$  эквивалентов и представляет титрование аниона  $\text{HX}^{2-}$ , размещается в области довольно щелочных  $\text{pH}$ . Присутствие 15-кратного избытка  $\text{Ca}^{2+}$  вызывает сдвиг в сторону гораздо более низких значений  $\text{pH}$ , так что кажущаяся константа диссоциации кислоты в указанной среде значительно больше. На анализе этой кривой титрования зиждется первый метод определения констант устойчивости комплексов, образуемых лигандами [2].

Указанный метод нельзя применять в случае очень устойчивых комплексов, но анализ кривых титрования НТА в присутствии ионов металла и  $\beta, \beta', \beta''$ -трис-(аминоэтил)-амин, кото-

рый замещает лиганд в комплексе в щелочной среде, может служить для определения констант устойчивости [3]. Равновесия комплекса можно изучать также полярографически, так как свободный ион металла образует в известных условиях хорошо изолированную кривую [4]. Полярографические наблюдения за равновесием, в котором один ион вытесняется из комплекса другим, оказались полезными для определения констант устойчивости [5, 6]. Подобное определение можно иногда выполнить потенциометрическим методом, основанным на определении активности свободного иона металла с использованием амальгамного электрода [5] или на определении окислительно-восстановительного потенциала системы ионов, имеющих различную степень окисления [7]. Окислительно-восстановительный потенциал можно, конечно, определить во многих случаях полярографически [8]. Активность свободных ионов металла в равновесном состоянии с комплексом можно также определить с помощью метода меченых атомов [9]. Меньшее значение в изучении равновесий комплексов имеют кондуктометрический [10] и спектрофотометрический [11], хотя они оказались полезными при изучении комплексов более высокого порядка со смешанными лигандами, содержащими, например,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  и другие группы.

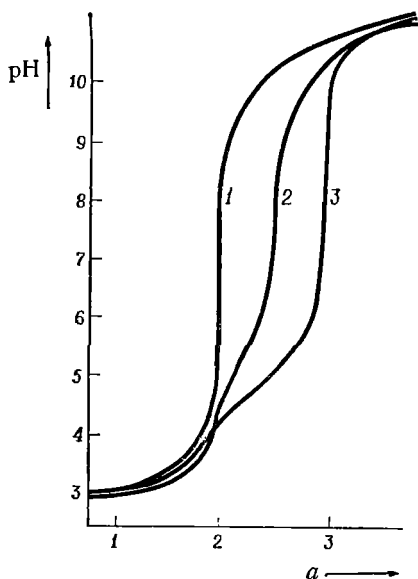


Рис. 1. Нейтрализация  $2,1 \cdot 10^{-3}$  М раствора нитрилтриуксусной кислоты 0,1 н. раствором  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$  [2]:

1 — в отсутствие катионов; 2 — в присутствии  $1,7 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{CaCl}_2$ ; 3 —  $1,05 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{CaCl}_2$ .

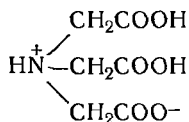
a — число эквивалентов основания на 1 моль нитрилтриуксусной кислоты.

## ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ

В этом разделе дано систематическое описание отдельных комплексообразующих агентов, а также методов определения их физико-химических констант, главным образом констант устойчивости.

## А. Реагенты с карбоксиметильными группами, присоединенными к единственному атому азота

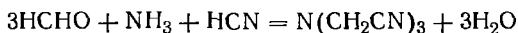
### Нитрилотриуксусная кислота (НТА)



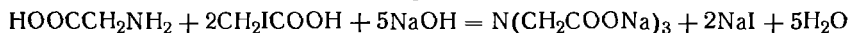
Эту кислоту называют также триметиламинотрикарбоновой кислотой, комплексом I, трилоном А. Ее брутто-формула —  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$ , мол. вес 191,10. В дальнейшем мы будем для краткости обозначать ее  $\text{H}_3\text{X}$ . Она образует белые призматические кристаллы, которые слегка растворимы в воде (100 ч. воды при  $5^\circ\text{C}$  растворяют 0,1338 ч. кислоты). НТА можно легко перекристаллизовать из горячей воды или осадить из концентрированных растворов тринатриевой соли под действием концентрированной соляной кислоты.

НТА довольно долгое время была известна в виде аммониевой соли  $(\text{NH}_4)_2\text{HX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а также в виде серебряной соли  $\text{Ag}_3\text{X}$ ; последняя была получена Хайнцем [13] в 1862 г.; калиевые соли  $\text{K}_2\text{HX}$  и  $\text{K}_3\text{X}$  были приготовлены Людеке [14].

В лабораторных условиях НТА лучше всего получать по методике Эшвайлера [15], которая основана на омылении тринитрила гидроокисью бария. Нитрил получают, например, путем конденсации формальдегида с  $\text{HCN}$  в присутствии сульфата аммония [16]:



Нитрил можно также получить по Михаэлису и Шуберту [17] конденсацией глицина с иодуксусной кислотой в щелочной среде:

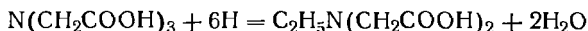


Сам синтез состоит в следующем: 7,5 г кислоты и 1,5 г глицина растворяют в 20 мл воды, смешивают с 16 мл 6 н.  $\text{NaOH}$  и нагревают до  $80^\circ\text{C}$ . Нейтрализуют  $\text{HCl}$  по конго красному. При охлаждении выпадает НТА, которую перекристаллизовывают из горячей воды.

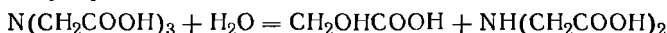
Обработка хлоруксусной кислоты аммиаком приводит к образованию смеси НТА, глицина и иминодиуксусной кислоты. Эта реакция была использована в промышленном масштабе. Глицин осаждают метанолом, а иминодиуксусную кислоту и НТА разделяют добавлением соляной кислоты к маточному раствору. Растворимую в воде иминодиуксусную кислоту отмывают водой, а остаток, представляющий собой НТА, перекристаллизовывают из горячей воды [18].

## 1. Свойства

При нагревании НТА разлагается на аммиак,  $\text{CO}_2$  и диметил-амин. При восстановлении цинком в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  она превращается в N-этилиминоуксусную кислоту:



Нагревание с дымящей соляной кислотой в запаянных ампулах приводит к гидролизу НТА с образованием гликолевой и иминодиуксусной кислот:



НТА — трехосновная кислота. Ее константы диссоциации приведены в табл. 1. Константы диссоциации НТА можно определить по кривым титрования, показанным на рис. 1 и 2.

Таблица 1

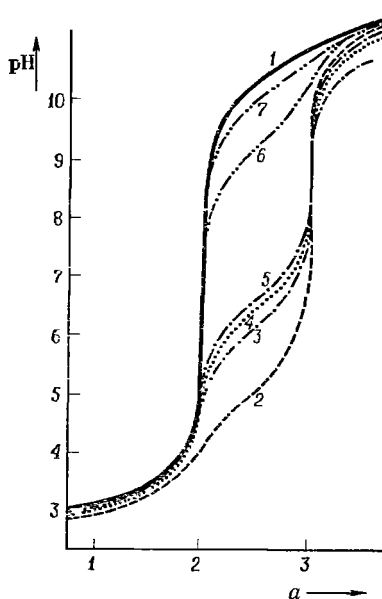
Константы диссоциации НТА и устойчивости ее комплексов [19—23] при 20 °С и ионной силе  $\mu=0,1$  ( $pK_1=1,89$ ,  $pK_2=2,49$ ,  $pK_3=9,73$ )

Катион	Комплекс	$\log K_{MX}$	Катион	Комплекс	$\log K_{MX}$
$\text{Na}^+$	$\text{NaX}^{2-}$	1,5	$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoX}^-$	10,38
$\text{Li}^+$	$\text{LiX}^{2-}$	2,3	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiX}^-$	11,53
$\text{Ag}^+$	$\text{AgX}^{2-}$	5,4	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuX}^-$	12,96
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgX}^-$	5,41	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnX}^-$	10,67
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaX}^-$	6,41	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdX}^-$	9,83
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{SrX}^-$	4,98	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbX}^-$	11,39
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaX}^-$	4,82	$\text{Y}^{3+}$	$\text{YX}$	11,41
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnX}^-$	7,44	$\text{La}^{3+}$	$\text{LaX}$	10,48
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{FeX}^-$	8,83	$\text{Lu}^{3+}$	$\text{LuX}$	12,2
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeX}$	15,87			

Для получения указанных кривых титрования Шварценбах и сотр. [24] рекомендовали использовать КОН, не содержащий карбоната, потому что натриевый ион образует с реагентом неустойчивый комплекс. Стандартный раствор КОН получают, встряхивая раствор  $\text{KCl}$  со свежеприготовленной окисью серебра. Титруемый раствор обычно содержит избыток (0,1 М)  $\text{KCl}$  или  $\text{KNO}_3$ , так что его ионная сила остается постоянной. При титровании рН раствора определяют с помощью стеклянного или водородного электрода. Электродный потенциал дает только активность ионов водорода, а не их концентрацию, которая не-

обходима для последующих расчетов. Поэтому Шварценбах определял связь между электродным потенциалом и концентрацией ионов водорода, титруя потенциометрически хлорную кислоту, для которой концентрация  $H^+$  известна в любой точке кривой титрования, ибо эта кислота диссоциирует нацело.

На кривой титрования слабой или умеренно сильной кислоты имеется, помимо резкого скачка  $pH$ , довольно значительный,



Р и с. 2. Нейтрализация  $2,1 \cdot 10^{-3}$  М раствора НТА 0,1 н.  $(CH_3)_4NOH$  [2].

1 — без катиона; 2—7 — в присутствии  $1,7 \cdot 10^{-2}$  М  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Li^+$  и  $Na^+$  соответственно.

бетаинового протона:

$$K_3 = [X] [H] / [HX] \quad (2.5)$$

Концентрация аниона кислоты во время титрования слабой кислоты сильным основанием (в нашем случае это будет  $X^{3-}$ ) равна оттитрованной доле кислоты. Добавление такого количества щелочи, которое в точности равно половине эквивалента, необходимого для того, чтобы доля оттитрованной кислоты равнялась доле неоттитрованной, приведет к тому, что количества оттитрованной и неоттитрованной кислот будут равны, т. е.

$$[X] = [HX], \text{ и поэтому } K = [H] \text{ или } pK = pH \quad (2.6)$$

но пологий подъем перед точкой эквивалентности. Добавление щелочи к титруемому раствору вызывает лишь незначительное изменение  $pH$ . Эта область кривой титрования называется буферной, поскольку уже оттитрованная кислота действует как буфер:  $pH$  раствора при добавлении кислоты или щелочи почти не изменяется.

Многоосновные кислоты, как правило, имеют несколько буферных областей между отдельными точками эквивалентности. НТА должна была бы иметь три буферные области, но на самом деле имеет только две, потому что первая и вторая константы диссоциации почти совпадают, что ведет к почти одновременному отщеплению двух протонов.

Из кривой титрования легче всего определить константу диссоциации третьей ступени, которая характеризует отщепление

Определить первую и вторую константы диссоциации не так легко [24]:

$$K_1 = [\text{H}_2\text{X}] [\text{H}]/[\text{H}_3\text{X}] \quad (2.7)$$

$$K_2 = [\text{HX}] [\text{H}]/[\text{H}_2\text{X}] \quad (2.8)$$

Общая концентрация кислоты  $c_X$  равна сумме концентраций всех ее ионизированных форм (в этой области можно пренебречь величиной  $[\text{X}]$ ):

$$[\text{H}_3\text{X}] + [\text{H}_2\text{X}] + [\text{HX}] = c_X \quad (2.9)$$

Согласно правилу электронейтральности, общий заряд катионов в растворе равен общему заряду анионов. Концентрация катионов, добавленных с основанием, равна  $a \cdot c_X$ , где  $a$  — число молей основания на моль кислоты в растворах. Уравнение электронейтральности будет иметь вид

$$[\text{H}_2\text{X}] + 2 [\text{HX}] = ac_X + [\text{H}] \quad (2.10)$$

В левую часть уравнения (2.10) должна была бы войти также концентрация гидроксильных ионов, но в данном случае она пренебрежимо мала.

Из уравнений (2.7) — (2.10) можно исключить величины  $[\text{H}_3\text{X}]$ ,  $[\text{H}_2\text{X}]$  и  $[\text{HX}]$ . После внесения поправок получаем соотношение между  $K_1$ ,  $K_2$  и непосредственно определяемыми величинами  $a$  и  $[\text{H}]$ :

$$K_2 \frac{(2-a) c_X / [\text{H}] - 1}{(a-1) c_X + [\text{H}]} - \frac{1}{K_1} \frac{[\text{H}] (ac_X + [\text{H}])}{(a-1) c_X + [\text{H}]} = 1 \quad (2.11)$$

$K_1$  и  $K_2$  лучше всего определять графически. Если положить

$$\frac{(2-a) c_X / [\text{H}] - 1}{(a-1) c_X + [\text{H}]} = x$$

$$\frac{[\text{H}] (ac_X + [\text{H}])}{(a-1) c_X + [\text{H}]} = y$$

то уравнение (2.11) примет вид

$$x/(1/K_2) + y/(-K_1) = 1 \quad (2.12)$$

Это уравнение прямой линии, которая пересекает ось абсцисс на расстоянии  $1/K_2$ , а ось ординат — на расстоянии  $-K_1$  от начала координат. Поэтому можно вычислить по отдельным точкам кривой титрования величины  $x$  и  $y$ , нанести их на график и провести через экспериментальные точки прямую линию. Точки, в которых прямая пересечет оси абсцисс и ординат, можно использовать для определения  $K_1$  и  $K_2$  (рис. 3, а).



Шварценбах [24], однако, принимал  $K_2=x$  и  $1/K_1=y$  за неизвестные переменные, а обратные величины

$$x = \frac{(2-a)c_X/[H] - 1}{(a-1)c_X + [H]} \text{ и } y = -\frac{[H](ac_X + [H])}{(a-1)c_X + [H]}$$

— в качестве отрезков, отсекаемых на осях координат. Различные величины отрезков, отсекаемых на осях координат,

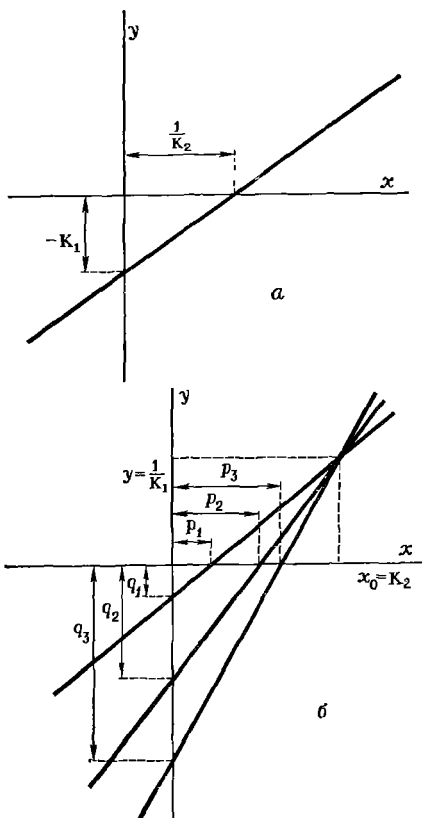


Рис. 3. а)  $x = \frac{(2-a)c_X/[H] - 1}{(a-1)c_X + [H]}$ ;  $y = \frac{[H](ac_X + [H])}{(a-1)c_X + [H]}$ .

б) Отрезки на осях равны: на оси абсцисс  $p = \frac{(a-1)c_X + [H]}{[H]} - 1$  ;  
на оси ординат  $q = -\frac{(a-1)c_X + [H]}{[H](ac_X + [H])}$ .

дадут пучок прямых, пересекающихся в одной точке, которая при нанесении на координаты даст

$$y_0 = 1/K_1 \text{ и } x_0 = K_2 \quad (\text{рис. 3, б})$$

## 2. Комплексы НТА

Из комплексных соединений щелочноземельных металлов Людеке [14] синтезировал  $\text{BaHX} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BaX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а Пфейффер и Офферманн [25] кипячением карбоната кальция с двухосновными или средними солями НТА получили соединение  $[\text{CaX}_2]\text{K}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , при обработке которого оксалатом аммония или стеаратом натрия осадок не выпадал. Пфейффер и Офферманн получили также кальциевую соль этой комплексной кислоты —  $[\text{CaX}_2]\text{Ca}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . По данным Шварценбаха и сотр. [2], для получения твердых комплексных соединений типа  $\text{NaCaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCaX}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMgX} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaMgX} \cdot \text{H}_2\text{O}$  можно использовать менее щелочную среду. Вода связана в комплексе и не выделяется ни при нагревании до  $100^\circ\text{C}$ , ни в глубоком вакууме. Комплексная соль  $\text{NaCaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$  плохо растворима в воде. Дубски и Шпритцманн [26] получили комплексные соединения двухвалентной меди:  $\text{CuHX}$  и  $\text{Cu}_2[\text{CuX}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Бритцингер и Гессе [27] получили  $\text{Cu}_2[\text{CuX}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , растворя основной карбонат меди или окись меди в горячем растворе НТА. Эти же исследователи синтезировали комплексную кислоту  $\text{H}_4\text{CuX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кристаллизуя растворы НТА с сульфатом или нитратом меди; соль этой кислоты  $\text{Na}_4\text{CuX}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  получили Пфейффер и Офферманн [25]. Твердый ртутный комплекс [28] имеет формулу  $\text{Hg}_3\text{X}_2$ . Людеке [14] приготовил также комплексные соединения свинца с брутто-формулами  $\text{Pb}_3\text{X}_2$  и  $\text{PbHX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В патентной литературе описаны комплексы висмута [29] и ванадия [30], которые предложены для лечения сифилиса. Уранил-ион [27] образует неустойчивый плохо растворимый в воде комплекс, который в твердом состоянии имеет формулу  $\text{HfUO}_2\text{X} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Реакция НТА с солью Мора приводит к образованию мелкокристаллического желтого комплексного соединения  $\text{FeX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Растворением гидрата окиси железа в НТА можно получить комплекс  $\text{Fe}_2(\text{HX})_3$ . Растворение твердой кислоты в растворе сульфата или нитрата никеля и последующая кристаллизация приводят к получению комплексной кислоты  $\text{H}_4\text{NiX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [27].

По результатам магнитных измерений, которые провели Клемм и Раддатц [31], комплекс никеля парамагнитен ( $\mu = 3,1$  магнетона Бора), что свидетельствует о тетраэдрическом строении. Подобно всем комплексным соединениям никеля такого типа, эта комплексная кислота имеет синий цвет. Комплексные соединения никеля с плоскими молекулами (типа комплекса

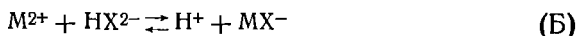
с диметилглиоксимом) должны быть диамагнитными. Такие комплексы имеют желтую или красную окраску.

На ранних стадиях исследования в области комплексов были в основном посвящены выделению твердых соединений и изучению их реакций с основными аналитическими реагентами. Более ясную картину поведения комплекса в растворе можно составить, только зная его равновесие с компонентами раствора, т. е. зная его константы устойчивости.

### 3. Методы изучения физико-химических свойств комплексов НТА

#### а) *Определение констант устойчивости по кривым титрования кислоты в присутствии металла, связанного в комплекс [2]*

Потенциометрическое титрование НТА в присутствии значительного избытка щелочноземельного металла и даже лития или натрия приводит к получению кривой титрования, которая вплоть до второй точки эквивалентности идентична кривой титрования чистой НТА, но у которой третья буферная область смещается в сторону более низких значений рН (рис. 2). Это обусловлено установлением равновесия



В присутствии щелочноземельных металлов эта реакция вначале смещена вправо лишь в незначительной степени, так как только очень небольшая доля лигандов связана в комплекс. Добавление гидроокиси калия или тетраметиламмония к раствору приводит к диссоциации иона  $HX^{2-}$ ; образующиеся в результате ионы  $X^{3-}$  количественно реагируют с ионами щелочноземельного металла. Концентрация иона, связанного в комплекс, будет практически эквивалентна количеству добавленной гидроокиси. Зная это, можно определить константу равновесия в каждой точке кривой титрования:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[H][MX]}{[M][HX]} \quad (2.13)$$

Для расчета концентрации  $[MX]$  используется соотношение

$$[MX] = (a - 2) c_X \quad (2.14)$$

где  $a$  — отношение числа молей щелочи, добавленной к раствору, к общему количеству комплексообразующего агента в растворе. Из  $a$  необходимо вычесть 2, так как добавление щелочи приводит к связыванию иона металла в комплекс только по дости-

жению второй точки эквивалентности. Концентрация аниона свободной НТА равна

$$[\text{HX}] = c_{\text{X}} - (a - 2) c_{\text{X}} \quad (2.15)$$

а концентрация металла

$$[\text{M}] = c_{\text{M}} - (a - 2) c_{\text{X}} \quad (2.16)$$

где  $c_{\text{M}}$  — суммарная концентрация иона металла в растворе, как свободного, так и связанного в комплекс.

Подставляя в (2.13) значение  $[\text{HX}]$  из выражения константы диссоциации НТА третьей ступени (2.5), получаем с учетом уравнения (2.1)

$$K_{\text{равн}} = K_{\text{MX}} \cdot K_3 \quad (2.17)$$

и, таким образом,

$$K_{\text{MX}} = \frac{(a - 2) [\text{H}]}{[c_{\text{M}} - (a - 2) c_{\text{X}}] (3 - a) K_3} \quad (2.18)$$

При равенстве суммарных концентраций иона металла и НТА в растворе для точки полуэквивалентности получается простое уравнение:

$$K_{\text{MX}} = 2 [\text{H}] / c_{\text{X}} \cdot K_3 \quad (2.19)$$

При использовании равных концентраций ионов металла и комплексона возможно образование высшего комплекса  $\text{MX}_2$ . Поэтому Шварценбах и сотр. брали 10—15-кратный избыток ионов металла и определяли константу устойчивости из уравнения (2.18).

Автор использовал этот метод для определения констант устойчивости комплексов щелочноземельных металлов, лития и натрия.

Равновесие (Б) явно смещается вправо, если константы устойчивости достаточно велики, и некоторое количество комплекса образуется без добавления гидроокисей щелочных металлов. В этом случае уравнение (2.14) не соблюдается. Концентрация комплекса будет определяться количеством гидроокиси, способной превратить эквивалентное количество комплексона в комплекс, и концентрацией ионов водорода, выделившихся в результате непосредственной реакции иона  $\text{HX}^{2-}$  с ионом металла. Учитывая эти обстоятельства, можно составить уравнения

$$[\text{MX}] = (a - 2) c_{\text{X}} + [\text{H}] \quad (2.20)$$

$$[\text{HX}] = c_{\text{X}} (3 - a) - [\text{H}] \quad (2.21)$$

$$[\text{M}] = c_{\text{M}} + (a - 2) c_{\text{X}} - [\text{H}] \quad (2.22)$$

с помощью которых из уравнения (2.13) можно определить константу устойчивости  $K_{\text{МХ}}$ ; Шварценбах и Фрайтаг использовали эти уравнения для определения констант устойчивости комплексов [20] ионов марганца и двухвалентного железа (табл. 1).

Описанные методы можно использовать только в том случае, если буферная область реакции (Б) лежит при рН меньше 4. Если ионная сила остается постоянной и равной 0,1, как это было в большинстве исследований Шварценбаха, то нет необходимости использовать концентрации  $c_X$  выше  $10^{-3}$  М. То же самое имеет место и для ионов водорода: в противном случае нельзя использовать уравнение (2.21). С помощью простого расчета Шварценбах и Фрайтаг [20] показали, что указанный метод можно использовать только для определения констант устойчивости, не превышающих  $10^9$ .

### б) Образование высших комплексов

Если титровать раствор, содержащий  $2 \cdot 10^{-3}$  М НТА и  $10^{-3}$  М  $\text{CaCl}_2$  [2], получится кривая 3 (рис. 1). После оттитровывания комплекса  $\text{CaX}^-$  ( $a=2,5$ ) ход кривой в буферной области будет отличаться от хода кривой при титровании одной лишь кислоты (кривая 1). Это указывает на то, что образуется высший комплекс состава  $\text{CaX}_2^{4-}$ . Константа устойчивости этого комплекса определяется соотношением

$$K_{\text{CaX}_2} = [\text{CaX}_2]/[\text{CaX}][\text{X}] \quad (2.23)$$

Ее можно определить по тому отрезку кривой титрования, где  $a < 2,5$ , используя уравнение (2.5) и следующие три дополнительных уравнения:

$$[\text{CaX}] + [\text{CaX}_2] = c_M \quad (2.24)$$

$$[\text{CaX}] + 2[\text{CaX}_2] + [\text{HX}] + [\text{X}] = c_X \quad (2.25)$$

$$[\text{X}] + [\text{CaX}_2] + [\text{OH}] = (a - 2,5)c_X \quad (2.26)$$

Константа  $K_{\text{CaX}_2}$  (экстраполированная для нулевой ионной силы) оказалась равной  $2,68 \cdot 10^3$ .

Ион  $\text{CaX}_2^{4-}$  очевидно, идентичен комплексному иону в солях, синтезированных Пфейффером и Офферманном [25].

Большинство двухвалентных катионов при титровании раствора, содержащего избыток комплексообразующего агента, ведут себя аналогичным образом [32]. Ион кадмия образует более устойчивый комплекс  $\text{MX}_2^{4-}$  (см. кривую титрования 2 на рис. 4, а), что проявляется в виде более сильного смещения буферной области от  $a=2,5-3,0$  к более низким рН. Среди трехвалентных катионов высшие комплексы образуют  $\text{La}^{3+}$  (см. кривую 3 на рис. 4, а) и  $\text{Ce}^{3+}$ .

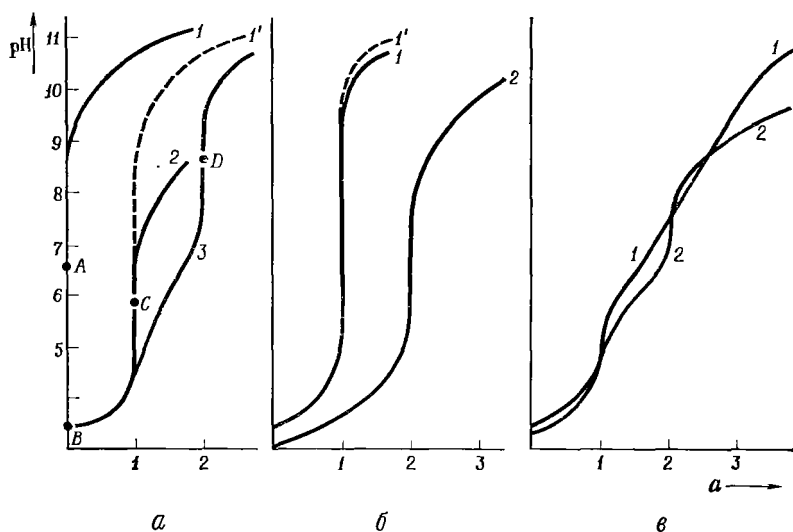


Рис. 4. Кривые титрования [32].

а) 1 — избыток  $K_2HX$ , без металла; 2 —  $Cd^{2+}$ , избыток  $K_2HX$  (кривая 1' представляет собой смещенную кривую 1); 3 —  $La^{3+}$ , избыток  $K_2HX$ ; а — число молей  $KOH$  на 1 грамм-ион металла.

б) 1 — эквивалентные количества  $Cd^{2+}$  и  $K_2HX$ ; 1' — ход кривой 1 в предположении, что гидроксо-комплекс не образуется; 2 — эквивалентные количества  $Fe^{3+}$  и  $K_2HX$ ; а — число молей  $KOH$  на 1 грамм-ион металла.

в) 1 — эквивалентные количества  $Cr^{3+}$  и  $K_2HX$ ; 2 — эквивалентные количества  $Al^{3+}$  и  $K_2HX$ ; а — число молей  $KOH$  на 1 грамм-ион металла.

### в) Гидроксо-комплексы [32]

Описанная в п. (б) форма кривой титрования может объясняться также образованием гидроксо-комплекса  $MXOH^{(n-4)+}$ . Образуется ли гидроксо-комплекс или высший комплекс  $MX_2^{(n-6)+}$ , можно легко решить, рассмотрев кривую титрования эквивалентных концентраций иона металла и НТА. Кривая 1 на рис. 4, а представляет третью ступень кривой нейтрализации НТА с конечной точкой, обозначенной буквой А. Если после этого добавить соль металла, то рН понизится до точки В. Понижение рН тем больше, чем выше константа устойчивости  $MX$ . Дальнейшее титрование щелочью дает кривую 2 с конечной точкой С в случае двухвалентного металла и кривую 3 с конечной точкой D в случае трехвалентного. Добавление 3 экв. гидроокиси к  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Rb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  ведет к образованию только нормального комплекса, а при дальнейшем добавлении гидроокиси рН увеличивается меньше, чем при обработке нейтрального раствора соли. Это свидетельствует о том, что гидроксо-комплекс образуется



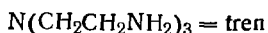
лишь в незначительной степени (см. кривые 1 и 1' на рис. 4, б), т. е. что нормальный комплекс ведет себя как очень слабая кислота. Константа равновесия гидроксо-комплекса, определенная по уравнению (2.4), представляет собой константу диссоциации комплекса, действующего подобно кислоте, и ее можно определить тем же методом по кривой титрования. Ее значение для комплексов перечисленных выше катионов приблизительно равно  $10^{-12}$ ;  $pK$  комплекса двухвалентного железа  $12 \pm 0,2$  (при  $\mu = 0,1$ ); ионы лантана и церия обладают более высокой тенденцией к образованию гидроксо-комплексов ( $pK$  9,8 и 9,2 соответственно).

Кривые титрования комплексов  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Al^{3+}$  имеют различный вид (см. кривую 2 на рис. 4, б). Ион  $Fe^{3+}$  образует гидроксо-комплекс уже при  $pH$  ниже 5; при  $pH$  9 образуется дигидроксо-комплекс  $FeX(OH)_2$  ( $\lg K_{MX(OH)_2}^H = 9,0 \pm 0,2$  при ионной силе 0,1). По мере титрования желтый цвет раствора комплекса постепенно становится гуще. В случае иона хрома также наблюдается постепенное образование  $CrXOH$  и  $CrX(OH)_2$ ; в этом можно убедиться, рассматривая две буферные области при  $a = 1-2$  и  $a = 2-3$ . Титрование сопровождается изменением цвета от фиолетового до зеленого. Образование комплексов обоих ионов протекает довольно медленно, так что раствор необходимо нагревать.

Кривая титрования иона алюминия весьма сходна с кривыми титрования ионов железа и хрома, но при добавлении 5 экв. гидроокиси происходит дальнейшее присоединение ионов гидроксила, о чем свидетельствует плоская форма кривой.

## г) Определение константы устойчивости с применением реакции замещения с $\beta, \beta', \beta''$ -трис-(аминоэтил)-амином [3, 20]

Поскольку константу устойчивости очень прочных комплексов нельзя определить по кривой титрования растворов комплексона и иона металла, Аккерманн и Шварценбах [44] провели поиск такого хеланта, который бы образовывал комплекс в кислой среде труднее, а в щелочной легче, чем НТА. Для этого необходимо, чтобы хелант мог присоединять несколько протонов в центральной области  $pH$ , т. е. чтобы он вел себя как многокислотное основание средней силы. Было установлено, что к числу соединений этого типа относится  $\beta, \beta', \beta''$ -трис-(аминоэтил)-амин, или трен (tren):



В кислой среде этот тетрамин присутствует в форме  $H_3tren^{3+}$ . Соответствующие константы диссоциации в среде 0,1 М KCl

равны  $8,56$  ( $pK_1^t$ ),  $9,59$  ( $pK_2^t$ ) и  $10,29$  ( $pK_3^t$ ). Константы устойчивости комплексов тетрамина с тяжелыми металлами даются уравнением

$$K_{Mtren} = \frac{[Mtren]}{[M][tren]} \quad (2.27)$$

Значения некоторых констант устойчивости, измеренных в  $0,1$  М растворе KCl, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы устойчивости в  $0,1$ М растворе KCl

Катион	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
$\log K_{Mtren}$	14,65	14,68	8,78	18,98

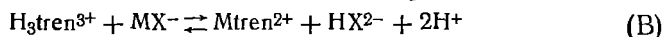
Однако данный тетрамин не образует комплексов с щелочноземельными металлами. Константы диссоциации больше констант диссоциации НТА, но при  $pH < 7,5$  тетрамин почти полностью находится в форме  $H_3tren^{3+}$ . Поэтому из уравнения (2.27) получаем

$$K_{Mtren} = \frac{[Mtren][H]^3}{[M][H_3tren]K_1^t K_2^t K_3^t} \quad (2.28)$$

$$\text{ибо } [tren] = (K_1^t/[H])[Htren] = (K_1^t K_2^t)/[H]^2 [H_2tren] = \\ = (K_1^t K_2^t K_3^t)/[H]^3 [H_3tren] \quad (2.29)$$

Отсюда следует, что концентрация комплекса, образованного ионом металла с тетрамином, обратно пропорциональна кубу концентрации иона водорода.

Уравнение (2.13) описывает аналогичное равновесие для НТА, причем концентрация комплекса обратно пропорциональна первой степени концентрации водородного иона. Способность к комплексообразованию у обоих реагентов по мере увеличения кислотности среды уменьшается, однако у трена она уменьшается гораздо быстрее по сравнению с НТА. Это означает, что в щелочной среде с тетрамином комплексы устойчивее других комплексов и что порядок убывания устойчивости изменяется на обратный, если  $pH$  среды становится ниже некоторой величины. Константу устойчивости определяют, приготавливая раствор, содержащий эквимольные концентрации комплекса  $MX^-$ , образованного НТА, и трихлоргидрата трена. Сначала равновесие в таком растворе полностью смещено влево, но по мере титрования щелочью оно постепенно смещается вправо:



Соответствующая константа равновесия равна

$$K_B = \frac{[H]^2 [HX] [Mtren]}{[H_3tren] [MX]} \quad (2.30)$$

Ее значение можно определить по любой точке на кривой титрования. Отдельные величины, входящие в уравнение (2.30), можно определить из приведенных ниже уравнений.

Суммарная концентрация иона металла равна

$$c_M = [MX] + [Mtren] = c \quad (2.31)$$

Суммарная концентрация тетрамина равна сумме концентраций ионизированных форм и комплекса:

$$\begin{aligned} c_{tren} = c &= [H_3tren] + [H_2tren] + [Htren] + [tren] + \\ &+ [Mtren] = [H_3tren] \{1 + (K_1^t/[H]) + (K_1^t K_2^t/[H]^2) + \\ &+ (K_1^t K_2^t K_3^t/[H]^3)\} + [Mtren] \end{aligned} \quad (2.32)$$

Наконец, суммарная концентрация комплексона дается соотношением

$$c_X = c = [HX] + [MX] \quad (2.33)$$

Если положить, что  $a$  — число эквивалентов гидроокиси, добавленной к раствору, то можно написать:

$$\begin{aligned} ac &= 3 [Mtren] + [H_2tren] + 2 [Htren] + 3 [tren] - [HX] = 3 [Mtren] + \\ &+ \{K_1^t/[H] + 2 (K_1^t K_2^t/[H]^2) + 3 (K_1^t K_2^t K_3^t/[H]^3)\} [H_3tren] - [HX] \end{aligned} \quad (2.34)$$

Следовало бы еще добавить справа концентрацию свободных гидроксильных ионов или вычесть слева концентрацию ионов водорода, которые образуются при диссоциации  $H_3tren^{3+}$ , но обеими этими величинами в данном случае можно пренебречь.

Уравнения (2.31) — (2.34) используют для того, чтобы подставить в уравнение (2.30) только известные константы, концентрацию  $c$  и значения  $a$  и  $[H]$ . Все эти величины определяют из кривой титрования и получают, таким образом,  $K_B$ . По известной константе  $K_B$  легко вычислить константу устойчивости, потому что

$$[Mtren] = K_{Mtren} [M] [tren] = K_{Mtren} [M] [H_3tren] K_1^t K_2^t K_3^t / [H]^3 \quad (2.35)$$

$$[MX] = K_{MX} [M] [HX] K_3 / [H] \quad (2.36)$$

где  $K_3$  — третья константа диссоциации НТА. После подстановки в (2.30) получаем

$$K_{MX} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_{Mtren}}{K_3 \cdot K_B} \quad (2.37)$$

Именно этот метод был использован для определения констант устойчивости комплексов тяжелых металлов с НТА.

д) *Определение констант устойчивости и состава комплексов по окислительно-восстановительным потенциалам*

Шварценбах и Геллер [21] применяли этот метод для изучения комплексов железа с НТА [21].

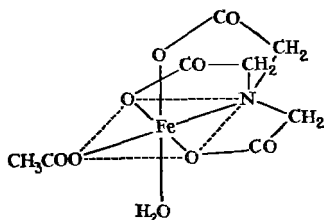
Потенциал системы ионов трех- и двухвалентного железа дается формулой Петерса:

$$E = E^{\circ} + (RT/F) \ln ([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]) \quad (2.38)$$

где стандартный потенциал  $E^{\circ}$  равен +0,741 В. Если оба иона связаны в простые комплексы, то подстановка концентраций  $[Fe^{3+}]$  и  $[Fe^{2+}]$ , найденных по уравнению (2.1), дает

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[FeX]}{[FeX^{-}]} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{Fe^{II}X}}{K_{Fe^{III}X}} \quad (2.39)$$

Константу  $K_{Fe^{III}X}$  можно было бы определить методом потенциометрии с платиновым электродом, если известна константа  $K_{Fe^{II}X}$ . Однако система намного сложнее, потому что в равновесии наряду с гидроксо-комплексами принимают участие водородные комплексы; необходимо также учитывать, что возможно образование смешанных комплексов иона  $Fe^{2+}$  с ионами НТА и ацетат-ионами, так как измерения проводились в ацетатном буфере.



Соответствующая константа устойчивости

$$K_{Fe^{III}XAc}^{Ac} = \frac{[Fe^{III}XAc]}{[Fe^{III}X][Ac]} = 2 \cdot 10^2 \quad (2.40)$$

где Ac обозначает ацетат-ион.

Вычисления в данном случае довольно трудоемки и поэтому не приводятся; более подробно будут рассмотрены комплексы железа с ЭДТА.

Стандартный потенциал реакции



равен  $E^{\circ} = +0,330$  В.

### е) Полярография комплексов НТА

Полярографическое поведение комплексов характеризуется двумя крайними случаями, на которых также основано определение состава комплексов и их констант устойчивости [4].

В первом случае электронные реакции свободных ионов металла происходят обратимо, и равновесие между свободными ионами и ионами, связанными в комплекс, весьма подвижно. Довольно медленное установление равновесия свидетельствует о том, что комплекс к тому же можно обратимо восстановить или окислить. Термин «обратимый» в полярографии означает, что волна восстановления имеет тот же самый потенциал полуволны, что и волна электроокисления восстановленного продукта.

Рассмотрим сначала случай, когда продукт восстановлен до металла и образует со ртутью амальгаму [33—35]. Концентрация несвязанных ионов металла,  $[M]_0$ , и концентрация металла в ртути на поверхности электрода,  $[M_{Hg}]_0$ , связаны уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]_0}{[M_{Hg}]_0} \quad (2.41)$$

Концентрацию ионов металла у поверхности электрода,  $[M]_0$ , определяют из уравнения (2.1). Поскольку комплексообразующий агент берется в избытке, его концентрация одинакова как у поверхности электрода, так и во всем растворе:

$$[X]_0 = [X] \quad (2.42)$$

Поэтому имеем

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MX]_0}{[M_{Hg}]_0} - \frac{RT}{nF} \ln K_{MX} [X] \quad (2.43)$$

Средний полярографический ток  $i$  определяется диффузией комплекса после того, как почти весь металл будет связан в комплекс, к поверхности электрода; в этом случае применимо уравнение Ильковича:

$$i = 0,63 \cdot 10^{-3} m^{2/3} t_1^{1/6} n R D^{1/2} ([MX] - [MX]_0) \quad (2.44)$$

где  $m$  — скорость течения ртути,  $г \cdot с^{-1}$ ;  $n$  — число электронов, необходимое для восстановления одного иона металла;  $D$  — коэффициент диффузии комплекса (принимается, что он равен коэффициенту диффузии несвязанного иона металла);  $[MX]$  — концентрация комплекса в объеме раствора. Естественно, что ток определяется также диффузией металла в амальгаму:

$$i = 0,63 \cdot 10^{-3} m^{2/3} t_1^{1/6} n F D_{Hg}^{1/2} [M_{Hg}]_0 \quad (2.45)$$

где  $D_{Hg}$  — коэффициент диффузии металла в амальгаму.

Предельный диффузионный ток определяется формулой

$$i_d = 0,63 \cdot 10^{-3} m^{2/3} t_1^{1/6} n F D_M^{1/2} [MX] \quad (2.46)$$

Из уравнений (2.43)—(2.46) путем подстановки получаем уравнение для волны комплекса

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln (D_{Hg}/D)^{1/2} [(i_d j - i)/i] - (RT/nF) \ln K_{MX} [X] \quad (2.47)$$

Это уравнение отличается от уравнения для свободного иона только третьим членом справа. Этот член показывает, насколько

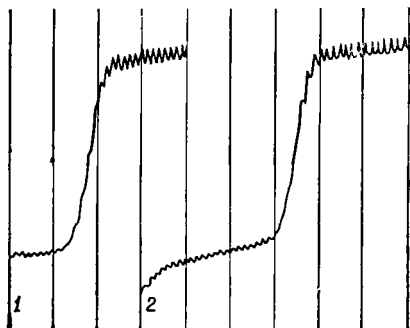


Рис. 5. Полярограммы несвязанного иона меди и иона меди, связанного в комплекс с НТА.

1 —  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{CuSO}_4$  в 0,1 М  $\text{NaNO}_3$ ; 2 —  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{CuSO}_4$  в присутствии  $2 \cdot 10^{-3}$  М НТА в среде ацетатного буфера с рН 4,5 (0,1 М концентрация ацетат-иона). Кривые снимают при одном и том же потенциале, цена деления по оси абсцисс 100 мВ.

смещена волна восстановления в сторону отрицательных потенциалов по сравнению с волной несвязанного иона металла. Следовательно, член  $(RT/nF) \ln K_{MX}[X]$  равен также разности между потенциалами полуволн связанного и несвязанного ионов.

Среди комплексов НТА к этой группе относится только комплекс НТА с медью, и то с некоторым приближением, потому что восстановление комплекса не протекает строго обратимо. На рис. 5 приведены полярографические кривые для иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  в среде 0,1 М  $\text{NaNO}_3$ , в которой комплексы не образуются (кривая 1), и в среде ацетатного буфера с рН 4,50, содержащего  $4 \cdot 10^{-3}$  М НТА (кривая 2). Сдвиг потенциала полуволны на 0,164 В обусловлен связыванием в комплекс. При вычислении теоретических величин следует помнить, что НТА при рН 4,50 находится в форме  $\text{HX}^{2-}$ , так что для сдвига потенциала полуволны имеем

$$\Delta E_{1/2} = (RT/nF) \ln (K_{MX} K_3 [\text{HX}] / [\text{H}]) = \\ = 0,0295 (\log K_{MX} + p [\text{H}] + \log c_X - p K_3) \quad (2.48)$$

где  $p[\text{H}]$  — отрицательный логарифм концентрации ионов водорода (рН — отрицательный логарифм активности иона водорода). Значение  $p[\text{H}]$  получают, прибавляя к соответствующему значению рН логарифм коэффициента активности иона водорода при ионной силе 0,1, т. е. вычитании из него величины

0,09. Если использовать значение  $\log K_{\text{CuX}} = 12,96$ , найденное Шварценбахом, то смещение потенциала полуволны получается равным 0,156 В, что немного меньше экспериментального результата.

При работе с концентрациями НТА, которые недостаточны для связывания в комплекс всех ионов меди, получаются две полярографические волны (рис. 6). Более положительная волна

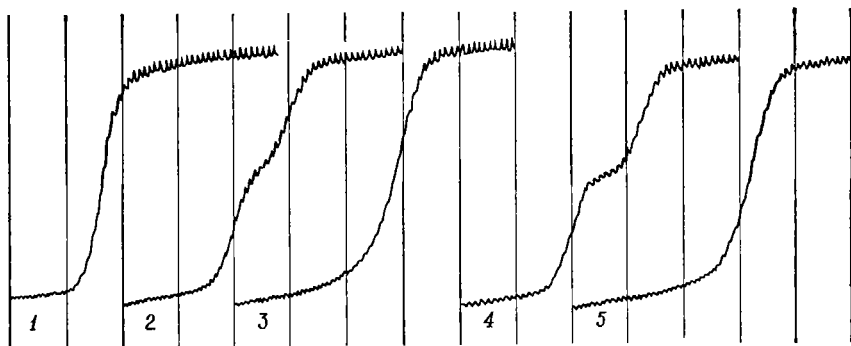


Рис. 6. Полярограммы иона меди при низких концентрациях НТА.

1 —  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,1 М  $\text{NaNO}_3$ ; 2 —  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $10^{-4}$  М НТА в ацетатном буфере с рН 4,55; 3 —  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  М НТА в ацетатном буфере с рН 4,55; 4 —  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $10^{-4}$  М НТА в ацетатном буфере с рН 5,50; 5 —  $2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  М НТА в ацетатном буфере с рН 5,50.

Все кривые снимаются при одном и том же потенциале, цена деления по оси абсцисс 100 мВ. Для подавления максимумов в растворы добавляют метиленовый синий в концентрации  $4 \cdot 10^{-6}$  М.

принадлежит несвязанному иону меди, а более отрицательная — комплексу, концентрация которого равна концентрации введенной НТА. В результате того что константа устойчивости велика, НТА связывается в комплекс почти полностью. Если бы константа устойчивости была меньше, то в виде комплекса существовала бы лишь некоторая часть добавленной НТА и волны не разделялись бы. Эти рассуждения верны только в том случае, когда реакция на электроде полностью обратима и равновесие комплекса устанавливается достаточно быстро.

Осаждение ионов всех других металлов из их комплексов с НТА протекает необратимо, и этот процесс нельзя использовать для определения константы устойчивости. Исключением является только ион таллия.

Другой крайний случай [4] встречается тогда, когда равновесие между концентрациями несвязанного иона и иона, входящего в комплекс, устанавливается медленно, а комплекс восстанавливается необратимо. В результате на полярографической кривой возникают две волны: первая соответствует восстано-

лению несвязанного иона металла, а вторая — необратимому восстановлению комплекса.

Когда комплекс сравнительно нестойк, так что в растворе одновременно присутствуют сравнимые по величине концентрации несвязанных ионов металла, комплекса и лиганда, константу устойчивости можно рассчитать по высоте волн. Если  $i_d$  — предельный диффузионный ток иона металла в растворе в отсутствие НТА и этот ток уменьшается до величины  $i_1$ , когда суммарная концентрация НТА в растворе равна  $c_x$ , то исходя из предположения, что все коэффициенты диффузии одинаковы, отношение концентраций связанных и несвязанных ионов металла будет равно

$$[MX]/[M] = (i_d - i_1)/i_1 \quad (2.49)$$

Концентрация свободной НТА, опять-таки присутствующей в виде  $HX^{2-}$ , равна

$$[HX] = c_x - c_M (i_1/i_d) \quad (2.50)$$

где  $c_M$  — суммарная концентрация иона металла в растворе.

Константа устойчивости определяется следующим уравнением:

$$K_{MX} = \frac{(i_d - i_1) [H]}{i_1 [c_x - c_M (i_1/i_d)] K_3} \quad (2.51)$$

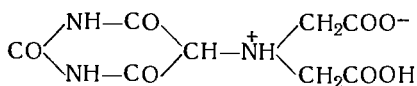
Описанным методом определяли константы устойчивости комплексов кадмия, цинка и свинца. Вместо капельного ртутного электрода применяют струйный электрод, так как при электролизе на капельном электроде хорошо заметно образование на поверхности электрода несвязанных ионов металла в результате диссоциации комплекса. Поэтому волна становится большей, чем она должна была бы быть, судя по концентрации несвязанных ионов металла в растворе. Контакт поверхности электрода с раствором становится при такой замене очень кратковременным (порядка миллисекунд), так что можно надеяться, что комплекс не будет диссоциировать (рис. 7). Этим методом определены константы устойчивости, приведенные в табл. 3. Однако эти значения несколько меньше значений, найденных Шварценбахом и Фрайтагом [20], из-за образования ацетатных комплексов ионов металлов.

В табл. 4 даны потенциалы полуволн комплексов НТА. Для сравнения приведены значения, полученные в среде, не содержащей лиганда, и в присутствии  $10^{-2}$  М НТА.

НТА сама по себе является полярографическим деполаризатором. Она дает очень плохо развитые анодные волны в ацетатном и боратном буферах, так как анодное окисление ртути приводит к образованию ее комплексов с НТА.



Большинство других комплексонов, в молекулах которых карбоксильные группы связаны с единственным атомом азота, дают гораздо менее прочные комплексы, чем НТА. Исключение составляет *урамил-N,N-диуксусная кислота* [36]



которая также образует довольно прочные комплексы с щелоч-

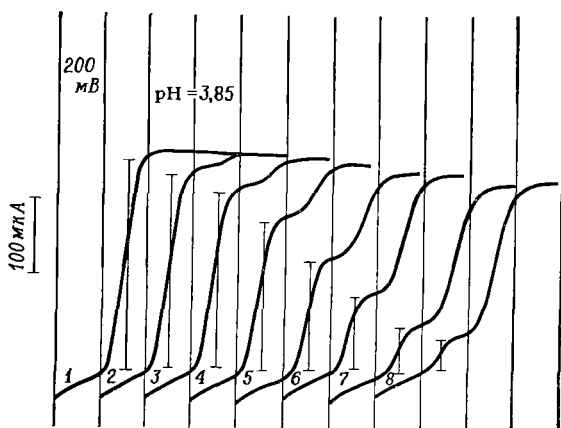


Рис. 7. Восстановление кадмия в присутствии НТА на капельном ртутном электроде [4]. Состав раствора:  $10^{-3}$  М  $\text{Cd}^{2+}$ , ацетатный буфер с рН 3,85, ионная сила  $\mu=0,2$ .

Концентрация НТА: 1 — 0, 2 —  $1,18 \cdot 10^{-4}$  М; 3 —  $2,21 \cdot 10^{-4}$  М; 4 —  $4,77 \cdot 10^{-4}$  М, 5 —  $10^{-4}$  М, 6 —  $2,1 \cdot 10^{-3}$  М; 7 —  $4,06 \cdot 10^{-5}$  М, 8 —  $6,95 \cdot 10^{-5}$  М. Расход ртути 0,207 г/с.

Таблица 3

Результаты полярографического определения констант устойчивости комплексов с НТА

$\mu$	Соединение	$\log K$
0,1	$\text{CdX}$	9,16
0,2	$\text{CdX}$	8,85
0,3	$\text{CdX}$	8,61
0,2	$\text{PbX}$	10,68
0,2	$\text{ZnX}$	10,35

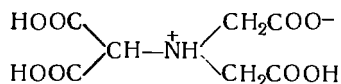
Таблица 4

Потенциалы полуволны различных катионов в присутствии  $10^{-2}$  М НТА относительно насыщенного каломельного электрода в уксусной кислоте, ацетатном буфере с рН 4,7 или буферной системе аммиак—хлорид аммония с рН 9,2 (по Пришибилу и Малату)

Ион	0,4 М $\text{CH}_3\text{COOH}$		0,4М $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,4\text{М } \text{CH}_3\text{COONa}$		0,1М $\text{NH}_3 + 0,1\text{М } \text{NH}_4\text{Cl}$	
	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (НТА)	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (НТА)	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (НТА)
$\text{Pb}^{2+}$	—0,38	—0,68	—0,43	—0,68	—	—0,69
$\text{Cu}^{2+}$	+0,02	—0,05	—0,02	—0,16	—0,29 —0,54	—0,44
$\text{Bi}^{3+}$	0,00	—0,30	—0,14	—0,32	—	—0,68
$\text{Cd}^{2+}$	—0,60	—0,64 —0,84	—0,61	—0,87	—0,67	—1,11
$\text{Tl}^{+}$	—0,46	—0,46	—0,46	—0,46	—0,48	—0,64
$\text{As}^{3+}$	—0,80	Невоспроизводи- мая волна	Невоспроизводимые волны		—1,71	Невоспроизводи- мая волна
$\text{Sb}^{3+}$	—0,19	—0,20	—0,38	—0,44	—	—0,87
$\text{Sn}^{2+}$	—0,02	—0,00	—0,17	—0,18	—	Исчезает
	—0,30	—0,49	—0,50	—0,86	—	—
$\text{Zn}^{2+}$	—1,01	Исчезает	—1,03	Исчезает	—1,14	—1,47

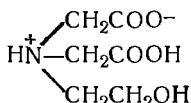
Ион	0,4M CH <sub>3</sub> COOH		0,4M CH <sub>3</sub> COOH + 0,4M CH <sub>3</sub> COONa		0, 1M NH <sub>3</sub> + 0,1M NH <sub>4</sub> Cl	
	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (НТА)	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (НТА)	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (НТА)
Ni <sup>2+</sup>	-0,96	Исчезает	-1,09	Исчезает	-0,91	Исчезает
Co <sup>2+</sup>	-1,12	„	-1,14	„	-1,10	„
Mn <sup>2+</sup>	—	—	-1,50	„	-1,58	„
Fe <sup>3+</sup>	—	Невоспроизводи- мая волна	—	+0,03	—	-0,29
Cr <sup>3+</sup>	—	—	-0,89	—	—	—
			-1,51			
W <sup>VI</sup>	—	—	—	—	—	—
Mo <sup>VI</sup>	-0,44	Невоспроизводи- мая волна	-0,60	Невоспроизводи- мая волна	—	—
Ti <sup>4+</sup>	-0,65	-0,33	—	-0,36	—	—
	-0,97					
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-0,15	-0,21	-0,32	-0,33	—	—
	-0,69					
	-1,02					

ными металлами ( $\log K_{LiX}=5,40$ ;  $\log K_{NaX}=3,32$ ), и N,N-бис-карбоксиметиламиномаляновая кислота [37]

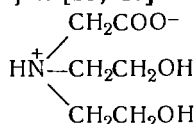


но эту кислоту нельзя получить в чистом виде.

Кроме того, некоторое практическое значение имеют N-β-оксиэтилиминодиуксусная кислота [38]



и N, N-бис-β-оксиэтилглицин [39, 40]



По сравнению с НТА эти кислоты образуют намного менее прочные комплексы. Например, константы устойчивости комплексов β-оксиэтилиминодиуксусной кислоты приблизительно в 100 раз меньше. Благодаря координирующему эффекту группы  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  она ведет себя в присутствии ионов  $\text{Fe}^{3+}$  совершенно по-другому. По данным Чабрека, Картни и Мартелла [38], ее ионизация в щелочной среде происходит только в присутствии ионов некоторых тяжелых металлов. Следовательно, эта группа характеризуется тенденцией к образованию комплекса с ионом  $\text{Fe}^{3+}$ ; на это указывает также тот факт, что родственный по строению триэтанолламин  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$  образует очень прочные комплексы с ионом  $\text{Fe}^{3+}$ . При  $\text{pH} < 7$  диоксиэтилглицин  $\text{HA}(\text{OH})_2$  образует с трехвалентным железом комплекс  $\text{FeAO}_2$ , а в щелочной среде — другой комплекс  $\text{Fe}_2(\text{AO}_2)^{3-}$ .

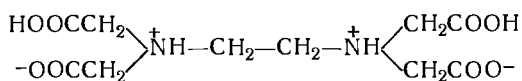
Все другие комплексоны этого типа, в том числе и простейший из них — иминодиуксусная кислота [37] —  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , не представляют интереса для аналитической химии. Некоторые из этих веществ будут дополнительно рассмотрены в третьем разделе данной главы.

## Б. Реагенты с карбоксиметильными группами, присоединенными к нескольким атомам азота

### Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА)

Наиболее важным и наиболее широко применяемым соединением этой группы является ЭДТА, которую называют также

комплексом II, трилоном В, версеном, энта, хелатоном 2 и т. д. Ее брутто-формула  $C_{10}H_{16}O_8N_2$ , мол. вес. 292,1. Структурная формула ЭДТА имеет вид



В дальнейшем мы будем обозначать ее сокращенно как  $H_4Y$ . Динатриевую соль ЭДТА  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  называют также комплексом III или хелатоном 3.

ЭДТА, умеренно растворимая в воде, образует мелкие белые кристаллы. Она была открыта фирмой «Майнкур лабораториз оф ИГ Фарбениндустри» [25], и ее производство защищено несколькими патентами.

Промышленный синтез, как и синтез НТА, основан на омылении нитрила [41]. Этилендиамин конденсируют с HCN в присутствии сульфата аммония. ЭДТА можно получать также по одностадийному процессу, как описано ниже [42].

Смесь 10 молей 30%-ного раствора этилендиамина, 4 молей твердого NaOH и 8 молей NaCN (30%-ный раствор) нагревают до 60°C. В процессе упаривания под вакуумом добавляют небольшими порциями 7,5 моля 37—40%-ного раствора формальдегида, а после прекращения выделения аммиака добавляют еще 8 молей NaCN и 8 молей формальдегида. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока в смесь не будут введены 40 молей цианида и формальдегида. К концу реакции добавляют еще 2 моля формальдегида. Конечный продукт представляет собой натриевую соль ЭДТА.

Таблица 5

**Растворимость ЭДТА и ее натриевых солей в воде при различных температурах (г/100 мл раствора) по данным проспекта «Секвестрол» фирмы «Гейги», г. Манчестер**

Соединение	Температура, °C		
	22	40	80
$H_4Y$	0,2	0,2	0,5
$NaH_3Y$	1,4	1,4	2,1
$Na_2H_2Y$	10,8	13,7	23,6
$Na_3HY$	46,5	46,5	46,5
$Na_4Y$	60	59	61

ЭДТА, по-видимому, проще получать следующим методом [43]. К раствору 60 частей этилендиамина в 600 частях воды добавляют 466 частей хлорацетата натрия и 212 частей соды. Смесь нагревают 8—10 ч при 90—95°C, после чего добавляют 470 частей HCl (20° Be). ЭДТА отделяется при охлаждении.

В табл. 5 приведены данные о растворимости ЭДТА и ее натриевой соли в воде. Эта кислота почти нерастворима в абсолютном спирте, ацетоне, эфире, бензоле, но растворима в горячем формамиде и в растворах неорганических кислот крепостью выше 5%.

### 1. Свойства

ЭДТА — четырехосновная кислота. Ее константы диссоциации приведены в табл. 6. Первые две константы довольно близки по величине, поэтому их следует определять из кривой титрования графическим методом, описанным в разделе, посвященном

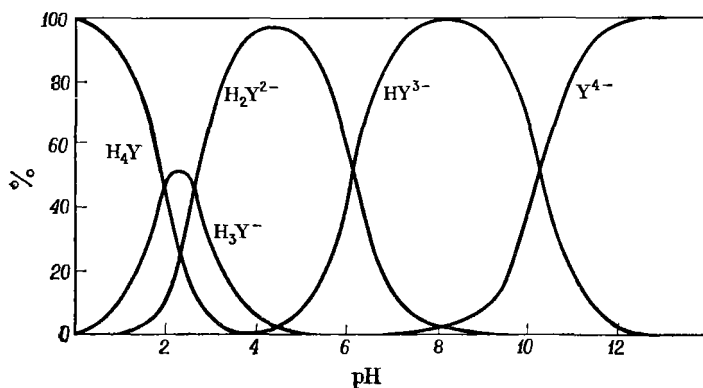


Рис. 8. Диссоциация ЭДТА в зависимости от pH [46].

НТА (стр. 21). На рис. 8 проиллюстрирована зависимость форм существования ЭДТА от pH среды. Очень легкая диссоциация первого и второго протонов свидетельствует, по Шварценбаху и Аккерманну [44], о том, что кислота обладает двойной бетаиновой структурой и что отщепление протонов от атомов азота будет происходить только при pH 6 и 10.

Инфракрасные спектры твердого ЭДТА в виде суспензий в нуйоле\* показывают, что в этом состоянии ионизированные карбоксильные группы отсутствуют. В динатриевой соли имеются как диссоциированные, так и недиссоциированные карбок-

\* Фирменное название белого парафинового масла.— *Прим перев.*

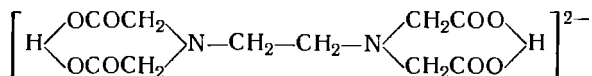
Таблица 6

Константы диссоциации и устойчивости комплексов ЭДТА [5, 7, 23, 44], измеренные при 20 °С и  $\mu=0,1$  в  $\text{KNO}_3$  ( $pK_1=2,0$ ;  $pK_2=2,76$ ;  $pK_3=6,16$ ;  $pK_4=10,26$ )

Катион	Комплекс	$\lg K_{MY}$	Катион	Комплекс	$\lg K_{MY}$
$\text{Na}^+$ <sup>a</sup>	$\text{NaY}^{3-}$	1,66	$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlY}^-$	16,13
$\text{Li}^+$ <sup>a</sup>	$\text{LiY}^{3-}$	2,79	$\text{Y}^{3+}$	$\text{YY}^-$	18,09
$\text{Ag}^+$	$\text{AgY}^{3-}$	7,2	$\text{La}^{3+}$	$\text{LaY}^-$	15,50
$\text{Mg}^{2+}$ <sup>a</sup>	$\text{MgY}^{2-}$	8,69	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{CeY}^-$	15,98
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaY}^{3-}$	10,96	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{PrY}^-$	16,40
$\text{Sr}^{2+}$ <sup>a</sup>	$\text{SrY}^{2-}$	8,63	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{NdY}^-$	16,61
$\text{Ba}^{2+}$ <sup>a</sup>	$\text{BaY}^{2-}$	7,76	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{SmY}^-$	17,14
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnY}^{2-}$	14,04	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{EuY}^-$	17,35
$\text{Fe}^{2+}$ <sup>a</sup>	$\text{FeY}^{2-}$	14,33	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{GdY}^-$	17,37
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeY}^-$	25,1	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{TbY}^-$	17,93
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoY}^{2-}$	16,31	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{DyY}^-$	18,30
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiY}^{2-}$	18,62	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{HoY}^-$	18,74
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuY}^{2-}$	18,80	$\text{Er}^{3+}$	$\text{ErY}^-$	18,85
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnY}^{2-}$	16,50	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{TmY}^-$	19,32
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdY}^{2-}$	16,46	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{YbY}^-$	19,51
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{HgY}^{2-}$	21,80	$\text{Lu}^{3+}$	$\text{LuY}^-$	19,83
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbY}^{2-}$	18,04	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{ScY}^-$	23,1
$\text{V}^{2+}$	$\text{VY}^{2-}$	12,7	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{GaY}^-$	20,3
$\text{V}^{3+}$	$\text{VY}^-$	25,9	$\text{In}^{3+}$	$\text{InY}^-$	24,9
$\text{VO}^{2+}$	$\text{VOY}^{2-}$	18,77	$\text{Th}^{4+}$	$\text{ThY}$	23,2

<sup>a</sup> 0,1 М KCl.

сильные группы. Поэтому Чепмен [45] предположил, что вторичный анион имеет следующее строение:



Дальнейшая диссоциация приводит к отщеплению другого протона, а остающийся протон переходит на этот азота. Чепмен считает, что существование двойной бетаиновой структуры маловероятно, так как тогда возникло бы взаимное отталкивание групп.

## 2. Комплексы ЭДТА

ЭДТА — один из немногих гексадентатных лигандов. Она образует нормальные комплексы  $MY$ , протонированные комплексы  $MHY$ , гидроксо-комплексы  $MY(OH)_n$  и, наконец, смешанные комплексы  $MYX$ , где  $X$  — любой монодентатный лиганд ( $CN^-$ ,  $Br^-$  и т. д.). Образования высших комплексов  $MY_2$  не наблюдалось [44].

Пфейффер и Офферманн [25] провели реакцию между тетра-натриевой солью ЭДТА и гидроокисью меди и получили зеленовато-голубую соль  $Na_2CuY \cdot 4H_2O$ . При растворении карбонатов в растворе  $K_4Y$  образуются устойчивые соли  $K_2CaY \cdot 2H_2O$  и  $K_2MgY \cdot 5H_2O$ . Бритцингер и Гессе синтезировали [47] комплексную соль  $H_2CuY$ , растворяя ЭДТА в растворе сульфата или нитрата меди. Аналогичным способом они получили  $H_2NiY$  и  $UO_2 \cdot H_2Y \cdot H_2O$ . Ураниловый комплекс мало растворим. Кроме того, Бритцингер, Тиле и Мюллер описали [48] получение  $Pb_2Y \cdot H_2O$ ,  $NaCoY \cdot 4H_2O$ ,  $HCrY$ ,  $HFeY$ ,  $NH_4FeY \cdot H_2O$ ,  $HLaY$ ,  $HNdY$ ,  $ThY \cdot 2H_2O$  и  $UY \cdot 2H_2O$ . Бритцингером и Менкельтом [49] получены  $Li_4Y \cdot 4H_2O$ ,  $BeH_2Y \cdot 3,5H_2O$ ,  $Y_4Y_3 \cdot 24H_2O$ ,  $Cd_2Y \cdot 4H_2O$ ,  $Zn_2Y$ ,  $Mn_2Y \cdot 9H_2O$ ,  $H_2HgY \cdot H_2O$ ,  $HBiY$ ,  $H_2BaY \cdot 4H_2O$ ,  $Ba_2Y \cdot 2,5H_2O$ ,  $H_2SrY \cdot 3,5H_2O$  и  $Sr_2Y \cdot 5H_2O$ .

Шварценбах [50] выделил ряд комплексов, содержащих анион  $CoY^-$ :  $LiCoY \cdot 3H_2O$ ,  $NaCoY \cdot 4H_2O$ ,  $KCoY \cdot 2H_2O$ ,  $RbCoY \cdot 2H_2O$ ,  $CsCoY \cdot 2H_2O$ ,  $Mg[CoY]_2 \cdot 12H_2O$ ,  $Ca(CoY)_2 \cdot 9H_2O$ ,  $Co(NH_3)_6[CoY]_3 \cdot 6H_2O$ , *цис*- $[Co(en)_2(NO_2)_2][CoY]$ , *транс*- $[Co(en)_2Cl_2][CoY]$ . Эти комплексы весьма неустойчивы, потому что ион  $CoY^-$  является сильным окислителем. При продолжительном нагревании концентрированного щелочного раствора, содержащего анион  $CoY^-$ , появляется запах формальдегида, а при хранении на холоду выпадают кристаллы  $Co^{II}(CoY)_2 \cdot 10H_2O$ . Получены также ванадиевые комплексы, например голубой  $BaVOY \cdot 5H_2O$ , темно-синий  $Na_2VOY \cdot 3H_2O$  и желтый  $NaVY \cdot 4H_2O$ ; последний обладает металлическим блеском и при хранении превращается в серую модификацию [51].

Окисление комплекса кобальта на холоду бромом приводит к образованию [50] комплекса, в котором ЭДТА — только пентадентатный лиганд, а шестое положение в координационной сфере занимает бромид-ион. Анион  $CoYBr^{2-}$  имеет темно-зеленый цвет. Шварценбах выделил следующие соли:  $LiHCoYBr \cdot 4H_2O$ ,  $NaHCoYBr \cdot 2H_2O$  (соли калия, рубидия, цезия и аммония имеют аналогичный состав),  $Mg[Co(HY)Br]_2 \cdot 12H_2O$ ,  $Co[Co(HY)Br]_2 \cdot 10H_2O$ ,  $Ba[Co(HY)Br]_2 \cdot 5H_2O$ ,  $N(CH_3)_4Co(HY)Br \cdot 14H_2O$  и дигидрат аналогичной пиперидиновой соли. Эти соли относительно неустойчивы и легко отщепляют бромид-ион, особенно при нагревании. Окисление кобальтового комплекса в щелочном

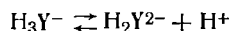
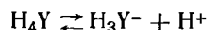


растворе нитрита дает коричневатно-красные комплексы  $K[Co(HY)NO_2]$  или  $Na[Co(HY)NO_2] \cdot H_2O$ . Эти комплексы более устойчивы по сравнению с солями, содержащими в качестве второго лиганда бромид-ион.

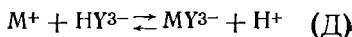
### 3. Методы изучения физико-химических свойств комплексов ЭДТА

#### а) Определение константы устойчивости по кривой титрования кислоты [44]

На кривой титрования ЭДТА имеются три буферные области (рис. 9). Первая буферная область соответствует реакциям диссоциации



которые протекают почти одновременно, вторая — образованию  $HY^{3-}$  и третья — иона  $Y^{4-}$ . Если в растворе имеется избыток соли Li или Na, третья буферная область несколько сдвигается в сторону более низких pH в результате комплексообразования



Константу устойчивости определяют, как было описано выше в разделе об НТА [уравнения (2.13) — (2.19)].

Третья буферная область исчезает в присутствии избытка щелочно-земельных ионов, и в этом случае имеется только вторая буферная область, которая сдвинута несколько в сторону более низких pH и характеризует диссоциацию третьего и четвертого протонов (рис. 9).

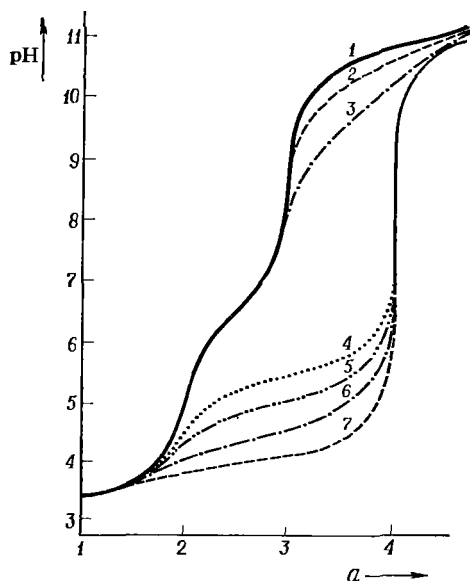
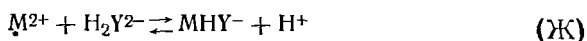


Рис. 9. Кривые титрования  $10^{-3}$  М ЭДТА 0,1 н. раствором  $(CH_3)_4NOH$  [44].

1 — ЭДТА (в отсутствие посторонних металлов). в присутствии 15 кратного избытка хлорида металла. 2 —  $Na^+$ ; 3 —  $Li^+$ , 4 —  $Ba^{2+}$ ; 5 —  $Mg^{2+}$ , 7 —  $Ca^{2+}$ , 6 — в присутствии эквивалентного количества  $CaCl_2$ ; а — число эквивалентов гидроксида на 1 моль ЭДТА

Математический анализ кривой титрования показывает, что комплекс образуется постадийно:



Из этих двух уравнений, а также из формы кривых титрования следует, что ион  $H_2Y^{2-}$  в присутствии щелочноземельных

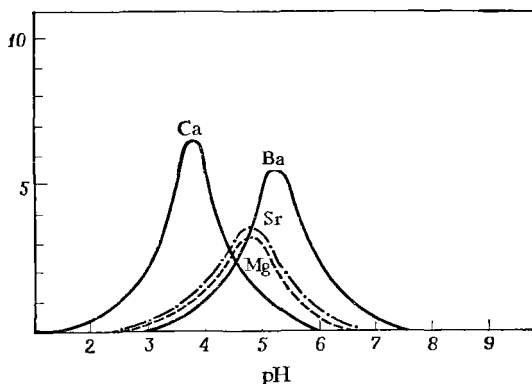


Рис. 10. Доля водородного комплекса  $MHY$  при эквивалентных концентрациях щелочноземельного металла и ЭДТА в системе в зависимости от  $pH$  [44].

металлов ведет себя как дипротонная кислота и диссоциирует с почти одновременным отщеплением обоих протонов. Следовательно, для определения первой и второй констант диссоциации  $H_2Y^{2-}$   $K'$  и  $K''$  можно использовать те же самые уравнения, что и в случае НТА [уравнения (2.7) — (2.12)]. Отношение между этими константами и константами равновесий реакций (Ж) и (З)  $K_{Ж}$  и  $K_3$  дается уравнением

$$K_{Ж} = K_{MY}/K_3 K' K'' \quad (2.52)$$

где  $K_{MY}$  определяется из уравнения

$$K_{MY} = [MY]/[M][Y] \quad (2.53)$$

а  $K_{MHY}$  [уравнение (2.3)] — из уравнения

$$K_{MHY} = [MHY]/[MY][H] = 1/K_3 \quad (2.54)$$

При расчетах в случае более прочных комплексов, например комплексов Са, необходимо иметь в виду, что вторая буферная область является непосредственным продолжением первой, так что в уравнениях, эквивалентных (2.9) и (2.10), необходимо учитывать концентрации  $H_3Y^-$  и  $H_2Y^{2-}$ .

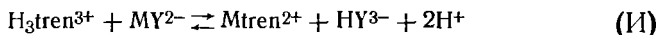
На рис. 10 приведена зависимость доли протонированного комплекса, являющегося промежуточным продуктом при образовании комплекса  $MY$ , от  $pH$ .

С тяжелыми металлами ЭДТА образует такие же комплексы, как и НТА, т. е. равновесие (Ж) сильно смещено вправо. Поэтому описанный метод нельзя применить для определения константы устойчивости комплекса  $MY$ .

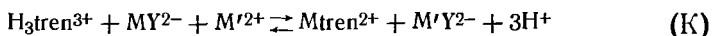
По кривым титрования этих комплексов все же можно определить константы образования протонированных комплексов ( $CrHY$ ,  $CoHYB^-$ ,  $FeHY^-$  [6, 52]). Кривые показывают также, что  $Fe^{III}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Al$  и  $Mn^{III}$  при  $pH$  5—9 образуют гидроксокомплекс типа  $MYOH$  [52]. Щелочноземельные металлы [44] и  $Mn^{II}$  образуют такие комплексы только в сильнощелочной среде.  $Fe^{3+}$  может образовывать комплексы, которые содержат до трех, а  $Fe^{2+}$  — до двух гидроксил-ионов.

*б) Определение константы устойчивости по реакции замещения с  $\beta, \beta', \beta''$ -трис-(аминоэтил)-амином [3, 53]*

Метод, уже описанный в разделе об НТА для очень прочных комплексов, в данном случае использовать нельзя, потому что комплексы ЭДТА настолько прочны, что равновесие



во время титрования не смещается вправо в достаточной степени, т. е. тетрамин не способен вытеснить ЭДТА из комплекса. Аккерманн и Шварценбах видоизменили этот метод путем добавления хлоргидрата тетрамина в количестве, эквивалентном количеству комплекса, и затем вводили избыток соли металла, образующий с *трис*-аминоэтиламином лишь очень непрочный комплекс или вовсе его не образующий; с ЭДТА образуется комплекс средней прочности между двумя указанными случаями. В результате концентрация свободных ионов металла значительно снижается и при титровании равновесие смещается



вправо. Подходящими ионами  $M'^{2+}$  оказались ионы щелочноземельных металлов, не образующих комплексов с *трис*-аминоэтиламином, а также ионы лантана.

Используя выражение

$$K_K = \frac{[Mtren][M'Y][H]^3}{[H_3tren][MY][M']} = \frac{K_{Mtren} \cdot K_{M'Y}}{K_1^t K_2^t K_3^t K_{MY}} \quad (2.55)$$

можно затем определить константу равновесия реакции (К) по кривой титрования и константе устойчивости  $K_{MY}$ .

Применяя этот метод, следует принимать во внимание, что равновесие реакции замещения (К) наступает медленно. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в четвертом разделе этой главы.

*в) Потенциометрические методы исследования равновесий между комплексами*

Используя в качестве индикатора золотой электрод, Шварценбах и Геллер [7] провели потенциометрическое титрование комплекса  $\text{Fe}^{2+}$ —ЭДТА бромом в буферных средах с различными рН. Для превращения комплекса в  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -форму они восстанавливали его перед титрованием водородом на катализаторе Pd/C. Потенциал системы не зависел от концентрации ЭДТА при рН выше 4. Из этого вытекает, что  $\text{Fe}^{3+}$ - и  $\text{Fe}^{2+}$ -ионы почти полностью связаны в комплекс, причем высшие комплексы не образуются. При рН 4—6 редокс-потенциал не зависит от рН, так как реакция



имеет стандартный редокс-потенциал, равный  $-0,117 \pm 0,002$  В. При рН выше 6 потенциал сдвигается в сторону более отрицательных значений благодаря образованию гидроксо-комплекса.

Обозначив суммарную концентрацию  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в растворе через  $c_{\text{III}}$  и суммарную концентрацию  $\text{Fe}^{\text{II}}$  через  $c_{\text{II}}$ , получаем

$$\begin{aligned} c_{\text{III}} &= [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{YOH}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}(\text{OH})_2] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}(\text{OH})_3] = \\ &= [\text{Fe}^{3+}] K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}} [\text{Y}] \left\{ 1 + K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{YOH}}^{\text{OH}} [\text{OH}] + \right. \\ &+ K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{YOH}}^{\text{OH}} K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}(\text{OH})_2}^{\text{OH}} [\text{OH}]^2 + \\ &+ \left. K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{YOH}}^{\text{OH}} K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}(\text{OH})_2}^{\text{OH}} K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}(\text{OH})_3}^{\text{OH}} [\text{OH}]^3 \right\} \end{aligned} \quad (2.56)$$

$$\begin{aligned} c_{\text{II}} &= [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}] + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{OH}] + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}(\text{OH})_2] = \\ &= [\text{Fe}^{2+}] K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}} [\text{Y}] \left\{ 1 + K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{YOH}}^{\text{OH}} [\text{OH}] + \right. \\ &+ \left. K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{YOH}}^{\text{OH}} K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}(\text{OH})_2}^{\text{OH}} [\text{OH}]^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.57)$$

После подстановки в уравнение (2.38) имеем

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{III}}}{c_{\text{II}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}}}{K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{A}{B} \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \text{где} \\ A &= 1 + K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{YOH}}^{\text{OH}} [\text{OH}] + K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{YOH}}^{\text{OH}} K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}(\text{OH})_2}^{\text{OH}} [\text{OH}]^2 + \\ &+ K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{YOH}}^{\text{OH}} K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}(\text{OH})_2}^{\text{OH}} K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{Y}(\text{OH})_3}^{\text{OH}} [\text{OH}]^3 \end{aligned}$$

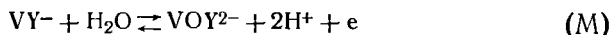
$$B = 1 + K_{\text{FeIIYOH}}^{\text{OH}} [\text{OH}] + K_{\text{FeIIYOH}}^{\text{OH}} K_{\text{FeIIY}(\text{OH})_2}^{\text{OH}} [\text{OH}]^2$$

Определив  $K_{\text{FeIIY}}^{\text{OH}}$  методом, приведенным в п. «б», можно найти  $K_{\text{FeIIIY}}$  по редокс-потенциалу.

Зависимость потенциала этой окислительно-восстановительной системы от pH можно использовать для определения констант равновесия отдельных гидроксо-комплексов.

Комплексы ЭДТА с двух- и трехвалентным ванадием были изучены аналогичным методом [51]. Константы  $K_{\text{VIIY}}$  и  $K_{\text{VIIYH}}^{\text{OH}}$  определяли полярографически по равновесиям в реакциях замещения и по кривым алкалометрического титрования, так что для определения  $K_{\text{VIIY}}$  было достаточно знать редокс-потенциал.

Труднее было исследовать равновесие в окислительно-восстановительной системе



Восстановление  $\text{VOY}^{2-}$  в  $\text{VY}^-$  и установление равновесия между электродом и окисленной или восстановленной формой протекали очень медленно. Поэтому платиновый электрод погружали в сосуд, содержащий раствор  $\text{NaVY}$  или  $\text{Na}_2\text{VOY}$ , и сосуд запаивали. В течение последующих 200 ч потенциал системы (М) флуктуировал между 0,757 и 0,841 В. Это означает, что  $\log K_{\text{MOY}} = 18,4 \pm 0,7$ , что хорошо согласуется со значениями, полученными другими методами.

Кроме того, была определена константа устойчивости комплекса  $\text{Cd}$ —ЭДТА путем измерения потенциала стационарного электрода из разбавленной амальгамы кадмия в растворе, содержавшем кадмиевый комплекс [5].

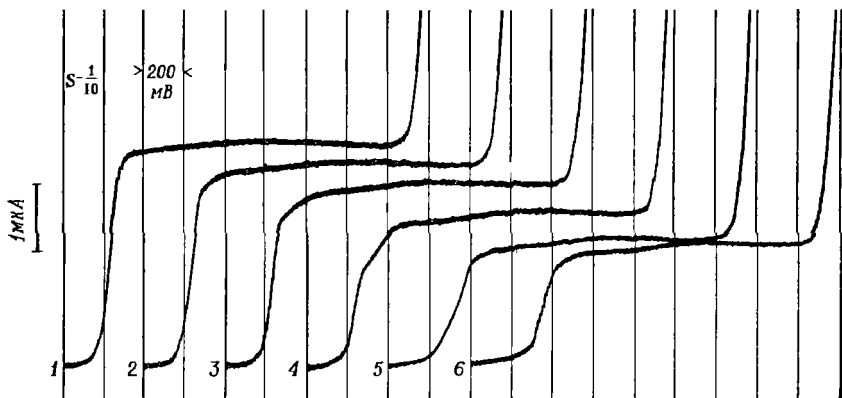
### г) Полярография комплексов ЭДТА

Удаление металлов из их комплексов с ЭДТА большей частью протекает необратимо [4]. Исключением является комплекс  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , который, как и соответствующий комплекс с НТА, диссоциирует почти обратимо [46, 54].

Осаждение таллия из очень прочного комплекса, образующегося только в щелочной среде, вероятно, тоже протекает обратимо. Полярографическая волна этого комплекса имеет очень небольшую высоту по сравнению с волной несвязанного иона таллия (рис. 11). Это обусловлено тем, что коэффициент диффузии комплекса таллия намного меньше коэффициента диффузии несвязанного иона [4].

Во всем диапазоне pH от кислых до щелочных наблюдается необратимая волна для комплекса ЭДТА с висмутом или сурьмой. Волны комплексов  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Sn}$  можно наблюдать только в кислых средах. При pH выше 4 они не восстанавливаются.

Полярографическая волна отсутствует во всем диапазоне потенциала капельного ртутного электрода в случае комплексов ЭДТА с  $Zn$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni$  и  $Mn$ . Благодаря необратимости соответствующих электродных процессов сдвиги потенциалов полуволны намного больше, чем можно было бы ожидать, исходя из величин констант устойчивости, если бы процесс был обратимым [уравнение (2.47)]. Необратимость диссоциации комплекса с отщеплением металла обусловлена устойчивостью хелатных структур. В случае, когда комплексообразователями являются



Р и с. 11. Полярограммы  $10^{-3}$  М растворов  $Ti^{+}$  в буферном растворе Бриттона—Робинсона (рН 9,89) при следующих концентрациях ЭДТА [4].

1 — без ЭДТА; 2 —  $9,2 \cdot 10^{-5}$  М; 3 —  $1,8 \cdot 10^{-4}$  М; 4 —  $3,5 \cdot 10^{-4}$  М; 5 —  $6,8 \cdot 10^{-4}$  М; 6 —  $1,3 \cdot 10^{-3}$  М.

кадмий или цинк, ЭДТА, по-видимому, присутствует в виде гексадентатного лиганда. Вместе с тем медь сохраняет координационное число 4, так что хелат, образованный ЭДТА и медью, имеет меньшее число колец и более гибкую структуру.

Полярографическое поведение комплексов ЭДТА в том случае, когда при восстановлении не происходит отщепления металла, а только изменяется его степень окисления, совершенно другое. В этом случае всегда наблюдаются полярографические волны. Полярографическое восстановление комплекса  $Fe^{3+}$  полностью обратимо при рН около 11, т. е. катодное восстановление дает волну с таким же потенциалом полуволны, как и анодная волна, при которой комплекс  $Fe^{2+}$  окисляется до комплекса  $Fe^{3+}$  [55]. При рН ниже 11 значения и зависимость от рН для потенциала этих волн полностью совпадают со значениями и зависимостью от рН для потенциала, определенного потенциометрически при тех же самых суммарных концентрациях восстановленной и окисленной форм [уравнение (2.58)]. При более высоких

pH волны удлиняются и становятся необратимыми. Комплекс  $Ti^{IV}$  восстанавливается обратимо:



Уравнение (H) справедливо только при pH 1—2, и потенциал полуволны относительно нормального каломельного электрода в этом случае равен  $-0,25$  В. В этом интервале pH потенциал

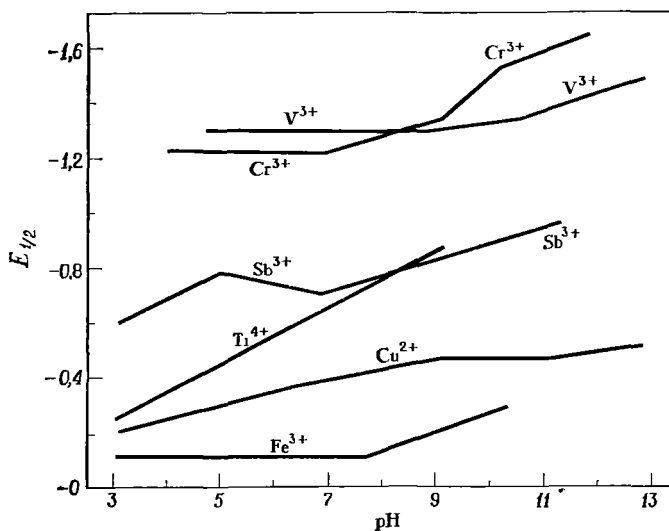


Рис. 12. Потенциалы полуволны ионов различных металлов в 0,25 М растворах ЭДТА как функция pH. Приведены потенциалы полуволны относительно насыщенного каломельного электрода [46].

полуволны также не зависит от pH. При pH выше 2,5 волна начинает сдвигаться в сторону отрицательных потенциалов, становится необратимой, а при pH 4,5 и выше уменьшается по высоте, по-видимому, в результате образования многоядерных комплексов [56, 57]. Восстановление комплекса трехвалентного ванадия в комплекс двухвалентного также обратимо. Волна необратимого восстановления комплекса  $VO^{2+}$  в комплекс  $V^{2+}$  имеет неправильную форму. По данным Пексока и Джувета [58], в данном случае имеются фактически две волны (см. также [59]). Аналогичным образом были изучены обратимые системы  $EuY^-/EuY^{2-}$  [60] и  $Nb^V - Nb^{IV}$  в виде их комплексов с ЭДТА.

Потенциалы полуволны комплексов ЭДТА с ионами различных металлов приведены в табл. 7 и на рис. 12. Для сравнения приведены значения, полученные в средах, не содержащих ЭДТА, и средах с концентрацией ЭДТА  $10^{-2}$  М.

Таблица 7

\*7 Потенциалы полуволн различных катионов в присутствии ЭДТА, измеренные относительно насыщенного каломельного электрода (по Пришибилу и Малату)

Ион	0,4 М $\text{CH}_3\text{COOH}$		0,4 М $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,4$ М $\text{CH}_3\text{COONa}$		0,1 М $\text{NH}_3 + 0,1$ М $\text{NH}_4\text{Cl}$	
	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (ЭДТА)	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (ЭДТА)	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (ЭДТА)
$\text{Pb}^{2+}$	-0,38	-0,77	-0,43	Исчезает	—	Исчезает
$\text{Cu}^{2+}$	+0,02	-0,13	-0,02	-0,32	-0,29	-0,56
$\text{Bi}^{3+}$	0,00	-0,47	-0,14	-0,63	-0,54	-0,74
$\text{Cd}^{2+}$	-0,60	-0,89	-0,61	Исчезает	-0,67	Исчезает
$\text{Ti}^{+}$	-0,46	-0,46	-0,46	-0,46	-0,48	-0,69
$\text{As}^{3+}$	-0,80	Невоспроизводимая волна	Невоспроизводимые волны		-1,71	Невоспроизводимая волна
$\text{Sb}^{3+}$	-0,19		-0,38	-0,51	—	-0,66
$\text{Sn}^{2+}$	-0,02		-0,17	-0,18	—	Исчезает
$\text{Zn}^{2+}$	-1,01	Исчезает	-0,50	—	—	—
$\text{Ni}^{2+}$	-0,96		-1,03	Исчезает	-1,14	Исчезает
$\text{Co}^{2+}$	-1,12		-1,09	—	-0,91	—
$\text{Mn}^{2+}$	—	—	-1,14	—	-1,10	—
$\text{Fe}^{3+}$	—	-0,04	-1,50	—	-1,58	—
$\text{Cr}^{3+}$	—	—	—	-0,07	—	Невоспроизводимая волна
$\text{W}^{\text{VI}}$	—	—	-0,89	-1,25	—	—
$\text{Mo}^{\text{VI}}$	—	—	-1,51	—	—	—
$\text{Ti}^{4+}$	-0,44	-0,47	-0,60	-0,63	—	—
$\text{UO}_2^{2+}$	-0,65	-0,12	—	—	—	—
	-0,97	—	—	—	—	—
	-0,15	-0,21	-0,32	-0,33	—	—
	-0,69	—	—	—	—	—
	-1,02	—	—	—	—	—



Чистая ЭДТА также дает анодную волну [61, 63]. Этот процесс заключается в окислении ртутиного электрода. Он возможен по той причине, что ионы Hg образуют с ЭДТА прочный комплекс с константой устойчивости:

$$K_{\text{HgY}} = [\text{HgY}]/[\text{Hg}][\text{Y}] = 21,80 \quad (2.59)$$

В результате образования этого комплекса концентрация  $\text{Y}^{4-}$  на поверхности электрода уменьшается. Уменьшение концентрации  $\text{Y}^{4-}$  компенсируется диффузией несвязанной ЭДТА к электроду и диссоциацией  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  и  $\text{HY}^{3-}$ .

Концентрация ионов  $\text{Hg}^{2+}$  на поверхности электрода  $[\text{Hg}]_0$  определяется формулой Нернста

$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [\text{Hg}]_0 \quad (2.60)$$

и уравнением (2.59); нижний индекс «0» использован для обозначения концентрации на поверхности электрода. Для концентрации  $\text{Y}^{4-}$  имеем формулу

$$\begin{aligned} c &= [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}] + [\text{H}_2\text{Y}] + [\text{HY}] + [\text{Y}] = \\ &= [\text{Y}] \frac{[\text{H}]^4 + K_1[\text{H}]^3 + K_1K_2[\text{H}]^2 + K_1K_2K_3[\text{H}] + K_1K_2K_3K_4}{K_1K_2K_3K_4} = [\text{Y}] A \end{aligned} \quad (2.61)$$

в которой  $c$  — суммарная концентрация несвязанной ЭДТА.

Подстановка (2.59) и (2.61) в (2.60) дает

$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln [\text{HgY}]_0 A/K_{\text{HgY}} c_0 \quad (2.62)$$

Величина полярографического тока определяется диффузией комплекса от электрода и диффузией ЭДТА к нему. По уравнению Ильковича имеем

$$i = -0,63 \times 10^{-3} \times 2Fm^{2/3}t_1^{1/6}D_{\text{HgY}}^{1/2}[\text{HgY}]_0 \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} i &= -0,63 \times 10^{-3} \times 2Fm^{2/3}t_1^{1/6}D_K(c - c_0) = \\ &= i_d + 0,63 \times 10^{-3} \times 2Fm^{2/3}t_1^{1/6}D_K^{1/2}c_0 \end{aligned} \quad (2.64)$$

где обозначения те же, что и в уравнении (2.44), а  $D_K$  — коэффициент диффузии ЭДТА. Знак минус означает, что ток отрицателен (анодный).

Подстановкой выражений (2.63) и (2.64) в (2.62) получаем

$$E = E^\circ + (RT/2F) \ln (D_K/D_{\text{HgY}})^{1/2} \frac{iA}{(i_0 - i)K_{\text{HgY}}} \quad (2.65)$$

Это уравнение дает нам форму волны и зависимость потенциала полуволны (поскольку используется член с  $A$ ) от pH. На основании этого уравнения была определена константа устойчивости комплекса  $\text{HgY}^{2-}$ . В кислой или щелочной среде

экспериментальные результаты не согласуются с теоретическими, полученными по уравнению (2.65). Причина этого заключается в том, что в сильноокислой среде образуется протонированный комплекс  $\text{HgHY}^-$ , а в сильнощелочной — гидроксокомплекс  $\text{HgYOH}^{3-}$ .

д) *Определение константы устойчивости по реакции обмена катионов в комплексе [5]*

Добавление раствора иона металла  $M'$  к забуференному раствору комплекса другого металла  $M$  с ЭДТА, не содержащему избытка последней, приведет к тому, что добавленный ион вытеснит некоторую часть связанных ионов металла  $M$  из комплекса. На полярограмме появится волна выделившихся ионов металла, а предельный ток будет функцией констант устойчивости комплексов обоих катионов. В сравнительно кислой среде в растворе будет присутствовать главным образом нормальный комплекс. Поэтому будет протекать реакция замещения



Равновесие для этой реакции определяется соотношением

$$K_O = [M] [M'Y] / [M'] [MY] = K_{M'Y} / K_{MY} \quad (2.66)$$

Кроме того, раствор содержит водородные комплексы, так что суммарная концентрация ионов, связанных в комплекс, будет равна

$$c_{MY} = [MY] + [MNY] = (1 + K_{MNY}^H [H]) [MY] \quad (2.67)$$

Следовательно, уравнение (2.66) преобразуется в

$$\frac{K'_{MY}}{K_{MY}} = \frac{[M] c_{M'Y} (1 + K_{MNY}^H [H])}{[M'] c_{MY} (1 + K_{M'NY}^H [H])} \quad (2.68)$$

Поскольку предельный ток соответствующей волны определяет концентрацию  $[M]$ , по уравнению (2.68) можно вычислить все концентрации, приняв, что ЭДТА почти полностью связана в комплексы; это предположение необходимо для соблюдения справедливости уравнения (2.68):

$$c_{MY} = c_M - [M] \quad (2.69)$$

$$c_{M'Y} = [M] \quad (2.70)$$

$$[M'] = c_{M'} - c_{M'Y} = c_{M'} - [M] \quad (2.71)$$

В выражениях (2.69)—(2.71)  $c_M$  и  $c_{M'}$  — суммарные концентрации обоих металлов.

Значения констант  $K_{MNY}$  очень малы: для двухвалентных металлов порядка  $10^3$ , а для трехвалентных —  $10^2$  или менее,

так что поправки, которые следовало бы делать на образование водородных комплексов, при проведении опытов с растворами с рН выше 4 будут всегда в пределах ошибки опыта.

Определение равновесной концентрации в реакциях обмена может быть успешным только при почти одинаковой прочности обоих комплексов. На рис. 13 стрелки между парами ионов указывают направление увеличения константы устойчивости. Цифры

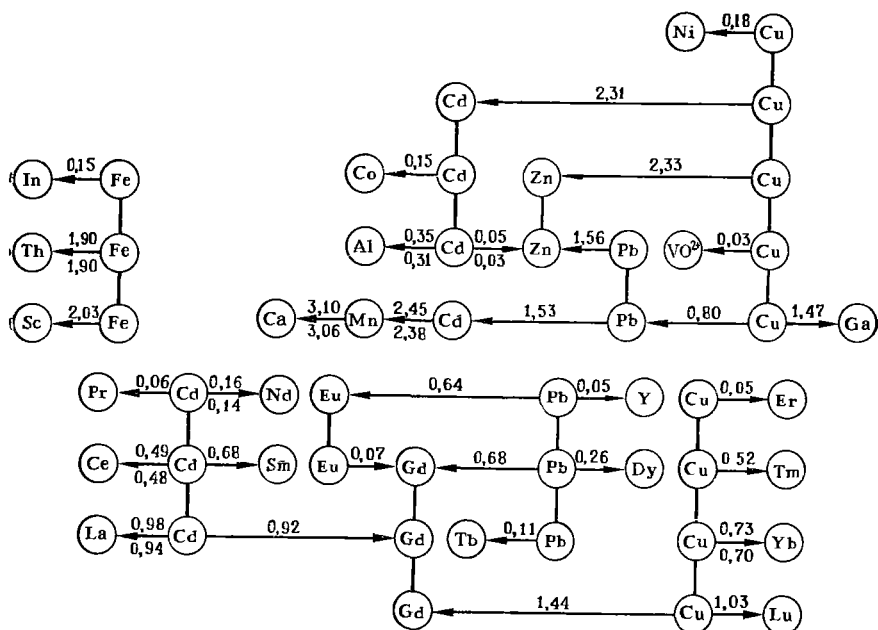


Рис. 13. Схема последовательного определения констант устойчивости по Шварценбаху, Гуту и Андереггу [5].

над стрелками обозначают разность ( $\log K_{MY} - \log K_{M'Y}$ ). Начальными являются значения констант устойчивости для комплексов кадмия и трехвалентного железа, полученные потенциометрическим методом (см. стр. 47—48).

Брил и Крумхольц [6] указали на возможность образования смешанных комплексов  $MYM'$ . Кроме того, сравнивая результаты, полученные с капельным и струйным электродами, эти авторы показали, что амплитуда волны катиона, который подвергается вытеснению и восстановлению, действительно дает его концентрацию, причем на волну не влияет реакция, приводящая к восстановлению равновесия, нарушенного выделением несвязанного иона на электроде в результате реакции обмена.

### е) Спектрофотометрия комплексов

Хьюз и Мартелл [64] провели спектрофотометрическое исследование обменных равновесий с комплексами никеля, меди, свинца, двухвалентного кобальта, цинка и кадмия (см. также [11]). По существу их метод состоит в измерении суммарного молярного коэффициента погашения медного комплекса и несвязанного иона в области 700—760 мкм, в которой никакие другие ионы или их комплексы не поглощают. По предварительно установленным молярным коэффициентам погашения иона  $\text{Cu}$  и комплекса можно определить их концентрацию, а также, применяя уравнение (2.66), отношение констант устойчивости для двух ионов. Абсолютные значения констант устойчивости были рассчитаны по константе устойчивости комплекса  $\text{Ni}$ , определенной спектрофотометрически. Описываемый метод, по-видимому, менее точен, чем полярографический метод Шварценбаха и сотрудииков.

Спектрофотометрическое определение константы устойчивости комплекса  $\text{Ni}$ —ЭДТА основано на его диссоциации в кислой среде.

Как и выше, кривые поглощения можно использовать для определения концентраций комплекса и несвязанного иона  $\text{Ni}$  (рис. 14). Полученные значения концентраций подставляют затем в соответствующее уравнение. Необходимо, однако, учитывать, какую ионную форму имеет ЭДТА при той концентрации ионов водорода, при которой проводятся измерения.

Спектрофотометрический метод особенно удобен для исследования более сложных комплексов, получающихся замещением связанной воды другими лигандами в комплексах, в которых ЭДТА ведет себя как пентадентатный лиганд, или в результате изменения числа мест, занимаемых ЭДТА в координационной сфере [12]. Комплексы такого типа имеют характерный цвет. Например, роданид-ион изменяет бледно-коричневый цвет комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  на лимонно-желтый, бледно-фиолетовый цвет комплекса  $\text{Co}^{2+}$  — на темно-фиолетовый, а этилендиамин изменяет бледно-голубой цвет  $\text{NiY}^{2-}$  на голубовато-фиолетовый, бледно-голубой цвет  $\text{CuY}^{2-}$  — на темно-синий с красным отблеском и бледно-фиолетовый цвет  $\text{CoY}^{2-}$ -иона — на коричневый. Под действием цианид-иона  $\text{NiY}^{2-}$ -ион становится темно-фиолетовым,  $\text{CuY}^{2-}$ -ион — зеленовато-голубым и  $\text{CoY}^{2-}$ -ион — пурпурно-коричневым.

Цианид-ион может полностью вытеснить ЭДТА из комплексов лишь при большом его избытке. Шварценбах и сотр. провели подробное исследование комплекса роданид—ЭДТА— $\text{Co}^{II}$  спектрофотометрическим методом. Стехиометрические соотношения при образовании комплексов с более высоким содержанием

роданид-иона могут быть установлены методом Жоба [65], который описан ниже.

Соединения А и В образуют  $AB_n$ :



причем поглощение  $AB_n$  при определенной длине волны намного сильнее, чем каждого из исходных компонентов. Константа равновесия реакции (II) равна

$$K_{II} = \frac{[AB_n]}{[A][B]^n} \quad (2.72)$$

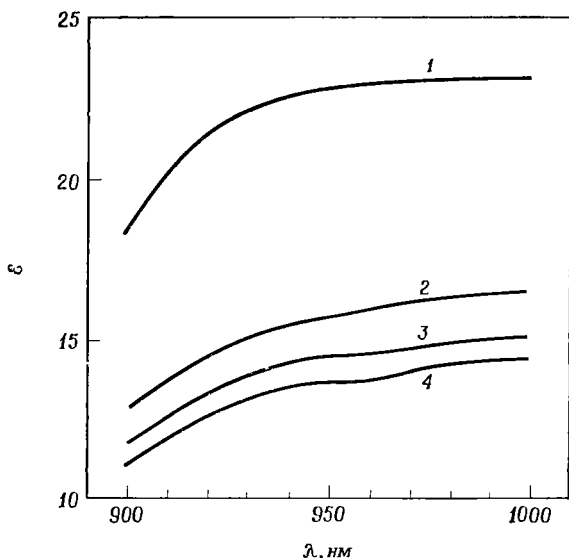


Рис. 14. Молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  комплекса  $Ni^{2+}$  — ЭДТА [64].

1 — при pH 4,5; 2 — в 0,009 М  $HClO_4$ ; 3 — в 0,018 М  $HClO_4$ ; 4 — в 0,025 М  $HClO_4$ .

Определение проводят так, чтобы сумма полных концентраций соединений  $c_A$  и  $c_B$  оставалась постоянной:

$$c_A + c_B = c \quad (2.73)$$

Тогда уравнение (2.72) принимает вид

$$K_{II} = \frac{[AB_n]}{(c_A - [AB_n])(c - c_A - n[AB_n]^n)} \quad (2.74)$$

Для максимальной концентрации вещества  $AB_n$ , т. е. для максимального поглощения, имеем условие:

$$\frac{d[AB_n]}{dc_A} = 0 \quad (2.75)$$

Из уравнений (2.74) и (2.75) для максимального поглощения получаем очень простое соотношение

$$c_A = c/(1 + n) \quad (2.76)$$

или

$$c_B/c_A = n \quad (2.77)$$

Следовательно, стехиометрическое соотношение определяют по графику молярный коэффициент поглощения — молярная доля одного компонента в растворе. Тогда значение молярной доли,

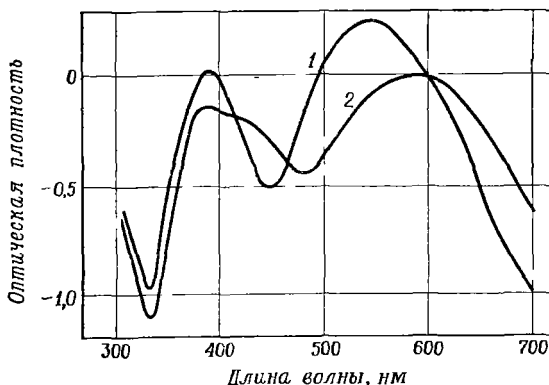


Рис. 15. Спектры поглощения [66].

1 —  $9,59 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{HCrY} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $8,91 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{Na}_2\text{CrYOH}$ .

соответствующее максимуму на кривой, дает стехиометрический коэффициент. В тех случаях, когда исходные соединения также поглощают свет, следует учитывать поглощение доли несвязанных в комплекс компонентов.

Описанный метод применялся для определения стехиометрии реакции  $\text{CoY}^{2-}$  с  $\text{SCN}^-$  в отношении 1:1. Шварценбах [12], кроме того, разработал метод вычисления соответствующих констант равновесия по кривой Жоба, получаемой нанесением на график молярного коэффициента поглощения в зависимости от концентрации или молярной доли одного компонента. Константа равна

$$K = [(\text{CoY}(\text{SCN}))^3-]/[\text{CoY}^{2-}][\text{SCN}^-] = 0,7$$

Когда комплекс  $\text{HCrY} \cdot \text{H}_2\text{O}$  титруют щелочью, его цвет остается фиолетовым, пока не будет достигнута первая точка эквивалентности, причем форма кривой не изменяется [66]. В данном случае наблюдается диссоциация протона водородного комплекса, которая не изменяет координационной сферы иона металла, определяющей поглощение. Продолжение титрования ведет к образо-

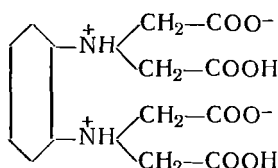
ванию гидроксо-комплекса — замещению воды в координационной сфере на гидроксил-ион и, следовательно, к изменению координационной сферы иона (рис. 15). Гидроксо-комплекс имеет голубой цвет.

*ж) Определение константы устойчивости с помощью радиоактивных индикаторов [9]*

Концентрацию несвязанных ионов металла в растворе комплекса можно определить с помощью метода радиоактивных изотопов. Если при получении комплекса была использована соль металла, меченная радиоактивным изотопом, то между немечеными и мечеными атомами существует некоторое отношение, которое будет одним и тем же как для комплекса, так и для несвязанных ионов. Отделение несвязанных ионов металла позволило бы определить их количество по активности. Решающим вопросом, разумеется, является то, как их отделить, поскольку количество таких ионов очень мало и, кроме того, химическое разделение может нарушить равновесие.

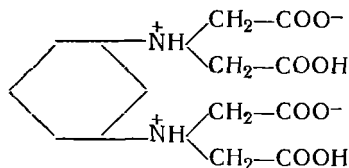
Было установлено, что этот метод можно использовать для комплекса Ni—ЭДТА, для которого характерно очень медленное протекание реакций. Выбранный метод разделения состоял в осаждении гидроокиси. Конечно, концентрация несвязанных ионов никеля в растворе комплекса и в самом деле очень мала, так что при добавлении щелочи осадка не образуется. Добавление довольно большого количества хлористого никеля с последующим осаждением гидроокиси увеличивает вероятность того, что осадок будет содержать основную часть несвязанных ионов никеля, которые находились в равновесии с комплексом перед добавлением хлористого никеля, и что активность осадка будет пропорциональна их концентрации. Другая опасность состоит в том, что может протекать реакция обмена между солью никеля и комплексом и что радиоактивность осадка может повыситься. Об этом свидетельствует то, что увеличение промежутка времени между смешением комплекса с раствором хлорида никеля и осаждением гидроокиси ведет к увеличению радиоактивности. Поэтому радиоактивность проб экстраполировали на нулевой промежуток времени между смешением и осаждением и полученную величину использовали для расчета концентрации несвязанных ионов металла. Этот метод дал для константы устойчивости значение  $K_{NiY}=10^{19}$ , которое находится в хорошем согласии с результатом Шварценбаха [62]  $10^{18}$ .

Еще более активным, чем ЭДТА, комплексоном является 1,2-диаминоциклогексан-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота (ДЦТА, I) [67].

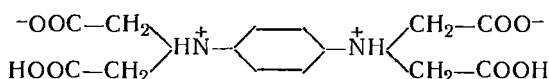


I

Фирмой «Гейги» (г. Базель) были получены также ее 1,3- и 1,4-изомеры:



II



III

Таблица 8

Константы диссоциации 1, 2-диаминоциклогексантауксусной кислоты (ДЦТА) и устойчивости ее комплексов [5, 23, 67] при 20 °С и  $\mu=0,1$  в  $\text{KNO}_3$  ( $\text{p}K_1=2,4$ ;  $\text{p}K_2=3,52$ ;  $\text{p}K_3=6,12$ ;  $\text{p}K_4=11,70$ )

Катион	Комплекс	$\log K_{MY}$	Катион	Комплекс	$\log K_{MY}$
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgY}^{2-}$	10,3	$\text{La}^{3+}$	$\text{LaY}^-$	16,26
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaY}^{2-}$	12,1	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{CeY}^-$	16,76
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaY}^{2-}$	8,0	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{PrY}^-$	17,31
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnY}^{2-}$	16,78	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{NdY}^-$	17,68
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CoY}^{2-}$	18,92	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{SmY}^-$	18,38
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnY}^{2-}$	18,67	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{EuY}^-$	18,62
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuY}^{2-}$	21,30	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{GdY}^-$	18,77
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdY}^{2-}$	19,23	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{TbY}^-$	19,50
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbY}^{2-}$	19,68	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{DyY}^-$	19,69
$\text{VO}^{2+}$	$\text{VOY}^{2-}$	19,40	$\text{Er}^{3+}$	$\text{ErY}^-$	20,68
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlY}^-$	17,63	$\text{Tm}^{3+}$	$\text{TmY}^-$	20,96
$\text{Ga}^{3+}$	$\text{GaY}^-$	22,91	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{YbY}^-$	21,12
$\text{Y}^{3+}$	$\text{YY}^-$	19,15	$\text{Lu}^{3+}$	$\text{LuY}^-$	21,51



Таблица 9

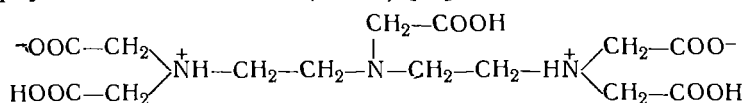
Потенциалы полуволн различных катионов в присутствии  $10^{-2}$  М ДЦТА относительно насыщенного каломельного электрода (по данным Пршибила, Роубала и Сватака [84])

Катион	0,4 М $\text{CH}_3\text{COOH}$		0,4 М $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,4$ М $\text{CH}_3\text{COONa}$		0,1 М $\text{NH}_3 + 0,1$ М $\text{NH}_4\text{Cl}$	
	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (ДЦТА)	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (ДЦТА)	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$ (ДЦТА)
$\text{Pb}^{2+}$	-0,38	-0,85	-0,43	Исчезает	—	Исчезает
$\text{Cu}^{2+}$	+0,02	-0,16	-0,02	-0,40	-0,29	-0,62
$\text{Bi}^{3+}$	0,00	-0,47	-0,14	-0,66	-0,54	-0,70
$\text{Cd}^{2+}$	-0,60	-1,04	-0,61	Исчезает	-0,67	Исчезает
$\text{Tl}^{+}$	-0,46	-0,46	-0,46	-0,46	-0,48	-0,61
$\text{As}^{3+}$	-0,80	-0,80	Невоспроизводи- мая волна	-1,13	-1,71	-1,71
$\text{Sb}^{3+}$	-0,19	-0,61		-0,85	—	-0,85
$\text{Sn}^{2+}$	-0,02	-0,14		-0,17	—	Невоспроизводи- мая волна
	-0,30	Невоспроизводи- мая волна		-0,50	Исчезает	Исчезает
$\text{Zn}^{2+}$	-1,01	Исчезает	-1,03	„	-1,14	„
$\text{Ni}^{2+}$	-0,96	„	-1,09	„	-0,91	„
$\text{Co}^{2+}$	-1,12	„	-1,14	„	-1,10	„
$\text{Mn}^{2+}$	—	—	-1,50	„	-1,58	„
$\text{Fe}^{3+}$	—	-0,11	—	-0,11	—	-0,11
$\text{Cr}^{3+}$	—	—	-0,89	-1,20	—	-1,25
			-1,51	Исчезает		
$\text{W}^{\text{VI}}$	—	—	—	—	—	—
$\text{Mo}^{\text{VI}}$	-0,44	-0,50	-0,60	-0,60	—	—
$\text{Ti}^{4+}$	-0,65	-0,12	—	—	—	—
	-0,97					
$\text{UO}_2^{2+}$	-0,15	-0,16	-0,32	-0,34	—	—
	-0,69					
	-1,02					

Являются ли эти вещества *цис*- или *транс*-производными, неизвестно. Однако, как показывают кривые титрования, они представляют собой однородные продукты. Активным комплексообразующим агентом является только соединение I, так что оно, вероятно, является *цис*-производным. Соединения I и III плохо растворимы в воде.

ДЦТА ведет себя во всех отношениях подобно ЭДТА. Поэтому мы не будем описывать методов исследования свойств ее комплексов. В целом можно сказать, что константы устойчивости комплексов ДЦТА (табл. 8) в 10—1000 раз больше констант устойчивости комплексов ЭДТА. Установление равновесия комплексов протекает сравнительно медленно. Полярографические потенциалы полуволн комплексов приведены в табл. 9.

Среднее по способности образовывать комплексы положение между ЭДТА и ДЦТА занимает *диэтилентриамин-N, N, N', N', N'-пентауксусная* (ДТПА) кислота, которую производит фирма «Элроуз кемикл компани» (США) [68]:



Константы диссоциации ДТПА и константы устойчивости ее комплексов с Ca, Mg и Mn приведены в табл. 10.

Таблица 10

Константы диссоциации  
диэтилентриаминпентауксусной кислоты ( $\text{H}_5\text{Z}$ )  
и устойчивости ее комплексов, измеренные при 20 °C  
и  $\mu=0,1$  в  $\text{KNO}_3$  ( $\text{p}K_1=2,14$ ;  $\text{p}K_2=2,38$ ;  $\text{p}K_3=4,26$ ;  
 $\text{p}K_4=8,60$ ;  $\text{p}K_5=10,53$ )

Катион	Комплекс	$\log K_{MZ}$
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaZ}^{3-}$	10,71
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgZ}^{3-}$	9,03
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnZ}^{3-}$	15,26

*бис-(2-Аминоэтиловый эфир)-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота* (БАЭТА) [23] образует комплексные соединения с магнием труднее, чем с другими щелочноземельными металлами (табл. 11):

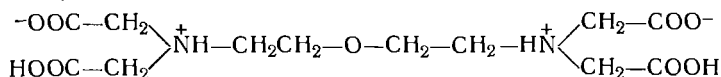


Таблица 11

Константы диссоциации  
 бис-(2-аминоэтиловый эфир)-N, N, N', N'-тетрауксусной  
 кислоты [23] и устойчивости ее комплексов при 20 °С  
 и  $\mu=0,1$  в  $\text{KNO}_3$  ( $pK_1=1,9$ ;  $pK_2=2,67$ ;  $pK_3=8,82$ ;  
 $pK_4=9,49$ )

Катион	Комплекс	$\log K_{MY}$
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgY}^{2-}$	8,3
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaY}^{2-}$	10,0
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaY}^{2-}$	8,2
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnY}^{2-}$	13,2
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuY}^{2-}$	17,8
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{ZnY}^{2-}$	15,3
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{CdY}^{2-}$	17,8

Аналогичным образом ведет себя 1, 2-бис- $\beta$ -аминоэтоксизтан-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота [23] (табл. 12):

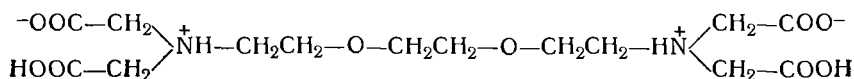


Таблица 12

Константы диссоциации 1,2-бис- $\beta$ -аминоэтоксизтан-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты [23] и устойчивости ее комплексов, измеренные при 20 °С и  $\mu=0,1$  в  $\text{KNO}_3$  ( $pK_1=2,0$ ;  $pK_2=2,68$ ;  
 $pK_3=8,85$ ;  $pK_4=9,43$ )

Катион	Комплекс	$\log K_{MY}$
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgY}^{2-}$	5,2
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaY}^{2-}$	11,0
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaY}^{2-}$	8,4

Следующие два соединения обладают избирательной способностью к образованию комплексов с трехвалентным железом [69] (табл. 13):

Таблица 13

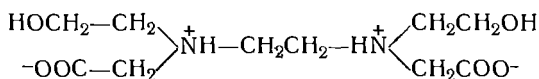
## а) N, N'-бис-β-оксиэтилэтилендиамин-N, N'-диуксусная кислота

$\text{H}_2\text{A}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HA}(\text{OH})_2^- + \text{H}^+$	$pK_1 = 4,7$
$\text{HA}(\text{OH})_2^- \rightleftharpoons \text{A}(\text{OH})_2^{2-} + \text{H}^+$	$pK_2 = 8,6$
$\text{Fe}^{3+} + \text{A}(\text{OH})_2^{2-} \rightleftharpoons \text{FeA}(\text{OH})_2^+$	$\log K = 15$
$\text{FeA}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{FeAO}(\text{OH}) + \text{H}^+$	$pK_2 = 2,2$
$\text{FeAO}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{FeAO}_2^- + \text{H}^+$	$pK_3 = 5,5$

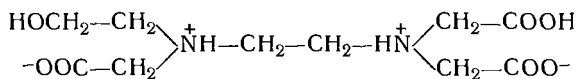
## б) N-β-оксиэтилэтилендиамин-N, N', N'-триуксусная кислота

$\text{H}_3\text{A}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}(\text{OH})^- + \text{H}^+$	$pK_1 = 2,6$
$\text{H}_2\text{A}(\text{OH})^- \rightleftharpoons \text{HA}(\text{OH})^{2-} + \text{H}^+$	$pK_2 = 5,1$
$\text{HA}(\text{OH})^{2-} \rightleftharpoons \text{A}(\text{OH})^{3-} + \text{H}^+$	$pK_3 = 8,3$
$\text{Fe}^{3+} + \text{A}(\text{OH})^{3-} \rightleftharpoons \text{FeA}(\text{OH})$	$\log K = 21$
$\text{FeA}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{FeAO}^- + \text{H}^+$	$pK_2 = 3,8$

## N, N'-бис-β-оксиэтилэтилендиамин-N, N'-диуксусная кислота



## N-β-оксиэтилэтилендиамин-N, N', N'-триуксусная кислота



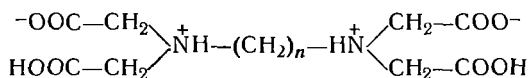
Константы диссоциации, константы устойчивости комплексов  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и константы ионизации указанных комплексов приведены в табл. 13. Гидроокись железа(III) не осаждается из растворов этих комплексов даже в сильнощелочной среде. Причиной такой особой способности к образованию комплекса является диссоциация этанольной группы в процессе комплексообразования, в связи с чем устойчивость комплекса при подщелачивании раствора увеличивается.

## ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ ОБРАЗОВАНИЯ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Как было показано, число хелатных колец и их размер определяют устойчивость комплекса. Этому условию лучше всего удовлетворяет строение ЭДТА и ДЦТА. Обе кислоты способны образовывать максимум 5 пятичленных алифатических колец. Циклогексановое кольцо, которое имеется в молекуле ДЦТА, не принимает непосредственного участия в образовании хелатов, но способствует увеличению устойчивости комплексов. Пятичленность хелатных колец и их алифатическая природа — основные причины устойчивости комплексов ЭДТА и ДЦТА.

Гексадентатность ЭДТА доказывалась выше лишь косвенно. Прямые доказательства были предложены Бушем и Бейларом [70]. Они исследовали инфракрасные спектры суспензий твердых комплексов: бромо-ЭДТА- и нитро-ЭДТА-кобальтата. В этих спектрах имеются две полосы, относящиеся к карбонильным группам. Более интенсивный пик между 1635 и 1628  $\text{см}^{-1}$ , появляющийся при изучении нитро- и бромо-комплексов, принадлежит карбонилу координированных карбоксильных групп. Менее интенсивная полоса поглощения при 1740—1743  $\text{см}^{-1}$  принадлежит карбонилу несвязанных карбоксильных групп. В отличие от указанных случаев, бариевая соль комплекса  $\text{Co—ЭДТА}$   $\text{Ba}(\text{CoY})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  имеет только одну карбонильную полосу. Это значит, что все карбоксильные группы эквивалентны, т. е. образовали координационные связи. Структура этого диамагнитного комплекса настолько устойчива, что его даже можно расщепить на оптические изомеры. Реакцией серно-кислого стрихнина с  $\text{Ba}(\text{CoY})_2$  Буш и Бейлер получили стрихниновую соль указанного анионного комплекса  $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{HCoY}$  и фракционной кристаллизацией выделили оптически активный изомер с удельным вращением  $-168^\circ$  при концентрации  $1,7 \times 10^{-4}$  М. Расщепление можно проводить также, встряхивая раствор  $\text{NaCoY}$  с оптически активной двуокисью кремния. Аналогичным образом можно расщепить  $\text{Ba}(\text{CoBrY})$  и затем превратить его в соль  $\text{CoY}^-$  реакцией с нитратом серебра. При этом оптическая активность сохраняется.

Шварценбаху и Аккерманну [71] удалось показать, какой эффект оказывает увеличение размеров хелатного кольца на устойчивость комплексов, проводя исследование гомологов ЭДТА



и изомеров ДЦТА (стр. 59, формулы I, II, III).

При  $n$  больше двух и при усиленной изолированности лигандов в кислотах II и III устойчивость комплексов  $MY^{2-}$  резко падает. Устойчивость комплексов  $MHY^{-}$ , определяемая формулой

$$K_{MHY} = [MHY]/[M][HY]$$

(по крайней мере для щелочноземельных металлов), практически не изменяется (табл. 14). При увеличении  $n$  до 4 и выше образуются комплексы  $M_2Y$ . Для этих кислот можно доказать, что даже комплекс  $MY^{2-}$  будет иметь открытое строение, т. е. что тетраметилендиаминтетрауксусная кислота (ТМДТА) — только тридентатный комплексон. Это обстоятельство было использовано для доказательства того, что хелатное кольцо с более чем шестью членами термодинамически менее устойчиво. На рис. 16 для сравнения приведены кривые титрования полиметилендиаминтетрауксусных кислот ( $n=2-5$ ) в отсутствие ионов кальция и при их 15-кратном избытке. На рис. 17 проиллюстрировано образование различных комплексов этих кислот в ходе нейтрализации.

Таблица 14

Логарифмы констант устойчивости комплексов кальция с полиметилендиаминтетрауксусными кислотами и с изомерами ДЦТА (I—III). Условные обозначения для отдельных констант:

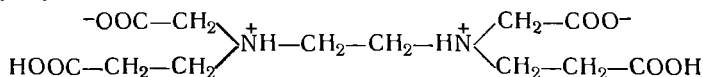
$$CaHY = \log [CaHY]/[Ca][HY]; \quad CaY = \log [CaY]/[Ca][Y];$$

$$Ca_2Y = \log [Ca_2Y]/[CaY][Ca]$$

$$\mu=0,1; 20^\circ C$$

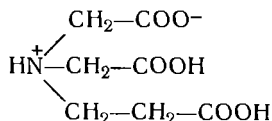
$n$	$CaHY$	$CaY$	$Ca_2Y$
2	3,51	10,59	$< 0,7$
3	3,07	7,12	$< 0,7$
4	3,45	5,05	2
5	3,50	4,60	2,5
I	—	12,50	—
II	3,12	4,77	2,3
III	3,10	4,19	2,52

Аналогичную работу по сравнению свойств провели Мартелл и сотр. [72], замещающая ацетатные группы пропионовыми. Константы устойчивости этилендиамин-N, N'-дипропионовой-N, N'-диуксусной кислоты



приблизительно в 30 раз меньше констант устойчивости комплексов ЭДТА; комплексы этилендиаминтетрапропионовой кислоты [73], значительно менее прочные, почти не отличаются от комплексов этилендиамин-N, N'-дипропионовой кислоты.

Значительное уменьшение способности к комплексообразованию в случае гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты (ГМДТА) по сравнению с ЭДТА становится очевидным также при сопоставлении потенциалов полуволн соответствующих комплексов [74]. Хотя НТА обладает наибольшей способностью к комплексообразованию в своем ряду,  $\beta$ -аланин-N, N-диуксусная кислота [19]



в этом отношении не проявляет резких отличий. Вместе с тем способность к комплексообразованию уменьшается в случае N-карбоксиметил-N,N-дипропионовой и особенно в случае нитри-

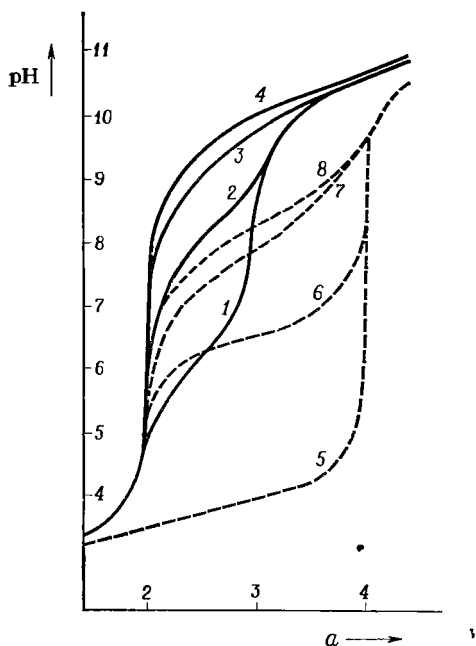


Рис. 16. 1—4 — кривые нейтрализации полиметилендиаминтетрауксусных кислот ( $n=2-5$ ) без добавления щелочноземельных металлов; 5—8 — те же кривые, но в присутствии 15-кратного избытка  $\text{Ca}^{2+}$  [71].

ность к комплексообразованию уменьшается в случае N-карбоксиметил-N,N-дипропионовой и особенно в случае нитри-

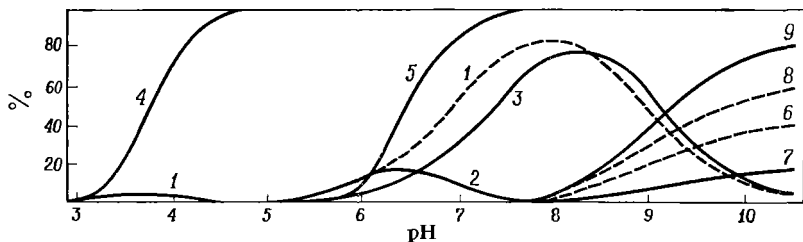


Рис. 17. Образование различных комплексов в ходе нейтрализации полиметилендиаминтетрауксусных кислот в присутствии 15-кратного избытка ионов  $\text{Ca}^{2+}$  [71].

Доля комплекса от кислоты (в %): 1—3 — ионный комплекс  $\text{CaHY}^-$  при  $n=2-5$ ; 4—7 — комплекс  $\text{CaY}^{2-}$  при  $n=2-5$ ; 8, 9 — ионный комплекс  $\text{Ca}_2\text{Y}$  при  $n=4-5$ .

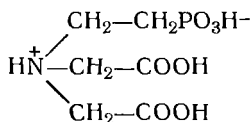
лотрипропионовой кислот [75]. Замечательным фактом является то, что первые три кислоты образуют с ионом меди комплексы одинаковой устойчивости. Это объясняется планарной структурой указанных комплексов, которую по стерическим причинам не могут образовать ацетатные группы НТА, в результате чего хелатная структура оказывается менее устойчивой, несмотря на то, что она пятичленна.

Бьеррум [76] показал, что между диссоциацией иона водорода и образованием комплекса существует общая зависимость. Следует ожидать, что и для комплексонов будет соблюдаться аналогичное соотношение между константой диссоциации последнего протона (протона при атоме азота) и константой устойчивости. Как показали Шварценбах и сотр. [19], для некоторых иминодиуксусных кислот, замещенных кислотными группами, которые образуют два пятичленных и одно шестичленное кольцо, количественная зависимость

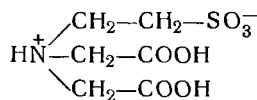
$$\log K_{MZ} = apK_3 + v \quad (2.78)$$

где  $Z$  — анион комплексообразующего агента, справедлива только для комплексов со сходной структурой.

На рис. 18 [19] показана зависимость логарифмов констант устойчивости комплексов Ba, Sr, Mg и Zn с  $\beta$ -аланин- $N,N$ -диуксусной кислотой,  $N,N$ -бис-карбоксиметил- $\beta$ -аминоэтилфосфоновой кислотой



и  $N,N$ -бис-карбоксиметил- $\beta$ -аминоэтилсульфокислотой



от значений  $pK_3$ . Как следует из рис. 18, зависимость между  $\log K_{MZ}$  и  $pK_3$  линейна. Отталкиваясь от этой работы, Шварцен-

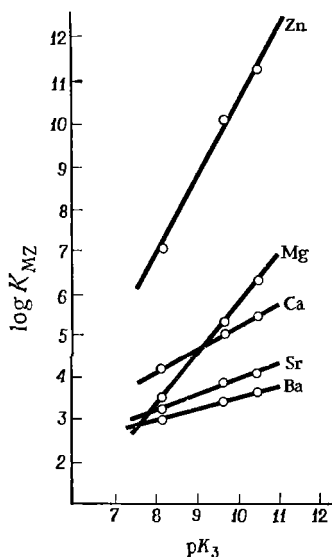
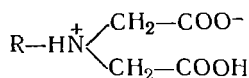


Рис. 18. [19].



бах и сотр. [22] исследовали ряд замещенных иминодиуксусных кислот



Результаты определения различных констант устойчивости приведены в табл. 15, в которой ради краткости введены следующие обозначения:

$\log [\text{HZ}]/[\text{H}] [\text{Z}] - \text{HZ}$	$\log [\text{H}_2\text{Z}]/[\text{H}] [\text{HZ}] - \text{H}_2\text{Z}$
$\log [\text{H}_3\text{Z}]/[\text{H}] [\text{H}_2\text{Z}] - \text{H}_3\text{Z}$	$\log [\text{MZ}]/[\text{M}] [\text{Z}] - \text{MZ}$
$\log [\text{MZ}_2]/[\text{MZ}] [\text{Z}] - \text{MZ}_2$	$\log [\text{MHZ}]/[\text{M}] [\text{HZ}] - \text{MHZ}$
$\log [\text{MHZ}_2]/[\text{MZ}] [\text{HZ}] - \text{MHZ}_2$	$\log [\text{MZ}(\text{OH})_2] [\text{H}]/[\text{MZOH}] - \text{MZ}(\text{OH})_2$
$\log [\text{MZOH}] [\text{H}]/[\text{MZ}] - \text{MZOH}$	$\log [\text{MZ}_2\text{OH}] [\text{H}]/[\text{MZ}_2] - \text{MZ}_2\text{OH}$

где Z — анион полностью депротонированного комплексообразующего агента. В соединениях I, II, III, IV, V, VII, VIII, X, XI, XII, XIII число диссоциировавших атомов водорода равно 2, в соединениях VI и IX — 3. Отдельные комплексообразующие агенты содержат следующие заместители (R):

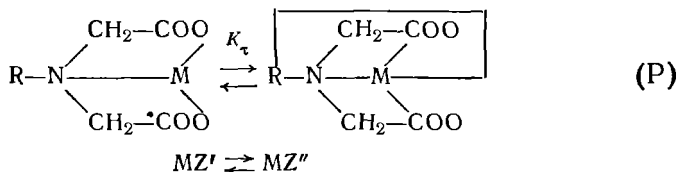
I: $\text{CH}_3-$	IX: $\text{HOOC}-\text{CH}_2-$
II: $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	X: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$
III: $\text{C}_6\text{H}_5-$	XI: $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$
IV: $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	XII: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
V: $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	XIII: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ $\parallel$ $\text{O}$
VI: $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	
VII: $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	
VIII: $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	

Соединение IV представляет собой β-оксиэтилиминодиуксусную кислоту, а соединение IX — HTA.

Сравнение величин констант устойчивости MZ и MZ<sub>2</sub> для металлов с координационным числом 6 позволяет заключить, является ли комплексообразующий агент три- или тетрадентатным. В первом случае в координационной сфере не заняты три места, по которым может присоединиться еще одна молекула. Следовательно, разность  $\log_{\text{MZ}} - \log_{\text{MZ}_2}$  будет малой. Однако, если комплексообразующий агент — тетрадентатный, то одно из хелатных колец должно разрушиться, чтобы другое могло

войти в состав координационной сферы, и поэтому разность логарифмов соответствующих констант устойчивости будет большей. Типичными тридентатными агентами являются соединения I, II, XI, XII и XIII.

Дополнительные выводы можно сделать при сравнении константы устойчивости  $MZ$  с константой последней стадии диссоциации — диссоциации бетаинового водорода. Можно считать, что константа устойчивости комплекса тетрадентатного лиганда фактически относится к двойному равновесию: равновесию, связанному с образованием комплекса, в котором участвуют только два ацетатных радикала и атом азота, и таутомерному равновесию:



В таком случае константа равновесия

$$K_{MZ} = [MZ]/[M][Z] = ([MZ'] + [MZ''])/[M][Z] = K_{MZ'}(1 + K_\tau) \quad (2.79)$$

где

$$K_{MZ'} = [MZ']/[M][Z], \quad K_\tau = [MZ'']/[MZ']$$

Авторы строили график зависимости полученных значений  $\log K_{MZ}$  для одного и того же иона металла и различных лигандов от отрицательного логарифма константы диссоциации последней стадии и проводили прямую через точки для соединений I, II и III, о которых достоверно известно, что они тридентатны. Положение точек, занимаемых на графике другими лигандами, относительно указанной линии показывает способность заместителя  $R$  вступать в реакцию комплексообразования. Если указанный заместитель не участвует в образовании комплекса, соответствующая ему точка расположится на линии корреляции [если только соблюдается уравнение (2.78)]. Расстояние от линии корреляции, измеренное по ординате, дает значение  $\log(1 + K_\tau)$  и характеризует способность заместителя вступать в реакции комплексообразования с данным металлом. На рис. 19 [22] приведен такой график для  $Mg^{2+}$ , а в табл. 16 — расстояния от линии корреляции, измеренные по ординате для различных металлов и лигандов, и непосредственно координированные группы. В некоторых случаях это расстояние велико, как, например, у соединений X, XI и VIII'. Координация в таком случае невозможна, и это указывает на то, что уравнение (2.78) в данном случае не выполняется.

Таблица 15

Логарифмы констант равновесия комплексов замещенных иминодиуксусных кислот при 20 °С и ионной силе  $\mu=0,1$ .  
Обозначения см. стр. 68

Ион	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
H <sup>+</sup> HZ	9,65	10,24	4,96	8,73	8,96	10,79	8,91	11,05	9,73	6,60	4,34	5,45	8,57
(KCl) H <sub>2</sub> Z	2,12	2,4	2,40	2,2	2,2	8,17	2,1	5,58	2,49	2,3	3,06	2,32	2,2
H <sub>3</sub> Z	—	—	—	—	—	2,14	—	—	1,89	—	—	—	—
Mg <sup>2+</sup> MZ	3,44	3,60	1,15	3,44	3,31	4,32	3,02	4,53	5,41	2,47	1,86	1,42	2,68
(KCl) MHZ						2,50							
Ca <sup>2+</sup> MZ	3,75	3,68	~1,5	4,63	4,53	4,88	3,34	4,63	6,41	3,96	2,75	1,88	2,99
(KCl) MHZ						2,77							
Sr <sup>2+</sup> MZ	2,85	2,70		3,77	3,84	3,62	2,71	3,55	4,98	3,03	2,15	1,22	2,14
(KCl) MHZ						2,21							
Ba <sup>2+</sup> MZ	2,59	2,41		3,42	3,56	3,55	2,62	3,19	4,82	2,88	1,98	1,34	2,00
(KCl) MHZ						2,16							
Mn <sup>2+</sup> MZ	5,40	5,55	1,58	5,55	5,53	9,32	5,10	7,71	7,44	4,93	3,50	2,87	4,60
(KCl) MHZ						4,69							
MZ <sub>2</sub>	4,16	4,45		3,76	4,09		3,60	3,70		2,30	2,00		2,96
Fe <sup>2+</sup> MZ	6,65		2,01	6,78	6,81	11,72	7,12	9,81	8,83				
(KCl) MHZ						5,87		3,84					
MZ <sub>2</sub>	5,37			3,22	3,92		3,60	3,86					
Co <sup>2+</sup> MZ	7,62	7,78	2,90	7,90	7,96	14,67	8,51	11,78	10,38	6,91	5,38	5,51	6,71
(KCl) MHZ						7,42		4,95					
MZ <sub>2</sub>	6,29	6,29		4,19	4,94		4,36	4,13		3,30	4,58	4,98	5,44

	MZOH				-9,81									
	Ni <sup>2+</sup> MZ	8,73	8,70	3,53	9,28	9,39	13,75	10,00	13,73	11,53	8,02	~6,20	~6	7,94
(KCl)	MHZ						7,93		5,80					
	MZ <sub>2</sub>	7,22	7,41		4,97	5,46	4,15	5,00	5,91		3,88	4,97	~5,5	6,38
	MZOH				-10,83									
	Cu <sup>2+</sup> MZ	11,09	11,49	6,57	11,86	12,34		12,63	15,90	12,96	9,68	7,45	7,73	10,50
(KCl)	MZ <sub>2</sub>	6,83	6,52		4,01	4,25		4,08			3,26	4,46	5,62	5,37
	MZOH	-8,89			-8,63	-9,07		-9,00	-9,27					
	MZ(OH) <sub>2</sub>					-10,14								
	Zn <sup>2+</sup> MZ	7,66	7,92	3,22	8,33	8,43	15,92	8,28	11,93	10,67	7,30	5,80	5,34	6,86
(KCl)	MZ <sub>2</sub>	6,43	6,23		3,69	4,42		4,50			2,24	3,71	4,51	5,23
	MZOH				-9,44	-9,65		-9,68	-10,13					
	MZ(OH) <sub>2</sub>				-10,85									
	MZ <sub>2</sub> OH					-10,75								
	Cd <sup>2+</sup> MZ	6,77	7,12	2,16	7,52	7,53	16,72	7,89	10,58	9,83	7,08	4,48	4,62	5,86
(KNO <sub>3</sub> )	MHZ						7,42							
	MZ <sub>2</sub>	5,75	6,02		5,24	5,65	5,35	5,38	6,01		3,60	4,0	3,95	4,94
	Pb <sup>2+</sup> MZ	8,02	8,16	3,49	9,41	9,49	17,03	9,12	12,22	11,39	8,40		5,40	7,25
(KNO <sub>3</sub> )	MZ <sub>2</sub>	4,10	4,37			3,75		3,36	2,90		2,24			3,27
	MZOH	-9,03			-8,25	-10,11		-10,44						
	MZ <sub>2</sub> OH					-10,72								
	Hg <sup>2+</sup> MZ	5,47	5,91		5,48	5,48	16,16	8,01	9,75		3,82	2,4	2,77	4,5
(KCl)	MHZ <sub>2</sub>						5,05							
	MZ <sub>2</sub>	3,68	4,8		3,35	4,09	6,17	5,82	6,05		2,65	~2	~2,2	~3,5
	MZOH	-9,18			-9,56	-9,62		-9,82	-10,15					
	MZ(OH) <sub>2</sub>				-10,51	-10,75								
	MZ <sub>2</sub> OH					-10,35								

## Расстояния от линии корреляции

Координированная группа	Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
IV HO—	0,5	1,4	1,0	1,2	1,4	1,6	1,6	1,6	1,7	2,3
V CH <sub>3</sub> O—	0,3	1,3	0,8	1,0	1,3	1,6	1,9	1,6	1,5	2,3
VI HS—	—0,3	—0,3	0	0,1	0,7	0,1			1,4	
VI' —S—	0,4	0,7	3,1	4,3	6,2	4,0		7,4	8,9	8,0
VII CH <sub>3</sub> S—	0,0	0,1	0,4	1,4	1,8	2,2	2,3	1,4	1,9	2,0
VIII NH <sub>2</sub> —	0,6	0,5	1,5	2,4	3,3	4,0	3,8	3,3	2,8	3,4
VIII' +NH <sub>3</sub> —				0,9	1,2	1,1				
IX —OOC—	2,0	2,8	2,1	2,5	2,9	2,9	1,8	3,0	3,0	3,5
X NH <sub>2</sub> —CO—	0,5	1,7	2,0		2,5	2,7	1,5	2,6	3,3	3,4
XI N≡C—	0,9	1,5	2,3		3,1	3,3	1,5	3,2	2,9	
XII (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	0,1	0,2	1,0		2,2	1,9	0,7	1,7	2,0	1,5
XIII C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO—NH	0	0	0,1		0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4

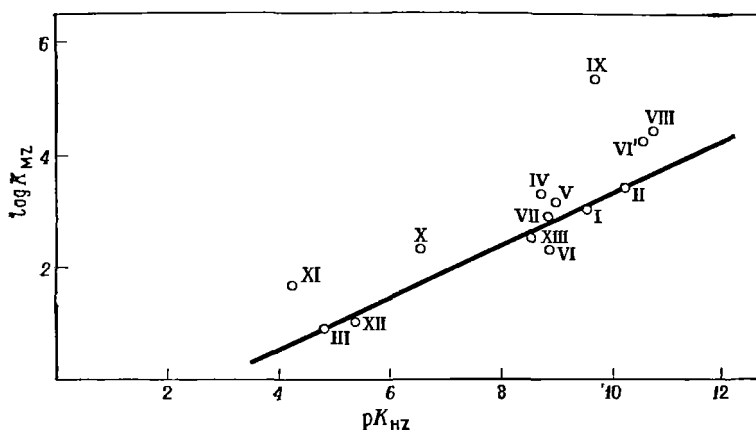
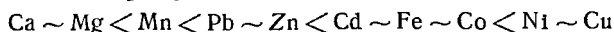


Рис. 19. [22].

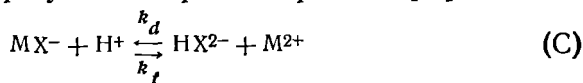
Наклон линии корреляции представляет меру участия иминного азота в комплексообразовании с отдельными металлами; оно усиливается в ряду



## КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ

Исследования кинетики были направлены не только на реакции образования или разложения комплексов, но и на реакции замещения, в которых происходит обмен центральными ионами металла или лигандом.

Мы уже указывали (стр. 34), что при полярографическом восстановлении некоторых комплексов НТА возникают две волны. Первая из волн, соответствующая восстановлению несвязанных ионов металла, больше, чем можно было бы ожидать исходя из диффузионного тока указанных ионов, когда равновесие между несвязанными и связанными в комплекс ионами и комплексообразующим агентом устанавливается медленно. Это обусловлено нарушением равновесия при восстановлении свободных ионов металла на электроде. Впоследствии равновесие восстанавливается в результате обратимой реакции [77]



где  $k_d$  — константа скорости разложения;  $k_f$  — константа скорости комплексообразования.

Эти две константы связаны соотношением

$$k_f/k_d = K_{MX} \cdot K_3 \quad (2.80)$$

Константу скорости можно рассчитать по предельному току волны по формуле, взятой из работ [77, 78]:

$$i_1 (i_d - i_1) = \frac{0.87 [H] k_f^{1/2} t_1^{1/2}}{K_{MX} \cdot K_3 c_X^{1/2}} \quad (2.81)$$

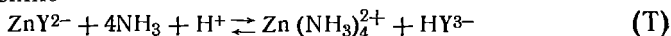
где использованы те же самые обозначения, что и в уравнении (2.51), а  $t_1$  — время падения капли. Уравнение выполняется только в том случае, когда концентрация кислоты достаточно высока:

$$c_X > 20 (i_1/i_d) c_M \quad (2.82)$$

Этот метод применялся для изучения констант скорости образования комплексов НТА с ионами кадмия:

$$K_T = 2.5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}, \quad k_f = 3.5 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$$

Комплексы ЭДТА не дают кинетических токов, но они возникают в случае комплексов НТА [4]. Исключением является комплекс цинка в аммиачном растворе. Когда в растворе присутствует только аммиак и концентрация ионов аммония сравнительно невелика, полярографической волны цинка не возникает. В растворе 1 М по аммиаку и 1 М по  $\text{NH}_4\text{Cl}$  появляется полярографическая волна, которая, однако, меньше волны иона цинка в таком же растворе в отсутствие ЭДТА. Эта волна, соответствующая восстановлению цинк-амминного комплекса, имеет более отрицательный потенциал полуволны по сравнению с цинком в чисто аммиачном растворе. Как и в предыдущем случае, эта волна имеет значительно большую высоту в сравнении с волной, которая могла бы соответствовать равновесной концентрации аммиачного комплекса в растворе, содержащем ЭДТА, поскольку в результате осаждения цинка из аммиачного комплекса равновесие смещается и комплекс ЭДТА диссоциирует по уравнению



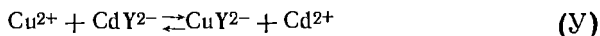
В этом и заключается причина увеличения высоты волны [79].

В описанных выше случаях константы скорости образования и разложения комплекса различны, но они столь велики, что комплекс образуется практически сразу при сливании раствора, содержащего ион металла, с раствором комплексона. Образование комплексов НТА и ЭДТА с хромом протекает медленно [66]. Создается впечатление быстрого образования бледно-зеленого комплекса, но он не является хелатом; лишь после его образования очень медленно происходит циклизация с возникновением хелата. В случае ДЦТА образование комплекса протекает столь

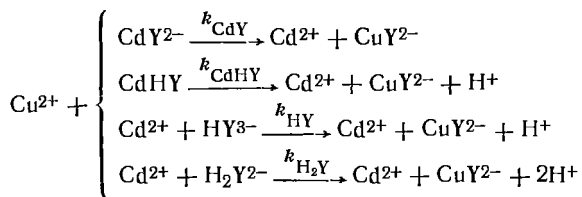
медленно, что при титровании приходится принимать специальные меры [5].

Реакции замещения *трис*-аминоэтиламина и ЭДТА протекают медленно [52]. Например, в случае комплекса кадмия в присутствии кальция для установления равновесия требуется 3—5 мин, комплекса цинка в присутствии кальция — 45 мин и комплекса никеля в присутствии кальция 4—5 сут.

Шварценбах и Аккерманн [80] изучали реакцию вытеснения кадмия из его комплекса с ЭДТА ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Они смешивали более концентрированный раствор комплекса Cd с раствором соли Cu более низкой концентрации и регистрировали зависимость изменения концентрации ионов меди от времени по полярографическому диффузионному току. Была изучена зависимость констант скоростей от концентраций компонентов смеси и ее pH. В результате было установлено, что реакция



представляющая основной процесс, протекает как реакция второго порядка. Схема реакции может быть записана в следующем виде:



Константы скоростей ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) отдельных реакций равны:

$$k_{\text{CdY}} = 5,6 \times 10^2$$

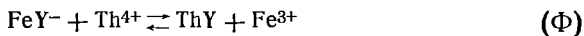
$$k_{\text{CdHY}} = 1,4$$

$$k_{\text{HY}} = 8,4 \times 10^7$$

$$k_{\text{H}_2\text{Y}} = 3,6 \times 10^5$$

Аналогичным методом Брил и сотр. [81] изучили реакцию замещения между ионами  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в их комплексах с ЭДТА.

Равновесие



устанавливается очень медленно [5]. На рис. 20 [5] приведен ход этой реакции в зависимости от времени (исходным веществом для верхней кривой является комплекс трехвалентного железа, а для нижней — комплекс тория).

В случае ДЦТА реакции замещения протекают в 10—100 раз медленнее, чем в случае ЭДТА; для вытеснения  $\text{Ni}^{2+}$  требуется



слишком много времени, чтобы можно было наблюдать равновесие [5].

Для изучения реакций обмена с участием трехвалентного железа в кислой среде Джонс и Лонг [82] использовали радиоактивные изотопы  $^{55}\text{Fe}$  и  $^{59}\text{Fe}$ . Они смешивали раствор немеченого комплекса железа с раствором соли железа(III), меченого изотопом, и через определенное время осаждали незакомп-

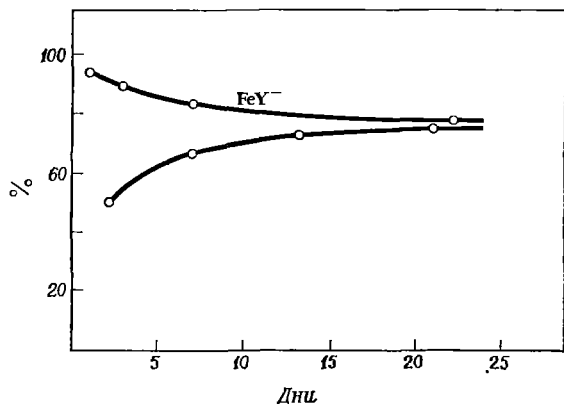
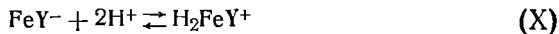
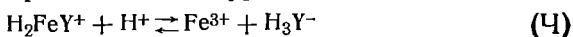


Рис. 20 [5].

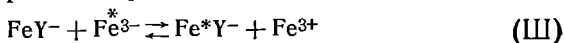
лексованные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  аммиаком или каким-либо другим подходящим реактивом (во всех случаях получались одинаковые результаты), после чего определяли активность. Этим методом было установлено, что в сильноокислом растворе равновесие устанавливается быстро



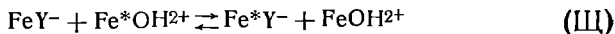
и что комплекс быстро разлагается по уравнению



В слабокислой среде протекает реакция обмена



и одновременно



(радиоактивный изотоп помечен звездочкой).

Константа скорости основной реакции равна

$$k_1 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Как можно видеть из примеров, для хелатированных комплексов характерны в целом медленные реакции. Реакции комплексов с участием в образовании связей внутренних орбиталей, например  $\text{CrY}^-$  и  $\text{CoY}^-$ , протекают особенно медленно в сравне-

нии с реакциями внешнеорбитального  $\text{FeY}^-$ , хотя их константы устойчивости почти одинаковы [80]\*.

Тем не менее образование и разложение комплексов с несколькими хелатными кольцами — само по себе кинетический фактор для комплексов обоих типов, эквивалентный электронному эффекту.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwarzenbach G., Hauptvortrag, Wintersammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft, Bern, Feb. 1945; Schweiz. Chemiker-Zeitung, **9** (1945).
2. Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R., Helv. chim. acta, **28**, 828 (1945).
3. Ackermann H., Schwarzenbach G., Helv. chim. acta, **32**, 1543 (1949).
4. Koryta J., Kössler I., Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 241 (1950).
5. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., Helv. chim. acta, **37**, 937 (1954).
6. Bril K., Krumholz P., J. Phys. Chem., **57**, 874 (1954).
7. Schwarzenbach G., Heller J., Helv. chim. acta, **34**, 576 (1951).
8. Kolthoff I. M., Auerbach C., J. Am. Chem. Soc., **74**, 1452 (1952).
9. Cook C. M., Long F. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 4119 (1951).
10. Martell A. E., J. Chem. Educ., **29**, 270 (1952).
11. Plumb R. C., Martell A. E., Bersworth F. C., J. Am. Chem. Soc., **54**, 1208 (1950).
12. Schwarzenbach G., Helv. chim. acta, **32**, 839 (1949).
13. Heintz W., Liebigs Ann. Chem., **122**, 256 (1862).
14. Lüdecke W., Liebigs Ann. Chem., **147**, 272 (1868).
15. Eschweiler H., Liebigs Ann. Chem., **278**, 233 (1893).
16. Англ. пат. 496781.
17. Michaelis L., Schubert P., J. Biol. Chem., **106**, 331 (1934).
18. Пат. США 2239617.
19. Schwarzenbach G., Ackermann H., Ruckstuhl P., Helv. chim. acta, **32**, 1175 (1949).
20. Schwarzenbach G., Freitag E., Helv. chim. acta, **34**, 1492 (1951).
21. Schwarzenbach G., Heller J., Helv. chim. acta, **34**, 1889 (1951).
22. Schwarzenbach G., Anderegg G., Schneider W., Senn H., Helv. chim. acta, **38**, 1147 (1955).
23. Schwarzenbach G., Die komplexometrische Titration, F. Enke, Stuttgart, 1955.
24. Schwarzenbach G., Willi A., Bach R. O., Helv. chim. acta, **30**, 1303 (1947).
25. Pfeiffer P., Offermann W., Ber., **75**, 1 (1942).
26. Dubsky J. V., Spritzmann M., J. prakt. Chem., **2**, 96, 112 (1917).
27. Brintzinger H., Hesse G., Z. anorg. Chem., **249**, 299 (1942).
28. Kieseritzky R., Z. physik. Chem., **28**, 390 (1899).
29. Пат. США 1536711, нем. пат. 423030.
30. Австр. пат. 101685.
31. Klemm W., Raddatz K. H., Z. anorg. Chem., **250**, 204 (1942).
32. Schwarzenbach G., Biedermann W., Helv. chim. acta, **31**, 331 (1948).
33. Heyrovský J., Ilkovič D., Coll. Czech. Chem. Comm., **7**, 198 (1935).
34. Stachelberg M. von, Freyhold H. von, Z. Elektrochem., **46**, 120 (1940).
35. Lingane J., Chem. Rev., **29**, 1 (1941).
36. Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R., Helv. chim. acta, **29**, 364 (1946).

\* Клемм [83] определил магнитный момент этих комплексов в твердом состоянии. Он установил, что  $\text{HCrY}$  имеет  $\mu=3,84$  магнетона Бора,  $\text{HFeY}—\mu=6,03$  магнетона Бора, а  $\text{NaCoY}$  был диамагнитным.

37. Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R., *Helv. chim. acta*, **28**, 1133 (1945).
38. Chaberek S., Courtney R. C., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5057 (1952).
39. Chaberek S., Courtney R. C., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2185 (1953).
40. Toren P. E., Kolthoff I. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2061 (1955).
41. Англ. пат. 496781.
42. Пат. США 2407645.
43. Пат. США 2103505.
44. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. chim. acta*, **30**, 1799 (1947).
45. Chapman D., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1766.
46. Pecsok R. L., *J. Chem. Educ.*, **29**, 597 (1952).
47. Brintzinger H., Hesse G., *Z. anorg. Chem.*, **249**, 113 (1942).
48. Brintzinger H., Thiele H., Müller U., *Z. anorg. chem.*, **251**, 285 (1943).
49. Brintzinger H., Menkelt S., *Z. anorg. Chem.*, **256**, 65 (1948).
50. Schwarzenbach G., *Helv. chim. acta*, **32**, 839 (1949).
51. Schwarzenbach G., Sandera J., *Helv. chim. acta*, **31**, 459 (1948).
52. Schwarzenbach G., Biedermann W., *Helv. chim. acta*, **31**, 459 (1948).
53. Schwarzenbach G., Freitag E., *Helv. chim. acta*, **34**, 1503 (1951).
54. Brill K., Krumholz P., *J. Phys. Chem.*, **58**, 839 (1954).
55. Kolthoff I. M., Auerbach C., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1452 (1952).
56. Blumer M., Kolthoff I. M., *Experientia*, **8**, 138 (1952).
57. Pecsok R. L., Maverick E. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 358 (1954).
58. Pecsok R. L., Juvet R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1202 (1953).
59. Micka K., Tockstein A., *Chem. listy*, **48**, 648 (1954).
60. Eckardt D., Holleck L., *Z. Elektrochem.*, **59**, 202 (1955).
61. Matyska B., Kössler I., *Chem. listy*, **45**, 254 (1951); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **16**, 221 (1951).
62. Goffart J., Michel G., Duyckhaerts G., *Anal. chim. Acta*, **9**, 184 (1953).
63. Matyska B., Doležal J., Roubalová D., *Chem. listy*, **49**, 1012 (1955); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **21**, 107 (1956).
64. Hughes V. L., Martell A. E., *J. Phys. Chem.*, **57**, 694 (1953).
65. Job P., *Ann. chim.* (10), **9**, 113 (1928); (11), **6**, 97 (1935).
66. Hamm R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5670 (1953).
67. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. chim. acta*, **32**, 1682 (1949).
68. Ryskiewich D. P., Kroll H., Alrose Chemical Co., *Res. Report № 31* (1954).
69. Chaberek S., Bersworth F. C., *Science*, **118**, 28 (1953).
70. Bush D. H., Bailar J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4574 (1953).
71. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. chim. acta*, **31**, 1029 (1948).
72. Chaberek S., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6228 (1952).
73. Courtney R. C., Chaberek S., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4814 (1953).
74. Ластовский Р. П., Вайнштейн Ю. С., *ЖАХ*, **10**, 128 (1955).
75. Chaberek S., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2888 (1953).
76. Bjerrum J., *Chem. Rev.*, **50**, 381 (1950).
77. Koryta J., *Proc. Ist Internat. Polarogr. Conf.*, Part 1, 798 (1951). Part 3, 672 (1952) (*Sbornik I. mezinar. polarogr. sjezd*).
78. Koutecký J., *Chem. listy*, **47**, 323 (1953); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 597 (1953).
79. Březina M., *Dissertation*, Prague, 1955.
80. Ackermann H., Schwarzenbach G., *Helv. chim. acta*, **35**, 485 (1952).
81. Brill K., Brill S., Krumholz P., *J. Phys. Chem.*, **59**, 597 (1955).
82. Jones S. S., Long F. A., *J. Phys. Chem.*, **56**, 25 (1952).
83. Klemm W., *Z. anorg. Chem.*, **252**, 229 (1944).
84. Přibil R., Roubal Z., Svátek E., *Chem. listy*, **46**, 396 (1952), *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 43 (1953).

# АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

## ВВЕДЕНИЕ

За сравнительно короткий период комплексоны заняли исключительное место среди комплексообразующих соединений, применяемых в аналитической химии. До этого времени комплексообразующие вещества применялись главным образом для маскирования или разделений в качественном или количественном анализе и лишь в нескольких случаях в качестве титрантов. Комплексоны, которые образуют очень устойчивые комплексы практически мгновенно, напротив, предназначались для применения в качестве реагентов в титриметрии. Комплексонометрия или хелатометрия — объемный анализ с применением комплексонов — стала, таким образом, одним из новейших методов современного химического анализа. Но иногда столь заметные успехи, достигнутые в этой области, заслоняют другие возможности применения комплексонов и даже достижения в их применении в других разделах аналитической химии.

Так, различная устойчивость внутрикомплексных соединений комплексонов с металлами и в результате различия в их отношении к неорганическим и органическим реактивам легли в основу ряда чрезвычайно селективных гравиметрических, объемных и колориметрических методов анализа, многие из которых оказались совершенно незаменимыми в аналитической химии. Повышенная избирательность, достигаемая с помощью комплексонов, позволяет обходиться без некоторых особенно дорогих органических реактивов, а другие делает высоко избирательными или даже специфичными.

Реакции катионов с комплексонами сопровождаются заметными сдвигами потенциалов их полярографических полуволн и значительным изменением редокс-потенциалов. Это опять-таки открывает новые пути для разработки ряда новых полярографических и потенциометрических методов анализа. Наконец, описание аналитических свойств комплексонов не будет полным, если не упомянуть об образовании окрашенных комплексов некото-

рых катионов. Эти цветные реакции нашли применение не только в качественном анализе, но и в колориметрии.

Электрохимическая природа комплексов металлов, которые, как правило, отрицательно заряжены, разумеется, в корне отличается от природы исходных катионов; это обстоятельство в свою очередь имеет значение в связи с электрофоретическими, хроматографическими и ионообменными методами анализа.

В последующих главах будут рассматриваться значение и применение комплексонов в различных областях аналитической химии, указанных выше.

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В последние несколько десятилетий развитие гравиметрического анализа характеризовалось поиском новых органических реактивов, предпочтительно с высокой избирательностью, которые позволяли бы анализировать сложные по составу растворы без их предварительного разделения, требующего много труда и времени. Хотя и было предложено несколько десятков подобного рода реактивов, многие из них трудно синтезировать, и, следовательно, они дорогие. Поэтому состояние этой области весового анализа едва ли можно назвать удовлетворительным. Со времени введения классического реактива Чугаева — диметилглиоксима — лишь очень немногие реактивы нашли сколь-нибудь широкое применение в аналитической практике.

Значительно меньше внимания уделялось разработке новых комплексообразующих агентов, способных маскировать элементы, мешающие тому или иному методу осаждения. Для этих целей использовались лишь некоторые из самых известных реактивов, например щавелевая, лимонная или винная кислота. В некоторых случаях нашли применение известные свойства неорганических комплексов (с карбонатами, фторидами, цианидами и т. д.). Эти соединения в сочетании с органическими реактивами действительно оказались очень ценными в подходящих условиях (в частности, определенных рН), ибо они повышали избирательность гравиметрических реагентов.

Однако введение комплексонов привело к качественным изменениям в этой области и открыло совершенно новые возможности. Благодаря новым реагентам количественные разделения и простые гравиметрические методики, которые за несколько лет до этого никто даже не осмелился бы осуществить, стали совершенно обычными. Возможности этих новых реагентов все еще не исчерпаны.

Рассмотрим вкратце механизм маскирующего действия реагентов типа ЭДТА. Растворимость осадка  $M_mZ_n$  характеризуется произведением растворимости  $P$ , выраженным в данном случае через концентрации, поэтому при определенной ионной силе раствора имеем

$$P = M^m Z^n \quad (1)$$

Однако осадитель может существовать в растворе не в пол-

ностью ионизированной форме  $Z^{n-}$ , а в виде менее диссоциированных частиц. Соотношение между суммарной концентрацией реагента в растворе  $c_Z$  и концентрацией  $Z^{n-}$  дается выражением

$$[Z] = c_Z \frac{K_1 K_2 \dots K_n}{[H]^n + K_1 [H]^{n-1} + \dots + K_1 \dots K_{n-(n-1)} [H] + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (2)$$

$$c_Z = F_Z(K_j [H])$$

Подставляя в (1), имеем

$$\frac{P}{F_Z^n} = [M]^m c_Z^n = P' \quad (3)$$

Это уравнение определяет кажущееся произведение растворимости  $P'$  в виде функции рН.

Доля ионов металла, связанных в комплекс этилендиамин-тетрауксусной кислотой, определяется соотношением

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \quad (4)$$

Раствор не обязательно должен иметь столь высокий рН, чтобы весь реагент присутствовал в виде четырехзарядного аниона  $Y^{4-}$ . Следовательно, зависимость константы устойчивости от рН можно выразить через

$$K'_{MY} = K_{MY} F_Y = \frac{[MY]}{[M] c_Y} \quad (5)$$

где  $F_Y$  имеет значение, аналогичное значению  $F_Z$  в уравнении (2), а  $c_Y$  — суммарная концентрация ЭДТА.

Итак, если предположить, что большая часть металла, которая остается в растворе, будет находиться в виде комплекса с ЭДТА, то максимальная концентрация металла в растворе в присутствии ЭДТА и осадителя будет равна

$$[MY]_{\max} = K'_{MY} c_Y \left( \frac{P'}{c_Z^n} \right)^{1/m} \quad (6)$$

Обычно константы устойчивости определяют в растворах с ионной силой 0,1 при равных концентрациях иона металла и комплексообразующего агента в присутствии индифферентных ионов типа  $K^+$  и  $Cl^-$  или  $NO_3^-$ , добавляя иногда небольшие количества буфера. В противоположность этому растворы, с которыми имеют дело в весовом анализе, часто характеризуются различной ионной силой. Они содержат большой избыток маскирующего агента, а иногда и значительные количества других соединений (например, аммиака), способных образовывать комплексы с металлами. В таких условиях возникают сложные

равновесия, которые до сих пор изучены еще недостаточно полно, и поэтому при использовании ЭДТА и родственных соединений в гравиметрии следует руководствоваться экспериментом, а не теоретическими выкладками.

Это положение можно проиллюстрировать на следующем примере. Известно, что сульфид аммония не осаждает цинк из аммиачных растворов, содержащих ЭДТА; рН фактически используемого буфера аммиак—хлористый аммоний приблизительно 9. При таком рН сульфид присутствует в виде ионов  $\text{HS}^-$ , а этилендиаминтетрауксусная кислота — в виде  $\text{HY}^{3-}$ . Поэтому для  $F_Z$  и  $F_Y$  имеем

$$F_Z = \frac{K_2'}{[\text{H}]} \quad F_Y = \frac{K_4}{[\text{H}]}$$

где  $K_2'$  — вторая константа диссоциации сероводорода, равная приблизительно  $10^{-15}$ . При  $m=n=1$  из уравнения (6) получаем

$$[\text{ZnY}^{2-}]_{\max} = \frac{K_{\text{ZnY}} \cdot K_4 \cdot P \cdot c_Y}{c_S K_2'} \quad (7)$$

где  $c_S$  — суммарная концентрация сероводородных ионов и  $P$  — произведение растворимости сульфида цинка ( $10^{-25}$ ). Следовательно, для  $c_S = 0,01 \text{ M}$  и  $c_Y = 0,1 \text{ M}$

$$\text{ZnY}^{2-} = 2 \times 10^{-3}$$

В действительности, однако, в этих условиях не удастся осадить цинк даже при значительно более высоких его концентрациях. Это несоответствие нельзя объяснить образованием комплексов между цинком и аммиаком, поскольку в данном случае аммиак значительно более слабый комплексообразующий агент, чем ЭДТА. Возможно, причина состоит в том, что образуются смешанные комплексы типа  $\text{Zn}[\text{NH}_3]_x\text{Y}^{2-}$ , которые более устойчивы, чем простые комплексы  $\text{ZnY}^{2-}$ .\*

Подобного рода расхождения между простой теорией и экспериментальной практикой ни в коей мере не принижают практического значения ЭДТА; они просто свидетельствуют о необходимости исследования большого числа проблем.

Была довольно подробно исследована, особенно чешской школой, применимость ЭДТА в классических гравиметрических методах (осаждение аммиаком, сероводородом, оксалатом, сульфатом и т. д.) и в меньшей степени в более современных методах использования органических реактивов. Применяя

\* Это предположение основано на исследовании Корыта, посвященном смешанным амминитрилотриацетатным комплексам кадмия; существование таких комплексов было доказано потягграфически.



ЭДТА, можно значительно повысить, в частности, избирательность указанных общих и специальных реактивов и в некоторых случаях добиться полной специфичности. В редких случаях (например, при использовании висмута и 2-о-оксифенилбензоксазола) присутствие ЭДТА приводит к значительному изменению действия и полезности реактива. В последние годы ЭДТА использовалась также в «осаждении из гомогенного раствора».

## ОСАЖДЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

### Аммиак как осадитель

Аммиак осаждает большинство тяжелых металлов в виде нерастворимых сильно гидратированных гидроокисей или основных солей; исключения составляют металлы, которые образуют растворимые аммин-комплексы (Ag, Cu, Cd, Ni, Co, Mn и Zn). В количественном анализе аммиак используется в качестве осадителя для металлов третьей аналитической группы, в которую входят железо(III), алюминий и хром(III), а также катионы бериллия, титана, урана, тория и редкоземельных металлов.

Этилендиаминтетрауксусная кислота образует с большинством металлов комплексы, устойчивые к осаждению аммиаком. Исключения из этого правила составляют в третьей группе только бериллий, титан и уран. Из растворов соединений этих металлов даже в присутствии ЭДТА выпадают гидроокиси, а в случае урана — «диуранат аммония». В присутствии перекиси водорода в указанных условиях можно также осадить торий и церий. Из ионов других основных аналитических групп осадки образуют только сурьма(III), сурьма(V) и олово(IV). Комплекс ЭДТА с оловом(II) достаточно устойчив, и осаждения не происходит. Итак, добавление ЭДТА приводит к «упрощению» группы аммиака, поскольку при осаждении маскируются все катионы, кроме указанных трех; последние после отделения легко определить количественно.

Осаждение аммиаком полезно комбинировать с некоторыми реакциями обмена. Например, кальций количественно вытесняет висмут из его комплекса с ЭДТА, последний затем осаждают в форме гидроокиси. Аналогичным образом можно отделить висмут от свинца(II) и других двухвалентных металлов. Аммиак осаждает марганец(IV) в форме гидроокиси, если в растворе, содержащие ЭДТА, ввести кальций. Этот метод, как и другие, основанные на том же принципе, были использованы для количественных разделений.

### Определение бериллия в виде $\text{BeO}$

По данным Пршибила и Кухарского [1], бериллий, образующий очень лабильный комплекс с ЭДТА, количественно осаждается в форме гидроокиси избытком аммиака при пониженной температуре. При небольшом избытке аммиака или при осаждении из горячих растворов результаты будут занижены на 5—8%.

**Методика.** 100—200 мл раствора, который содержит не более 140 мг  $\text{BeO}$  и практически неограниченные количества других катионов, обрабатывают аммиаком до осаждения гидроокисей металлов. Осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, добавляют 0,5 г хлористого аммония и динатриевую соль ЭДТА, чтобы связать все присутствующие металлы. Гидроокись бериллия осаждают 15—20 мл 14%-ного водного раствора аммиака при охлаждении и перемешивании. Оставляют на 2—3 ч или лучше на ночь, собирают осадок на бумажном фильтре и промывают его 150 мл горячего 1%-ного раствора нитрата аммония, нейтрализованного аммиаком по метиловому красному. Фильтр с осадком можно либо озолиить и затем прокалить в течение 30 мин для получения  $\text{BeO}$ , либо растворить осадок в небольшом количестве соляной кислоты, раствор обработать 2—3 мл 5%-ной ЭДТА и провести повторное осаждение гидроокиси бериллия аммиаком, как описано выше. Двойное осаждение проводят в тех случаях, когда концентрация других катионов значительно выше концентрации бериллия.

Эта простая методика позволяет определять бериллий в присутствии тяжелых металлов, железа, алюминия и небольших количеств ванадия. Хром не мешает определению, если его предварительно превратить в комплекс с ЭДТА путем кипячения раствора. После охлаждения раствора снова проводят осаждение, как описано выше. Присутствие обычных анионов (хлорида, сульфата или нитрата) не влияет на определение. В описанных условиях мешает только фосфат-ион. Из аммиачного раствора осаждают бериллий в форме бериллийаммонийфосфата не рекомендуется [1], поскольку этот осадок плохо фильтруется. Фосфаты лучше удалять осаждением с молибдатом аммония: избыток молибдата не мешает последующему осаждению бериллия. Определение бериллия в виде фосфата будет дополнительно рассмотрено ниже.

Часто требуется также определять железо или алюминий или суммарное содержание  $\text{R}_2\text{O}_3$ . В этом случае раствор анализируют после отделения бериллия и разложения ЭДТА. Удовлетворительной оказалась следующая методика: фильтрат (или объединенные фильтраты, если проводилось двукратное осаждение) упаривают приблизительно до 80 мл, подкисляют 15 мл конц. соляной кислоты, добавляют 0,2—2,0 г хлората калия

(соответствует первоначально добавленному количеству ЭДТА) и нагревают на водяной бане до исчезновения запаха хлора. Железо и алюминий осаждают непосредственно из полученного раствора добавлением водного аммиака.

Этот же общий метод определения бериллия подробно изучали Брюер [2] и Кольтгоф [3]. Они рассматривали в основном влияние щелочности раствора на осаждение, потери при фильтровании и чистоту окиси бериллия после прокаливании. Рекомендованная ими [2] методика отличается от первоначально разработанного метода тем, что горячий раствор подщелачивают аммиаком по тимоловому синему (рН 9,6) и перед фильтрованием осадку дают постоять в течение ночи. Щелочность раствора оказалась решающим фактором: при нейтрализации по феноловому красному (рН 8) или крезоловому красному (рН 8,8) были получены заниженные результаты. После осаждения бериллия фильтрат исследовали спектроскопически. При осаждении 100 мг бериллия в растворе остается не более 0,5—1,0 мг металла. Эти факты согласуются с данными Пршибила и Кухарского [1]. Установлено, что небольшие количества титана (до 2 мг) не влияют на определение бериллия. Была также исследована чистота окиси бериллия, полученной при анализе бериллийсодержащих минералов. Во всех случаях были обнаружены следы железа, алюминия, платины и натрия, а также около 1 мг двуокиси кремния. Однако эти примеси как раз компенсируют потери, обусловленные растворимостью гидроокиси бериллия. Брюер [2] считает, что метод с использованием ЭДТА требует гораздо меньше времени и более надежен, чем метод Кольтгофа [3], включающий отделение железа и алюминия с помощью оксина (8-оксихинолина). Было установлено, что метод имеет хорошую воспроизводимость. Этот метод применялся при изучении новых месторождений бериллиевых руд в Южной Родезии [2].

### ***Определение бериллия в виде $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$***

**Принцип метода.** Бериллий осаждают в форме бериллий-аммонийфосфата из слабокислого раствора (рН 5) в присутствии ЭДТА.

**Методика.** Кислый раствор пробы обрабатывают 10 мл 15%-ного раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты, нейтрализованного аммиаком, и 5 мл 20%-ного раствора диаммонийфосфата. Нейтрализуют водным аммиаком, ацетатом аммония доводят рН до 5,0—5,5, кипятят 2 мин и оставляют на водяной бане на 30 мин. Осадок отделяют, растворяют в 6 н. соляной кислоте, добавляют 1 мл раствора диаммонийфосфата и осаждают бериллий, доводя рН до 5. В этих условиях двойной фосфат образует кристаллический осадок, который легко отфильт-

ровывается. После озоления и прокаливания осадка в муфельной печи при 900—1000°C получают  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Авторы использовали этот метод для определения бериллия в берилле [4].

Тот же метод с небольшими видоизменениями применялся для косвенного определения бериллия [5]. Осадок бериллий-аммонийфосфата растворяли в разбавленной хлорной кислоте и титровали фосфат стандартным 0,02 н. раствором перхлората висмута, используя в качестве индикатора диаллилдитиокарбамоилгидразид. По мнению авторов [5], преимущества этого метода в том, что отпадают операции прокаливания и взвешивания и что кремневая кислота, которую может захватить осадок, не мешает определению; определению также не мешает небольшое количество титана.

*Примечание.* Пирокатехиновый фиолетовый нельзя использовать в качестве индикатора при титровании фосфат-иона перхлоратом висмута, так как осадок  $\text{BiPO}_4$  адсорбирует индикатор [6].

### *Анализ берилла и аквамарина*

Рекомендована [1] следующая методика: навеску пробы (0,6—1,0 г) сплавляют с содой и обычным образом определяют кремневую кислоту. Объем фильтрата доводят до 250 мл; аликвотную часть обрабатывают ЭДТА и определяют бериллий, как описано выше [1]. Во второй аликвотной части определяют суммарное содержание железа и алюминия [4], осаждая оксином и прокаливая до  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Кроме того, суммарное содержание железа и алюминия можно определить в фильтрате, полученном после отделения гидроокиси бериллия, как описано выше.

Брюер [2] опубликовал очень подробную методику анализа бериллиевых руд. Навеску (1 г) тонкоизмельченной пробы сплавляют с 4 г соды в платиновом тигле; на разложение требуется около 15 мин. После охлаждения помещают тигель с пробой в стакан, содержащий 60 мл соляной кислоты (1 : 1). Когда растворение закончится, тигель удаляют, тщательно смывая все остатки плава, раствор обрабатывают 30 мл серной кислоты (1 : 1) и упаривают до появления дыма. Охлажденный остаток разбавляют 50 мл воды, добавляют 5 мл конц. соляной кислоты и некоторое время нагревают. Добавляют немного порошка целлюлозы, осадок собирают на беззольном фильтре и тщательно промывают горячей разб. (1 : 19) соляной кислотой. Озоляют фильтр и прокаливают двуокись кремния. Упаривают досуха с фтористоводородной кислотой, остаток сплавляют в тигле с пиросульфатом натрия, извлекают плав водой и добавляют раствор к исходному фильтрату. Объединенные растворы обрабатывают 40 мл 10%-ного раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, добавляют несколько капель

тимолового синего, нагревают раствор до 80°C и приливают водный раствор аммиака до появления темно-синей окраски. Раствор оставляют на ночь и затем отфильтровывают на бумажном фильтре. Следы гидроокиси бериллия, прочно приставшие к стенкам стакана, извлекают горячей соляной кислотой, осаждают аммиаком и фильтруют через этот же фильтр. Осадок на фильтре промывают 15 раз холодным 2%-ным раствором нитрата аммония, нейтрализованного по метиловому голубому. Осадок сушат и прокаливают обычным образом во взвешенном платиновом тигле. Для удаления следов двуокиси кремния, фосфатов и алюминия, которые могли быть захвачены осадком, его сплавляют с 3 г соды в течение 10 мин и извлекают плав 400 мл горячей воды. Высушенный фильтр с остатком озоляют и прокаливают в том же платиновом тигле, который был использован в первый раз. Этим устраняются ошибки, которые могут возникнуть из-за коррозии платинового тигля, так как растворившаяся платина осаждается вместе с бериллием. Взвешенный осадок можно еще раз сплавить с пиросульфатом натрия, плав извлечь разб. (1:19) серной кислотой и в экстракте определить следы титана колориметрически с перекисью водорода.

*Замечание.* При разъяснении отдельных операций этой методики автор отмечает [2], что образующаяся во время сплавления с содой гидроокись бериллия находится частично в виде  $\alpha$ -модификации, которая нерастворима в разбавленных кислотах, но растворяется в концентрированной серной кислоте. По этой причине для дегидратации кремневой кислоты удобно использовать серную кислоту, так как кремневая кислота в этом случае содержит лишь следовые количества бериллия. С другой стороны, окись бериллия захватывает некоторое количество двуокиси кремния, которую удаляют повторным сплавлением с содой. Описанная методика использовалась для анализа многочисленных проб берилла и дала весьма удовлетворительные результаты. Так, в пробе, по данным анализа по Кольтгофу [3], содержалось 13% окиси бериллия, а согласно методике с использованием ЭДТА [2] 13,11; 13,10; 13,17 и 13,02%  $\text{BeO}$ .

### ***Определение бериллия в бериллиевых бронзах***

Бериллиевые бронзы, которые широко применяются благодаря своим ценным свойствам, содержат, как правило, около 2% бериллия. При анализе этих сплавов Малинек [7] рекомендует придерживаться следующей методики.

*Методика.* Пробу бронзы (0,5—1,0 г) растворяют в 5 мл азотной кислоты (1:1), удаляют окислы азота кипячением, раствор нейтрализуют водным аммиаком, подкисляют 1—2 мл азотной кислоты, разбавляют до 200 мл и определяют медь

электролитически. После удаления меди раствор обрабатывают 1—2 г твердой динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, охлаждают и подщелачивают по метиловому оранжевому водным раствором аммиака. Осадок гидроокиси бериллия отфильтровывают на плотном бумажном фильтре и тщательно промывают 1%-ным водным раствором аммиака, содержащим 3% нитрата аммония. Фильтр сушат, озоляют, прокаливают и взвешивают остаток ( $\text{BeO}$ ). Если нет необходимости проводить анализ на медь, то стадию ее электролитического отделения можно опустить. Методика тогда видоизменится следующим образом. Раствор пробы обрабатывают 5—10 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и нейтрализуют аммиаком, после чего ЭДТА переходит в раствор. Раствор слегка подкисляют, охлаждают и осаждают бериллий аммиаком, как и выше. Горюшина [129] рассматривала проблему электролитического отделения меди и определения бериллия в виде  $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . В этом случае медь можно маскировать с помощью ЭДТА, а бериллий отделять путем двукратного осаждения в виде  $\text{BeNH}_4\text{PO}_4$ .

### **Определение титана в виде $\text{TiO}_2$ [8]**

Титан напоминает бериллий в том отношении, что его гидроокись осаждается аммиаком даже в присутствии ЭДТА. Однако ЭДТА сильно замедляет образование осадка гидроокиси. Если, например, подщелочить раствор хлорида титана(IV), содержащий ЭДТА, аммиаком, то в течение нескольких минут он будет прозрачным, затем раствор постепенно мутнеет, пока, наконец, не выпадет гидроокись титана. На этот процесс требуется от 30 мин до 5 ч. При осаждении из горячего раствора гидроокись титана остается в коллоидной форме и проходит даже через наиболее плотные фильтры. Вместе с тем при медленном отделении гидроокиси практически не происходит адсорбции других катионов. Так, например, из раствора, содержащего 25 мг  $\text{TiO}_2$  и 614 мг Fe (или 531 мг Al), однократным осаждением было выделено 24,9 и 25,1 мг  $\text{TiO}_2$ . Сильно адсорбируется только хром(III), и перед осаждением его следует переводить в хромат.

**Методика.** К кислому раствору соли титана(IV) добавляют достаточное количество ЭДТА, затем 0,5—1,0 г хлористого аммония и водный раствор аммиака до появления устойчивого запаха. Прозрачному раствору сначала дают постоять, не перемешивая, а как только он начнет мутнеть, его время от времени энергично перемешивают механической мешалкой. Через 5 ч осадок взбалтывают, отфильтровывают через бумажный фильтр, тщательно промывают 2%-ным раствором нитрата аммония, сушат и прокаливают до образования  $\text{TiO}_2$ . Практически повторного осаждения не требуется.

*Замечание.* По данным Пиккеринга [9], отделение гидроокиси титана из растворов, содержащих ЭДТА, можно ускорить, добавив 10%-ный раствор сульфата магния. В этих условиях гидроокись количественно отделяется в течение нескольких минут. Однако осадок тогда содержит некоторое количество магния. Автор использовал этот метод для отделения титана от больших количеств алюминия или железа, причем титан в осадке он определял колориметрически с перекисью водорода.

Если после отделения гидроокиси титана в фильтрате необходимо определить железо, то в зависимости от содержания железа можно воспользоваться одной из следующих методик. Небольшие количества железа можно определить непосредственно с помощью купферона по методу Бильтца и Хёдке [10] без предварительного разложения маскирующего агента. По второй методике, которая пригодна и для определения алюминия, подкисленный раствор обрабатывают нитратом кальция в количестве, по меньшей мере эквивалентном количеству ЭДТА, и осаждают из горячего раствора аммиаком. Объем раствора не должен превышать 60—80 мл, так как в противном случае осаждение не будет количественным и фильтрат сохраняет бледно-красную окраску, обусловленную комплексом ЭДТА с железом(III). В таком случае фильтрат следует упарить до небольшого объема и еще раз осадить аммиаком. При соблюдении указанных предосторожностей осадки гидроокиси железа(III) и алюминия легко отфильтровываются и не содержат кальция. Третья методика, пригодная только для определения железа, заключается в обработке фильтрата, полученного после отделения титана, едким натром. Осадок гидроокиси железа(III) удерживает некоторое количество щелочи, и поэтому его следует растворить в соляной кислоте и повторно осадить аммиаком. Этот метод применим также для отделения железа от алюминия.

### **Анализ боксита [8]**

*Методика.* Навеску (0,5 г) тонкоизмельченной пробы сплавляют с шестикратным избытком соды или смеси для сплавления, обычным образом отделяют двуокись кремния и определяют титан, как описано выше.

Результаты, полученные при анализе целого ряда проб, оказались удовлетворительными. Так, в случае проб, содержавших 3,0; 2,46; 3,67 и 2,77%  $\text{TiO}_2$ , указанный метод дал 3,12; 2,47; 3,65 и 2,82%  $\text{TiO}_2$  соответственно.

### **Анализ ферротитанового сплава [7]**

*Методика.* Пробу (0,5 г) растворяют в царской водке и упаривают с конц. серной кислотой до появления дыма. Осадок

двуокиси кремния отделяют, упаривают с плавиковой кислотой для удаления кремния и затем сплавляют с бисульфатом натрия. Плав экстрагируют серной кислотой (1:3) и экстракт добавляют к исходному фильтрату. Объединенные растворы (около 150 мл) обрабатывают 5 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и описанным выше способом осаждают титан.

### *Анализ сплавов титана с алюминием [7]*

*Методика.* Пробу (0,7 г) растворяют в 25%-ном растворе едкого натра, раствор подкисляют серной кислотой и затем отдымливают. После удаления двуокиси кремния фильтрат упаривают приблизительно до 150 мл и обрабатывают 15 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты; титан определяют по стандартной методике.

Малинек [7], анализирувавший по этой методике образцы сплавов, считает ее более простой и требующей в пять раз меньше времени на анализ, чем общепринятый метод с купфером [если не учитывать времени (5 ч), затрачиваемого на количественное осаждение гидроокиси титана].

Титан удобнее отделять от железа и алюминия осаждением с NaOH в присутствии триэтаноламина [11]. В этом случае для получения легко фильтруемого осадка гидроокиси титана достаточно кипячения в течение 1 мин. Последующее добавление ЭДТА предотвращает соосаждение других металлов. Отфильтрованный осадок гидроокиси титана содержит некоторое количество щелочных металлов, и поэтому при гравиметрическом окончании анализа необходимо повторное осаждение аммиаком. Комплексометрическое окончание имеет поэтому преимущество. Оно применялось Пришибилом и Веселы [12] для анализа ферротитанатов и титаналюминиевых сплавов [13]. По этой методике можно определить цирконий, торий и редкоземельные элементы; ее можно использовать и в других специальных случаях.

### *Определение урана в виде $U_3O_8$*

Уранил-ион осаждается аммиаком в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты в форме «диураната аммония», который затем можно прокалить до  $U_3O_8$ . Тем не менее необходимо пересмотреть установки оригинальной статьи [14], в которой было показано [15, 16], что ЭДТА сильно замедляет осаждение урана. Реагент следует использовать в количествах, необходимых для связывания посторонних металлов, или в крайнем случае лишь в незначительном избытке. В противном случае осаждение следует проводить под действием большого избытка концентрированного раствора аммиака. Тогда действие



атмосферной двуокиси углерода может привести к образованию карбонатов и в результате к образованию растворимых комплексов уранила. Вероятно, по этой причине Милнер [15] и Шульцек [16] с помощью данной методики не смогли получить удовлетворительных результатов. По-видимому, лучше использовать для анализа оксин (стр. 134).

*Замечание.* Милнер [15] в работе, которая в основном затрагивает другие проблемы, рекомендует осаждать уран в форме фосфата.

### ***Разделение титана, бериллия и урана***

При использовании подходящего комплексообразующего агента все три элемента можно отделить друг от друга, а также и от других элементов, которые маскируются этилендиаминтетрауксусной кислотой. Ниже приведены некоторые методики, разработанные Пршибилом и Адамом [17].

#### ***Отделение титана от бериллия и урана***

Для селективного осаждения титана лучше всего использовать карбонат аммония. Известно, что как бериллий, так и уранил-ион образуют с карбонатами растворимые комплексы. Мозер [18] уже использовал этот факт для отделения титана от бериллия. ЭДТА служит только для того, чтобы маскировать остальные катионы.

*Методика.* Кислый раствор пробы обрабатывают достаточным количеством ЭДТА, разбавляют до подходящего объема и добавляют 2 г карбоната аммония. Холодный раствор подщелачивают водным аммиаком до появления устойчивого запаха. Гидроокись титана отделяется в форме, удобной для фильтрации, в течение 30—40 мин.

Титан, по-видимому, образует с ЭДТА неустойчивый комплекс; это позволяет провести нейтрализацию раствора без гидролиза и облегчает образование карбонатных комплексов бериллия и урана, которые, по-видимому, способствуют осаждению титана. Осадок гидроокиси титана, как правило, не адсорбирует примесей. После отделения титана фильтрат упаривают до одной четверти исходного объема, кипятят с соляной кислотой и затем анализируют на бериллий (или уран), осаждая его гидроокисью аммония. Уран в свою очередь можно определить с помощью оксина [19].

#### ***Отделение бериллия от урана***

Бериллий можно селективно осадить в присутствии урана, если последний маскировать гидроксиламином, щавелевой или [после восстановления до урана(IV)] этилендиаминтетрауксус-

ной кислотой. Для этой цели лучше всего использовать щавелевую кислоту, поскольку она не мешает последующему определению урана.

**Методика.** К раствору, содержащему бериллий и уран, добавляют ЭДТА и 2 г щавелевой кислоты и на холоду подщелачивают раствором аммиака. Осадок гидроокиси бериллия прокаливают до  $\text{BeO}$ . Фильтрат нейтрализуют аммиачно-ацетатным буфером (на 3 части 50%-ного раствора ацетата аммония берут 4 части 50%-ной уксусной кислоты), нагревают до кипения, обрабатывают небольшим избытком 3%-ного оксина и доводят рН до 7,5—8 по универсальной индикаторной бумаге водным аммиаком. После охлаждения собирают красновато-коричневый оксинат уранила, который взвешивают или анализируют бромометрически по Бергу [19].

#### *Определение бериллия или титана в присутствии урана (IV)*

Уран (IV) образует с ЭДТА очень прочный комплекс, из которого его нельзя осадить аммиаком. Этот факт можно использовать для отделения бериллия или титана от урана.

**Методика.** Кислый раствор встряхивают с амальгамой цинка в делительной воронке приблизительно в течение 20 мин. Восстановленный раствор сливают в стакан, обрабатывают ЭДТА, разбавляют и аммиаком осаждают бериллий или титан.

#### *Последовательное разделение титана, бериллия и урана [17]*

**Методика.** Обрабатывают 100—150 мл раствора достаточным количеством ЭДТА и на холоду осаждают бериллий, титан и уран аммиаком, не содержащим карбонат-ионов. Отфильтровывают осадок (он всегда содержит некоторое количество других ионов), промывают 3%-ным водным аммиаком и растворяют на фильтре в 20%-ной уксусной кислоте. Раствор разбавляют, обрабатывают небольшим количеством ЭДТА, нейтрализуют аммиаком, добавляют 2 г карбоната аммония и после охлаждения избытком водного аммиака осаждают титан. Фильтрат обрабатывают 4—5 г щавелевой кислоты и упаривают до  $\frac{1}{4}$  первоначального объема; как правило, этого достаточно для количественного удаления карбонат-ионов. После разбавления из холодного раствора гидроокисью аммония осаждают бериллий. Фильтрат еще раз упаривают приблизительно до 100 мл, добавляют ацетатный буфер и осаждают уран из горячего раствора оксином, как описано выше.

Результаты будут удовлетворительными только в отсутствие заметных количеств железа и алюминия. В противном случае, прежде чем проводить разделение, первое осаждение необходимо повторить по меньшей мере еще один раз.

### Определение тория в форме $\text{ThO}_2$

Комплекс, образуемый торием с ЭДТА, достаточно устойчив, и поэтому действием гидроокиси аммония нельзя добиться осаждения металла. На самом деле уран можно легко определить в присутствии тория, маскируя последний ЭДТА. Однако даже в присутствии ЭДТА перекись водорода количественно осаждает торий из аммиачных растворов в виде белого «пероксигидрата». После прокаливания осадка до  $\text{ThO}_2$  или его растворения торий можно определить комплексометрически.

Шнейдер [20] разработал гравиметрический метод определения тория и отделения его от алюминия и железа.

**Методика.** Раствор, содержащий торий, разбавляют до 250 мл, добавляют ЭДТА, подщелачивают водным аммиаком и приливают 5—10 мл 30%-ной перекиси водорода. ЭДТА заметно снижает скорость осаждения тория. Поэтому перед фильтрованием через беззольный фильтр суспензии дают постоять в течение 1 ч. Осадок на фильтре тщательно промывают водой и прокаливают до  $\text{ThO}_2$ . В присутствии железа надосадочная жидкость становится интенсивно красной в результате образования пероксо-комплекса железа. Однако гидроокись железа (III) не осаждается, так что отделение тория от железа не представляет никаких трудностей. Фильтрат кипятят для разрушения перекиси водорода (до исчезновения красной окраски) и едким натром осаждают гидроокись железа (III). Аналогично проводят отделение железа от алюминия. Алюминий не мешает определению тория, если только его концентрация не превосходит больше чем в 10 раз концентрацию тория. При наличии большого избытка алюминия осаждение тория следует повторить.

Разработка этого метода позволила автору исследовать изменения в соотношении торий—двуокись тория в эмиссионных катодах радиоламп за время их службы [21].

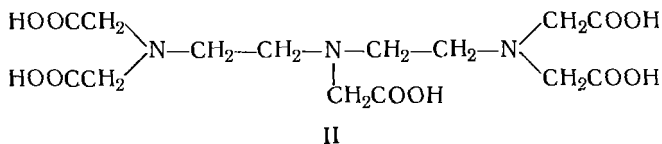
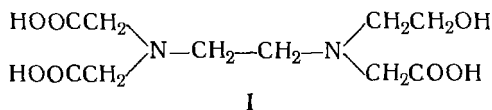
**Методика.** Пробу (около 2 г) растворяют в смеси азотной и плавиковой кислот. Нерастворимый остаток состоит из двуокиси тория и некоторого количества  $\text{ThF}_4$ , образующегося из металлического тория. Раствор обрабатывают ЭДТА, подщелачивают аммиаком и нагревают до  $90^\circ\text{C}$  для растворения фторида тория. Нерастворимый остаток окиси тория после прокаливания взвешивают. Торий в фильтрате осаждают перекисью водорода, как описано выше.

**Замечание.** Применение этого метода для отделения тория от титана привело к получению интересных результатов [20]. В присутствии ЭДТА сам титан легко осаждается аммиаком в форме гидроокиси (стр. 89), но из растворов, содержащих торий, осаждения не происходит или совсем, или лишь очень неполно, даже если раствор длительное время обрабатывать большим

избытком аммиака. Кроме того, было установлено, что осадки, полученные при обработке таких растворов перекисью водорода, наряду с торием содержат часть титана. Поэтому метод непригоден для разделения титана и тория. Другим неожиданным результатом было то, что в присутствии редкоземельных элементов перекись водорода не осаждает торий из аммиачных растворов. Аналогичные явления наблюдались автором в нескольких других случаях, так что они, по-видимому, заслуживают более подробного исследования.

### Определение ниобия и тантала

Хискей и Батик [22] исследовали трудную проблему определения ниобиевой и танталовой кислот и отделения их от железа и марганца. Они сплавляли пробу с пиросульфатом калия и плав извлекали минимальным количеством серной кислоты. Регулирование кислотности путем добавления карбоната гуанидина вызывает гидролиз до ниобиевой и танталовой кислот. Авторами [22] было установлено, что ЭДТА сама по себе не в состоянии предотвратить частичного соосаждения железа и марганца, но, что совершенно неожиданно, смесь этого реактива с двумя другими соединениями типа комплексонов, получивших названия хел 242 и хел 153 \*, эффективно маскировала как марганец, так и железо. Имеются сведения, что указанные реагенты имеют следующие химические названия: N-β-оксиэтилэтилендиамин-N, N', N'-триуксусная кислота (I) и диэтилентриамин-N, N, N', N'', N'''-пентауксусная кислота (II).



Осаждение ниобия, тантала и титана в присутствии других элементов изучали Ласснер и Вейссер [23], рекомендовавшие в качестве лучшего метода осаждение аммиаком в присутствии глицерина. Преимущества их метода в том, что в горячем растворе осадок образуется очень медленно, что предотвращает

\* Торговые названия фирмы «Элроуз кемикл компани», г. Провиденс, штат Род-Айленд, США.

соосаждение гидроокисей других металлов, и в том, что присутствие глицерина препятствует прилипанию осадка к стенкам сосуда.

**Методика.** Пробу (около 0,5 г) растворяют в смеси азотной и плавиковой кислот в платиновой чашке. Охлажденный раствор немного разбавляют, добавляют 10 мл глицерина и выливают в смесь 150 мл конц. водного аммиака и 150 мл воды, содержащей 1 г ЭДТА. Раствор кипятят 5 мин. За это время гидроокиси выпадают медленно, но количественно. Горячую суспензию фильтруют через плотный бумажный фильтр, осадок промывают горячим разб. раствором аммиака, озоляют и прокаливают при 800—1000 °С. Эта методика успешно применялась для анализа твердых металлов [23] и их сплавов [24].

### **Определение олова (IV)**

Олово(IV) количественно осаждается аммиаком даже в присутствии ЭДТА. Осадок не содержит других тяжелых металлов. Бибер и Вечерша [25] использовали это обстоятельство для анализа сплавов.

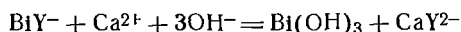
### **Определение олова в сплавах с медью**

**Методика.** Пробу (0,5—2,0 г в зависимости от содержания олова) растворяют в стакане емкостью 400 мл в 30 мл соляной кислоты (1:1), в которую добавлено несколько миллилитров 40%-ной перекиси водорода. Избыток перекиси разлагают нагреванием, охлаждают, вносят достаточное количество ЭДТА, 10 г нитрата аммония, некоторое количество порошка целлюлозы, доводят объем до 100 мл и добавляют водный раствор аммиака (1:1) до появления устойчивого слабого запаха (pH 8—9 по универсальной индикаторной бумаге). Дают постоять в течение ночи, осадок отфильтровывают через бумажный фильтр средней плотности, тщательно промывают горячим 1%-ным раствором нитрата аммония, нейтрализованного по метиловому красному, озоляют и прокаливают до  $\text{SnO}_2$ .

**Замечание.** В фильтрате можно определить другие элементы. Для разложения маскирующего агента фильтрат обрабатывают 10 мл конц. серной кислоты, 10 мл конц. азотной кислоты и 10 мл 40%-ной перекиси водорода и смесь упаривают до появления белого дыма. Затем раствор разбавляют до 200 мл водой и добавляют 10 мл спирта. Если при этом осаждается сульфат свинца, его отфильтровывают, а фильтрат анализируют, как обычно. Описанный метод дал хорошие результаты для целого ряда сплавов. Определению мешают бериллий, уран, титан и сурьма.

**Определение висмута  
и отделение висмута от свинца [26]**

В присутствии ЭДТА свинец и висмут не осаждаются аммиаком, так как оба металла образуют довольно устойчивые комплексы. Однако комплексы трехвалентных катионов отличаются от комплексов двухвалентных в том отношении, что в аммиачном растворе трехвалентные катионы вытесняются ионами кальция из их комплексов. По мере замещения трехвалентных катионов они осаждаются в форме гидроокисей. Для висмута эта реакция протекает по уравнению



или



Аналогичный результат можно получить, обрабатывая раствор соли висмута ЭДТА, добавляя эквивалентное количество нитрата кальция и подщелачивая аммиаком. Например, при обработке горячего раствора, содержащего 112,4 мг  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 5 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 5 мл 0,1 М раствора нитрата кальция и избытком водного раствора аммиака в четырех опытах после прокаливании было выделено 112,2, 112,6, 112,5 и 112,4 мг  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Даже присутствие значительных количеств свинца не влияет на результат: осадок гидроокиси висмута не содержит свинца, если в растворе имеются нитрат-ионы. Определению мешают хлорид-ионы.

**Методика.** Подкисленный раствор, содержащий висмут и свинец, обрабатывают достаточным количеством 0,1 М раствора ЭДТА (можно диаммониевой солью) и таким же объемом 0,1 М раствора нитрата кальция. К горячему раствору добавляют аммиак до появления устойчивого запаха. Осадку гидроокиси висмута дают осесть, отфильтровывают и прокаливают до окисла.

Метод применим в присутствии меди и кадмия; он удобен для определения не слишком маленьких количеств висмута в сплавах свинца. Так, при анализе трех сплавов, содержавших 4,11, 6,96 и 3,20% Bi (пробы весом около 1 г), было обнаружено соответственно 4,20 и 4,16, 6,78 и 6,84 и 3,22 и 3,15% этого металла.

*Анализ сплавов свинца, содержащих менее 1% висмута*

При анализе сплавов с небольшим содержанием висмута прямое осаждение аммиаком неприменимо. В этих случаях висмут сначала количественно осаждают на каломели с активированной поверхностью; полученный осадок подвергают дальнейшей обработке.

*Методика.* Сплав (до 20 г) растворяют в азотной кислоте, раствор разбавляют до 400 мл, нагревают до кипения, осторожно нейтрализуют аммиаком до точки, при которой метиловый оранжевый только-только начинает изменять свой цвет. Раствор обрабатывают 2,5 г чистой каломели, тщательно взбалтывают осадок, дают ему осесть (2—3 ч), отфильтровывают и тщательно промывают водой. Осадок, который содержит весь висмут и небольшое количество свинца, экстрагируют горячим 15%-ным раствором азотной кислоты, экстракт разбавляют, обрабатывают 3 мл 0,1 М раствора ЭДТА и 3 мл 0,1 М раствора нитрата кальция. Висмут осаждают аммиаком, как описано выше.

Этот метод пригоден для анализа сплавов, содержащих несколько сотых процента висмута. Если сплав содержит также олово, раствор следует упарить для отделения метаоловянной кислоты. Поскольку осадок оловянной кислоты всегда адсорбирует некоторые катионы, его следует промыть горячим 5%-ным раствором этилендиаминтетраацетата аммония. После проведения такой обработки он не содержит посторонних катионов (отрицательная реакция на сульфид натрия), и его можно прокалить и взвесить. Поэтому проведение анализа значительно ускоряется. Однако при наличии сурьмяной кислоты такую обработку проводить нельзя, так как эта кислота заметно растворяется в растворе ЭДТА и мешает последующему определению висмута в фильтрате.

### ***Отделение марганца от никеля, цинка и кобальта [27]***

Все четыре металла в аммиачном растворе образуют комплексы с нитрилотриуксусной кислотой, но только марганец вытесняется из его комплекса при добавлении хлорида стронция и осаждается в присутствии перекиси водорода в виде гидратированной двуокиси. Осадок не содержит посторонних катионов, за исключением некоторого количества стронция. Двуокись марганца можно вновь растворить непосредственно на фильтре в разбавленной серной кислоте, содержащей некоторое количество перекиси водорода. Стронций при этом остается на фильтре в виде нерастворимого сульфата. После упаривания фильтрата марганец определяют гравиметрически в форме сульфата или, что удобнее, комплексометрически в присутствии триэтанол-аминна [28], или иодометрически после превращения в триэтанол-аминный комплекс марганца(III) [29]. Метод пока не нашел практического применения; он приведен просто в качестве иллюстрации разделения, трудно осуществимого классическими аналитическими методами.

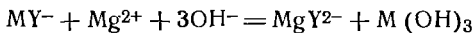
## Осаждение магниальной смеси

### Определение фосфат-иона

В современной практике для весового определения фосфат-иона используются два метода: осаждение магнийаммонийфосфата  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  с прокаливанием его до пирофосфата  $Mg_2P_2O_7$  и осаждение фосфомолибдата аммония. Первый метод применим для анализа растворов, которые содержат только щелочные металлы, а второй более специфичен и позволяет отделить фосфат из растворов, содержащих некоторые другие катионы. Поскольку состав осадка «фосфомолибдата» переменный, были разработаны комбинированные методы, основанные на отделении фосфат-иона в форме фосфомолибдата, растворении последнего в аммиаке и повторном осаждении в форме магнийаммонийфосфата.

Наличие ЭДТА позволяет осадить магнийаммонийфосфат даже из растворов, содержащих весь спектр двухвалентных катионов [30]. В щелочных растворах магний образует комплекс с ЭДТА и не осаждается из таких растворов под действием фосфат-иона, но тем не менее обработка растворов, содержащих различные катионы и ЭДТА, избытком магниальной смеси приводит к количественному осаждению фосфата в очень чистом, легко фильтруемом виде. Это обусловлено тем, что из всех двухвалентных катионов магний образует наименее устойчивый комплекс с ЭДТА и поэтому не может вытеснить другие катионы из комплексов, а начинает осаждаться в форме двойного фосфата. По этой причине, используя магниальную смесь, можно определить фосфат в присутствии кальция, бария, стронция, свинца, меди, никеля, кадмия и др. Из двухвалентных катионов мешают только бериллий и уранил-ион.

Однако трехвалентные катионы (железа, алюминия, хрома и висмута) вытесняются магнием из их комплексов с ЭДТА и осаждаются в щелочной среде в виде гидроокисей

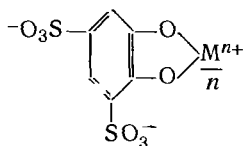


Реакция замещения часто протекает очень медленно. К примеру, если кислый раствор, содержащий железо(III) и фосфат-ион, обработать достаточным количеством ЭДТА и аммиака, то получается прозрачный раствор, из которого под действием избытка магниальной смеси сначала выпадает магнийаммонийфосфат. Коричневая гидроокись железа(III) оседает поверх осадка двойного фосфата.

Итак, наличие трехвалентных катионов требует добавления другого, более подходящего комплексобразующего агента, который наряду с ЭДТА маскировал бы как двух-, так и трехва-



лентные металлы в ходе осаждения фосфата магнезиальной смесью. Такой реагент, пирокатехин-3,5-дисульфокислота, известен под названием тирон и используется для колориметрического определения железа и титана. Он образует очень устойчивые комплексы типа



со всеми трехвалентными металлами и к тому же маскирует титан, бериллий и уранил-ион, нисколько не мешая осаждению фосфата магнием. Образование нерастворимых комплексов пирокатехин-3,5-дисульфокислоты, например с барием, предотвращают добавлением ЭДТА. Итак, количественное осаждение фосфата магнезиальной смесью можно осуществить в присутствии всех металлов первой и третьей аналитических групп, а также урана, бериллия, титана, тория, редкоземельных элементов и щелочноземельных металлов, если добавить оба реактива: этилендиаминтетрауксусную кислоту и пирокатехин-3,5-дисульфокислоту.

**Методика** [30]. Слабокислый раствор, содержащий 8—200 мг  $P_2O_5$ , обрабатывают достаточным количеством 5%-ного раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и 5%-ного раствора пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (впрочем, оба реактива можно вносить в твердом виде). Разбавляют до 200 мл, подщелачивают аммиаком по фенолфталеину и обрабатывают 10—20 мл насыщенного раствора хлористого аммония. К кипящему раствору по каплям добавляют приблизительно 35 мл магнезиальной смеси. По охлаждении к раствору добавляют конц. водный аммиак, в количестве приблизительно равном одной пятой его объема, и через 6 ч отфильтровывают. Остаток на фильтре промывают 2,5%-ным раствором аммиака до отрицательной реакции на  $Cl^-$ -ион, озоляют и прокаливают до  $Mg_2P_2O_7$ . Можно поступить и по-другому — растворить осадок в соляной кислоте и в дальнейшем анализировать на магний комплексометрически [31].

В присутствии железа (III) раствор приобретает темно-красную окраску, характерную для тиронового комплекса; при этом можно не заметить тонкого осадка магнийаммонийфосфата, пока он весь не отфильтруется. В этом случае необходимо довольно длительное промывание 2,5%-ным раствором аммиака, иначе осадок сохранит розовую окраску.

Ряд результатов, полученных с помощью этой методики, приведен в табл. 17.

Таблица 17

Определение фосфатов в виде  $Mg_2P_2O_7$  в присутствии различных катионов

металла, мг	Добавлено			Обнаружено $P_2O_5$ , мг	Ошибка, %
	$P_2O_5$ , мг	ЭДТА, мг	тирона, г		
200 Pb	16,29	600	—	16,26	0,16
50 Cu	40,73	500	—	40,63	0,26
100 Cd	8,12	500	—	8,10	0,24
100 Al	24,44	—	8,0	24,56	0,50
50 Al	81,46	—	4,0	81,33	0,15
50 Fe	203,60	—	1,0	203,90	0,19
100 Fe	16,29	—	2,0	16,39	0,63
50 Bi	28,99	—	0,9	28,90	0,31
94 Ti	72,46	—	2,5	72,14	0,44
44 Be	36,23	—	3,0	36,29	0,18
100 U	28,99	—	1,5	29,09	0,57
100 Sn	57,97	—	1,5	57,78	0,31
100 Sb	36,23	—	0,75	36,34	0,32
100 Ca	36,23	2000	—	36,00	0,53
50 Sr	144,90	750	—	144,70	0,11
40 Ba	72,46	600	—	72,27	0,26
80 Ba	21,69	1200	—	21,56	0,59

Худитц и Флашка [31] разработали аналогичную методику определения фосфата, которая отличается только тем, что для маскирования трехвалентных катионов используется лимонная кислота. Осадок извлекают соляной кислотой и определяют магний комплексометрически. Метод рекомендуется для определения небольших количеств фосфата, например в сыворотке крови.

В своем подробном исследовании осаждения фосфата Сен-Шаман и Вижье [32] уделили особое внимание размерам частиц осадка магнийаммонийфосфата. Химически и кристаллографически однородные кристаллы получались при подщелачивании слабокислых растворов (рН 5), содержащих магниезальную смесь, до рН 10,6 с помощью моноэтаноламина. При такой обработке третичный фосфат магния не образовывался. И в этом случае для маскирования кальция использовали ЭДТА. Мешающее действие железа(III) и алюминия устраняли с помощью

молочной кислоты. Авторы [32] применяли этот метод для ежедневных анализов ряда фосфатных минералов. Методика подробно описана ниже.

### *Анализ фосфатных минералов*

*Методика Пришибила и Елинковой [30].* Навеску (0,5 г) тонкоизмельченной пробы растворяют в соляной кислоте, обычным образом удаляют кремневую кислоту и доводят объем фильтрата до 200 мл. К аликвотной части полученного раствора добавляют ЭДТА и пирокатехин-3,5-дисульфокислоту и определяют фосфат, как описано выше. Оставшуюся часть раствора можно использовать для определения других компонентов, например железа колориметрически по Шнейдеру (стр. 186), кальция в форме оксалата (стр. 105), или для комплексометрического титрования ряда других металлов.

В пробе апатита, содержащего 40,10%  $P_2O_5$ , по этой методике было обнаружено 40,02 и 40,06%  $P_2O_5$ , а в пробе пироморфита (контрольный анализ дал 15,4%  $P_2O_5$ ) — 15,47 и 15,45%  $P_2O_5$ .

*Методика Сен-Шамана и Вишье [32].* Приблизительно 1 г фосфата (предварительно проанализированного на влажность и т. п.) помещают в стакан емкостью 250 мл и смачивают 2 мл воды, добавляют 2 мл конц. азотной кислоты и нагревают при 130 °С, пока не прекратится выделение окислов азота. Остаток нагревают с 20 мл 20%-ной хлорной кислоты приблизительно 30 мин, разбавляют 50 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан емкостью 400 мл и, если необходимо, разбавляют его до ~150 мл. Добавляют 60 мл осадителя, приготовленного растворением 200 г хлорида магния и 450 г хлорида аммония в 3 л дистиллированной воды, и затем 50 мл раствора 80 г ЭДТА и 200 мл молочной кислоты в 200 мл воды. Нейтрализуют раствором аммиака по метиловому красному и доводят объем до 1 л. Нейтрализуют раствор 20%-ным раствором аммиака и добавляют по каплям приблизительно 20 мл этаноламина. Через 1 ч осадок отфильтровывают, промывают 2,5%-ным раствором аммиака, содержащего 0,5% хлористого аммония, и прокаливают до пирофосфата.

### *Определение арсенат-иона*

Описанный выше принцип был использован Малинеком и Ржехаком [33] для гравиметрического и титриметрического определения арсенат-иона. Для маскирования катионов опять-таки использовали ЭДТА в сочетании с пирокатехин-3,5-дисульфо-

кислотой или, что лучше, винной кислотой. Избыток пирокатехин-3,5-дисульфокислоты замедляет осаждение арсената; более того, следы реагента, захваченные осадком, могут вызвать восстановление арсената при прокаливании и, следовательно, привести к потерям вследствие улетучивания мышьяка (III). Осаждение мышьяка в форме  $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$  комбинировали также с титриметрическим окончанием: прямым титрованием магния после восстановления арсената гидразином или добавлением избытка ЭДТА и обратным титрованием стандартным раствором магния.

**Методика.** К раствору арсената добавляют достаточное количество динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и пирокатехин-3,5-дисульфокислоты, разбавляют приблизительно до 100 мл, умеренно подщелачивают аммиаком и обрабатывают магниальной смесью при комнатной температуре, пока раствор не помутнеет (для связывания избытка ЭДТА). Добавляют еще 20 мл магниальной смеси и затем такой же объем конц. раствора аммиака. Через 12 ч отфильтровывают через пористый кварцевый тигель (иена Jb 4), осадок промывают 1 н. аммиаком, содержащим 2—3% нитрата аммония, сушат и прокаливают ~ 20 мин при 900 °С.

Эта методика рекомендована для определения мышьяка в рудах после окислительного разложения пробы, при котором мышьяк переходит в пятивалентную форму. Как правило, здесь требуется отделение мышьяка путем дистилляции, что связано с большими затратами времени.

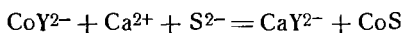
## Осаждение сероводородом

Комплексы некоторых металлов с ЭДТА устойчивы даже к действию сероводорода. Так, свинец не осаждается из слабых растворов (уксусная кислота), содержащих ЭДТА, а кадмий и медь лишь с трудом образуют сульфиды. В аммиачном растворе никель, кобальт, марганец или цинк не образуют осадка; железо(III) в определенных условиях дает неустойчивое темно-красное окрашивание. Для весового анализа эти реакции малоинтересны, но в сочетании с комплексометрическими окончаниями они могут быть полезны для разделения некоторых катионов. Приведенные ниже примеры относятся к раннему периоду комплексометрического анализа и в настоящее время широко уже не применяются.

### *Разделение никеля и кобальта [27]*

Ни никель, ни кобальт не осаждаются сероводородом из растворов, содержащих ЭДТА. Однако кобальт в отличие от

никеля количественно вытесняется ионами кальция из комплекса:



*Методика.* К раствору, содержащему никель и кобальт, добавляют 0,2—0,5 г солянокислого гидразина, чтобы предотвратить окисление кобальта, достаточное количество ЭДТА и 10 мл 10%-ного аммиака. Насыщают сероводородом (осадка не образуется), добавляют хлорид кальция и сразу же перемешивают, чтобы ускорить отделение черного осадка сульфида кобальта. Через 30 мин осадок отфильтровывают, промывают водой, насыщенной сероводородом, и прокаливают до окисла. Окисел растворяют в серной кислоте, содержащей перекись водорода; в растворе, который содержит теперь кобальт и небольшие количества кальция, но не содержит никеля, методом электролиза или комплексометрического титрования определяют кобальт.

### **Отделение цинка от марганца и никеля [27]**

Из аммиачных растворов, содержащих нитрилотриуксусную кислоту, при действии сульфида аммония осаждается только цинк. Марганец и никель не дают осадка даже через 30 ч.

*Методика.* К раствору, содержащему цинк, марганец и никель, добавляют небольшой избыток нитрилотриацетата аммония, полученного растворением кислоты в водном аммиаке, и образующуюся смесь обрабатывают свежеприготовленным раствором сульфида аммония, 3—5 мл раствора солянокислого пиридина и 0,5 г роданида аммония, чтобы осадок сульфида цинка лучше отфильтровывался. Нагревают до кипения и оставляют на 2 ч. За это время студенистый осадок сульфида цинка коагулирует, становится плотным и легко отфильтровывается. Осадок сульфида цинка прокаливают, а остаток растворяют в серной кислоте. Цинк определяют гравиметрически или комплексометрически. При гравиметрическом методе в смеси, содержавшей 14,07 мг Zn и 103,8 мг Mn, было найдено 14,04 мг Zn, а в смеси, содержавшей 14,07 мг Zn и 58,69 мг Ni,— 14,03 мг Zn.

### **Осаждение тиацетамидом**

Флашка [34], изучавший осаждение катионов тиацетамидом в присутствии ЭДТА, нашел, что оно аналогично осаждению сероводородом. Преимущества тиацетамида перед сероводородом (получение более крупнозернистых осадков сульфидов, устойчивость реагента, не загрязняющего атмосферы), по-види-

мому, увеличивают перспективность аналитического применения ЭДТА для разделения катионов в форме сульфидов. Металлы можно определять после растворения сульфидов комплексометрически. Так, Флашка в работах [35, 36] изучал условия осаждения никеля и кобальта.

### Осаждение иодидом

Иодид-ион из растворов, содержащих ЭДТА, в присутствии буферной системы уксусная кислота—ацетат натрия осаждает только серебро и таллий. Все другие ионы, которые могут реагировать с иодид-ионом, например железо(III), медь(II), свинец, висмут и др., маскируются, превращаясь в комплексы с ЭДТА, которые устойчивы к действию иодида. В отсутствие серебра таллий(I) можно избирательно определить осаждением в форме иодида [34].

*Методика.* Раствор, содержащий  $Tl^+$ -ионы, а также свинец, медь, висмут, железо и др., обрабатывают раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и доводят pH до 4—5 с помощью буферной системы уксусная кислота—ацетат натрия. К кипящему раствору добавляют 8%-ный раствор иодида калия, чтобы избыток реактива составил около 2%. Осадок отфильтровывают через 12—16 ч, промывают буферным раствором ацетат натрия—уксусная кислота (1 М по обоим компонентам), предварительно насыщенным иодидом таллия и, кроме того, содержащим 1% иодида калия. Затем осадок промывают 60%-ным спиртом, сушат при 130 °C и взвешивают.

Результаты определений, проведенных в присутствии перечисленных выше ионов, весьма удовлетворительны. Определению мешают серебро и ртуть.

*Замечание.* В аммиачных растворах таллий образует с ЭДТА комплекс, устойчивый к действию иодида. Это обстоятельство, казалось бы, открывает возможность отделения серебра от таллия. Однако было установлено, что серебро в этих условиях осаждается неполно.

### Осаждение оксалатом

#### *Определение кальция*

Оксалат аммония используется как осадитель при количественном определении тория, редкоземельных металлов и особенно кальция. Последний количественно осаждается в форме оксалата кальция из аммиачных или слабокислых растворов.

В общем случае этому осаждению должно предшествовать отделение ионов, относящихся ко всем другим аналитическим группам, так как некоторые катионы мешают определению, образуя нерастворимые гидроокиси или оксалаты, хотя в кислой среде это проявляется в меньшей степени. Этилендиаминтетрауксусная кислота в данном случае особенно удобна для маскирования, так как в слабокислой среде (уксусная кислота) все другие катионы образуют устойчивые комплексы, которые не подвергаются гидролизу с выпадением оксалатов, и в то же время образуется чистый, удобный для фильтрования осадок оксалата кальция [38]. Однократного осаждения достаточно для определения кальция в присутствии ртути, свинца, висмута, меди, кадмия, мышьяка, сурьмы, железа, хрома, алюминия, титана, урана, бериллия, молибдена, вольфрама, церия, тория, никеля, кобальта, марганца, цинка, магния и, кроме того, фосфат-иона.

*Методика.* Раствор разбавляют приблизительно до 200 мл и гидроокисью аммония доводят его рН приблизительно до 4. Если на этой стадии образуется осадок, например если присутствует висмут, его отфильтровывают и отбрасывают. Добавляют достаточное количество динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (1—5 г) и затем 10—25 мл буферного раствора, приготовленного смешением 120 мл ледяной уксусной кислоты, 200 мл 20%-ного водного аммиака и 200 мл дистиллированной воды. Обрабатывают при кипячении 5%-ным раствором оксалата аммония и через 3—6 ч отделяют осадок оксалата. Кальций определяют или гравиметрически после превращения в  $\text{CaO}$  или  $\text{CaSO}_4$ , или титрованием с перманганатом, или комплексометрически.

В условиях определения бериллий и уран образуют растворимые оксалатные комплексы и, следовательно, не мешают анализу. Несколько удивительно то, что и титан не мешает определению. В слабокислом растворе его комплекс с ЭДТА хотя и лабилен, но все же достаточно устойчив, чтобы предотвратить гидролиз. Единственным мешающим элементом является олово(IV), которое осаждается в форме гидроокиси. Однако при комплексометрическом окончании может присутствовать и олово. Церий(IV) восстанавливается под действием ЭДТА в церий(III) и связывается в устойчивый комплекс. Если использовать достаточное количество маскирующего агента, то в растворе эти катионы могут содержаться в любом количестве. Так, при однократном осаждении в присутствии ЭДТА из раствора, содержащего 500 мг Fe и 8,24 мг Ca, по описанной методике было получено 8,21 мг Ca. Для иллюстрации возможностей этого метода ниже приведены два примера анализа конкретных объектов.

### **Определение кальция в сплаве со свинцом [38]**

**Методика.** Навеску сплава (1—5 г в зависимости от содержания кальция) растворяют в 50 мл азотной кислоты (1:1) и упаривают почти досуха. Разбавляют водой и в мерной колбе доводят объем раствора до 100 мл. Аликвотную часть полученного раствора вновь разбавляют приблизительно до 100 мл, добавляют 30—60 мл буфера и достаточное количество диатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и осаждают 5%-ным раствором оксалата аммония, как описано выше. Кипятят еще 15—20 мин, дают постоять 3 ч и заканчивают определение обычным образом. По этой методике в двух образцах с содержанием кальция 3,36 и 2,13% было найдено 3,47, 3,47, 3,46 и 2,08, 2,07, 2,04% этого металла соответственно.

### **Определение кальция в минералах [38]**

**Методика.** Навеску тонкоизмельченного образца (1—3 г) растворяют в соляной кислоте (1:3), обычным образом определяют кремневую кислоту и в мерной колбе доводят объем раствора до 250 мл. Аликвотную часть обрабатывают ЭДТА и буферным раствором и определяют кальций, как описано выше.

Этим экспресс-методом в апатите, содержащем 36,64% Са, было найдено 36,76, 36,64 и 36,81% этого металла, а в анкерите с содержанием Са 1,09% — 1,07 и 1,09%.

### **Осаждение сульфатом**

В современной аналитической практике для определения свинца и бария применяют количественное отделение в форме сульфатов. Для образования сульфата свинца требуется упаривание пробы с серной кислотой, а сульфат бария осаждают непосредственно из кислых растворов, содержащих барий, при добавлении сульфата. Сульфат бария, будучи одним из самых малорастворимых соединений (в 400 000 частях воды растворяется 1 часть соли), казалось бы, особенно удобен для проведения гравиметрического анализа, однако его осаждению посвящено очень много работ, так как он особенно часто бывает загрязнен другими металлами, присутствующими в растворе. Это явление легко можно объяснить с помощью различных теорий (захват примесей, образование твердых растворов или нерастворимых комплексов и т. д.), но его значительно труднее устранить на практике. Были предложены многочисленные методы получения чистого осадка сульфата бария даже в присутствии различных катионов (при определении бария или, чаще, сульфата). Однако методики, предусматривающие предварительное



отделение мешающих компонентов, все еще остаются самыми надежными.

Барий обычно определяют после отделения катионов первых трех аналитических групп в отсутствие кальция и стронция прямым осаждением разб. серной кислотой. Комплексообразующие агенты (винная, лимонная и щавелевая кислоты), которые были рекомендованы для маскирования некоторых мешающих элементов, не нашли на практике широкого применения. ЭДТА — намного более эффективный маскирующий агент по сравнению с ранее предложенными [38, 39]. Она не только образует устойчивые комплексы с большинством катионов, в том числе и со свинцом, в слабокислой среде, но и позволяет провести несколько неожиданную операцию переосаждения сульфата бария: осадок растворяется в аммиачном растворе ЭДТА и образуется снова, в чистом виде, при простом подкислении раствора. Прямое осаждение сульфата бария в присутствии ЭДТА без предварительного отделения других элементов имеет значение главным образом для определения сульфат-иона.

*Методика определения бария.* К пробе добавляют необходимое количество динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и ацетатным буфером (130 мл ледяной уксусной кислоты, 200 мл конц. водного аммиака и 200 мл воды) доводят рН до 4,5—5,0. Кипящий раствор обрабатывают достаточным избытком горячего 10%-ного раствора сульфата аммония, пока осаждение не закончится. Через 6 ч осадок отфильтровывают, промывают слабокислым 1%-ным раствором ЭДТА и либо прокаливают сразу после озоления, либо переосаждают. Во втором случае осадок растворяют на фильтре в горячем 3—5%-ном растворе ЭДТА в разб. аммиаке, фильтр тщательно промывают горячей водой, подкисляют горячий фильтрат соляной кислотой по метиловому красному. При этом сульфат бария осаждается вновь.

По этой методике барий можно определять в присутствии всех других катионов, за исключением стронция и кальция, если последний присутствует в более высоких концентрациях. Так, при анализе раствора, содержащего 414 мг свинца и 14,20 мг бария, прямым осаждением получено 14,11 мг Ва. Надежные результаты были также получены при определении бария в присутствии железа, алюминия, хрома и других тяжелых металлов.

*Методика определения сульфата.* Сульфат-ион осаждают из горячих растворов, содержащих ЭДТА, горячим раствором хлористого бария. Во всех других отношениях поступают так же, как и при осаждении бария сульфатом. Некоторые результаты приведены в табл. 18.

Очистку сульфата бария переосаждением изучали также Бусев и Киселева [40]. По их методике количественно осажденный

Таблица 18

## Определение сульфат-иона в присутствии различных катионов

$\text{SO}_4^{2-}$ , мг	Добавлено		Обнаружено $\text{SO}_4^{2-}$ , мг	Разность, %
	металла, мг	ЭДТА, г		
42,6	279,2 Fe	2,9	42,47	—0,39
51,1	223,4 Fe	2,2	51,25	+0,29
25,6	134,8 Al	2,0	25,47	—0,50
51,0	33,7 Al	0,4	51,14	+0,27
19,8	520,1 Cr	4,0	19,51	—1,45
25,7	58,6 Ni	0,75	25,79	+0,30
25,7	58,9 Co	0,75	25,60	—0,38

сульфат бария растворяют в 7%-ном аммиачном растворе ЭДТА, полученный раствор разбавляют до 300 мл, обрабатывают 0,5 мл серной кислоты (1:5), нагревают до кипения и подкисляют по метиловому красному соляной или серной кислотой. По опубликованным данным метод дает очень точные результаты.

В 50-х годах был опубликован ряд работ по осаждению сульфата бария в сочетании с методами косвенного комплексонометрического определения сульфат-иона [41].

## Осаждение хроматом

В качестве составной части обширного исследования по разделению щелочноземельных катионов Баллчо и Допплер [42, 43] описали очень простую методику отделения бария от магния, стронция и кальция путем осаждения хроматом аммония в присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты.

**Методика.** Раствор, содержащий щелочноземельные металлы, обрабатывают 10—12 мл 0,5 М ЭДТА, разбавляют, но не более чем до 100 мл, осторожно подкисляют до pH 5 и полученный раствор при кипячении обрабатывают по каплям хроматом аммония (1—2 г в 10 мл воды). Раствору дают остыть, отфильтровывают хромат бария, осадок промывают небольшим количеством холодной воды и сушат при 180 °С. Кальций и стронций количественно осаждаются из фильтрата в форме оксалатов. Оксалат стронция в осадке превращают в карбонат нагреванием с карбонатом калия и непрореагировавший оксалат кальция определяют титрованием с перманганатом. Более подробное описание методики читатель может найти в оригинальных статьях [42, 43].

## Осаждение гексамминкобальтихлоридом

Из растворов, содержащих карбонат аммония, бериллий осаждается насыщенными растворами гексамминкобальтихлорида в форме кристаллического комплекса состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{Be}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , который можно высушивать и взвешивать [44]. Благодаря очень хорошему коэффициенту пересчета (0,0410) этот метод пригоден для гравиметрического микроопределения бериллия [44]. ЭДТА используется для маскирования железа, алюминия и магния.

*Методика* [44]. Анализируемый раствор (0,5—3 мл) помещают в сосуд Эмхера для осаждения, добавляют кристаллик хлористого аммония и затем 50—100 мг динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Подщелачивают 0,5—1,0 мл 14%-ного водного раствора аммиака и тщательно встряхивают для лучшего отделения гидроокиси бериллия. Через 5—10 мин добавляют твердый карбонат аммония маленькими порциями, пока осадок не растворится, и прозрачный раствор обрабатывают на холоду 0,5—2,0 мл насыщенного раствора кобальтового реагента. Через 10—30 мин осадок отфильтровывают, промывают тремя порциями по 0,5 мл 0,2%-ного раствора осадителя, затем дважды по 0,5 мл 60%-ного водного спирта, 2—3 порциями по 0,5 мл абсолютного спирта и, наконец, 2—3 раза по 0,5 мл эфира и сушат 10 мин в вакуумном эксикаторе.

Пиртеа и Константинеску [45] применяли этот метод для определения бериллия в сплавах и минералах.

## Осаждение из гомогенного раствора

Картрайт [45a] опубликовал ряд интересных работ по исследованию осаждения из гомогенных растворов при выделении катиона в результате окисления комплекса металл—ЭДТА. В качестве примера этого общего принципа он избрал окисление перекисью водорода.

В количественном анализе принято проводить осаждение, обрабатывая раствор при подходящей температуре и при перемешивании большим или меньшим избытком реагента. Когда два раствора приходят в контакт, например когда капля реактива падает в раствор, временно образуются маленькие области, в которых концентрация реактива намного больше, чем в окружающем растворе. Это часто приводит к соосаждению других катионов, причем соосаждение можно лишь частично устранить, применяя перемешивание раствора и промывание осадка.

В последние годы был разработан новый способ количественного осаждения, который был назван осаждением из гомогенных растворов. По существу, он состоит в том, что осадитель

добавляют к раствору в такой форме или в таких условиях, что при смешении осадка не образуется. Лишь после смешения в результате дальнейшей обработки создаются условия для количественного осаждения. При осуществлении подобных методик осадок образуется постепенно во всем объеме гомогенного раствора. В данном случае удается предотвратить образование локального избытка осадителя, который, по-видимому, возникает при работе по большинству обыкновенных методик, являясь основной причиной соосаждения и других нежелательных явлений. Получаются крупнокристаллические плотные осадки, которые быстро оседают; их легко фильтровать и промывать. Адсорбция и соосаждение происходят в минимальной степени.

Большинство описанных до сих пор методик этого типа основаны на изменении рН (например, в результате гидролиза соответствующей соли при кипячении) или на постепенном выделении аниона (например, в результате омыления сложного эфира типа метилсульфата или этилоксалата). Ряд таких методик рассмотрел в последние годы Уиллард [46]. В некоторых случаях гомогенное осаждение основано на постепенном появлении в растворе катиона. Здесь можно указать на осаждение церия в форме соли  $\text{Ce}_2(\text{IO}_3)_7\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  в результате постепенного добавления персульфата аммония или бромата натрия к растворам, которые содержат церий(III). Соль церия(IV) отделяется в виде хорошо сформированных кристаллов в течение нескольких часов [47]. Разумеется, такого типа осаждение можно проводить с ограниченным числом катионов, которые могут существовать в двух окисленных состояниях и только одно из них реагирует с осадителем.

В методиках такого типа особенно применимы реагенты типа комплексонов, так как необходимые для реакции условия (изменение рН, разложение маскирующего агента) во многих случаях приводят к постепенному выделению катиона из его комплекса и, следовательно, к осаждению из гомогенного раствора. В настоящее время можно привести относительно мало примеров, но они заслуживают подробного изучения, потому что возможности метода еще не выявлены в достаточно полном объеме.

### Осаждение сульфата бария

Очень простая методика осаждения сульфата уже была описана при рассмотрении количественного определения сульфата по Пршибилу и Маричовой [39]. Свежеосажденный сульфат бария, отфильтрованный на бумажном фильтре, легко растворяется в горячем аммиачном растворе ЭДТА и затем переосаждается при подкислении соляной кислотой. Полученный таким образом сульфат бария содержит очень мало примесей. Преи-

мущество этого метода подтверждают данные других авторов [48].

При работе по этой методике изменения рН происходят относительно быстро, но не всегда равномерно, без скачков. Поэтому Хейн и Шупак [49] для получения ионов водорода рекомендуют использовать постепенный гидролиз персульфата аммония.

**Методика.** Осаждение проводят в стакане емкостью 250 мл, стенки которого не имеют царапин, чтобы предотвратить прилипание осадка к стенкам. Раствор, содержащий до 200 мг бария, разбавляют до 190 мл и на каждые 100 мг бария добавляют 3 мл 0,5 М аммиачного раствора ЭДТА; объем добавляемого раствора не должен превышать 5 мл. Если присутствуют другие катионы, добавляют необходимый избыток ЭДТА. Доводят рН до 10—11, добавляют 5 г персульфата аммония и после полного растворения помещают стакан на электрическую плитку, чтобы за 30 мин раствор нагрелся до 60 °С. При этой температуре начинается осаждение сульфата бария. Когда надосадочная жидкость станет прозрачной, проверяют рН с помощью индикаторной бумаги. Если рН выше 4—5, раствор охлаждают, добавляют 3 г персульфата и нагревают, как и в первый раз. В общем случае раствор приобретает окраску в результате образования продуктов окисления. Может также выпасть коричневый осадок, напоминающий осадок гидроокиси железа (III), но он полностью разрушается при окончательном прокаливании осадка бария. Через 2—5 ч надосадочную жидкость декантируют, осадок переносят на фильтр, промывают горячей водой и прокаливают при 900 °С. Охлажденный осадок смачивают каплей серной кислоты и еще раз прокаливают.

Осадок сульфата бария, образующийся при работе по этой методике, легко отфильтровывается. Кристаллы имеют увеличенные размеры и более однородны по форме.

Проведено сравнительное изучение этого и двух других существующих методов осаждения бария: метилсульфатом [50] и амидосульфоновой кислотой [51]. Метод дает хорошие результаты в присутствии натрия, калия, нитратов и броматов. Кальций замедляет образование осадка бария, а стронций частично осаждается в виде сульфата.

### Осаждение гидроокиси железа(III)

По данным Мак-Невина и Дантона [52] железо(III) можно количественно осадить в виде гидроокиси из растворов комплекса с ЭДТА, если весь маскирующий агент на холоду окислить перекисью водорода при рН 3—3,2. Гидроокись, образующаяся в виде плотного творожистого осадка, быстро оседает и

содержит минимальное количество адсорбированных катионов. Отклонения отдельных результатов определения от среднего, по данным авторов, составляют 0,016%. Описываемый метод аналогичен известной методике Уилларда и Танга [53], основанной на гидролизе мочевины.

**Методика.** К раствору соли железа(III) добавляют требуемое количество ЭДТА и 20 г хлористого аммония, нагревают до 30 °С, доводят pH до 3, добавляя соответственно кислоту или щелочь, и приливают 10 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Гидроокись железа(III) количественно отделяется в течение 1 ч. Осадок переносят на фильтр средней плотности, тщательно промывают горячим 3%-ным раствором нитрата аммония, озоляют и прокаливают, как обычно.

## ОСАЖДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАКТИВАМИ

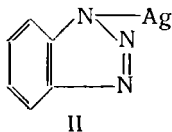
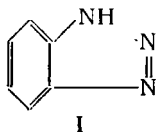
### Сильвон

Сильвон — 1,2,3-бензтриазол (I) — предложили в качестве реагента для количественного определения меди, серебра и цинка Ремингтон и Мойер [54], а позднее Тарасевич [55]. Сильвон осаждает железо(II), никель, кобальт, цинк и кадмий. Кертис [56] тщательно изучил условия, необходимые для количественного определения меди в присутствии ряда других катионов. Осадок  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_2$  можно взвесить или определить медь иодометрически или электролитически после сжигания. Имеются данные, что в некоторых случаях этот реагент гораздо удобнее сероводорода для отделения меди от катионов первой аналитической группы.

Бензтриазол — кристаллическое вещество, плавящееся при 96—97 °С и растворимое в хлороформе, спирте и бензоле; насыщенный водный раствор имеет концентрацию около 2%.

### Определение серебра

В слабокислом, нейтральном или аммиачном растворах сильвон осаждает серебро в виде белого осадка  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{N}_3$  (II). Содержание (47,74%) серебра в этом соединении благоприятно с аналитической точки зрения. Оно нечувствительно к действию света, нерастворимо в органических растворителях, но зато растворяется в кислотах и растворах цианидов и тиосульфатов.



Ченг [57] установил, что сильвон в сочетании с ЭДТА — весьма селективный реагент для гравиметрического и титриметрического определения серебра. Практически все двухвалентные катионы превращаются ЭДТА в комплексы, устойчивые к действию сильвона. Мешать может только железо(II), которое в присутствии ЭДТА восстанавливает ионы серебра до металла. Поэтому железо(II) необходимо предварительно окислить. Аналогичная обработка необходима и в случае ртути(I). Сурьму, бериллий и титан маскируют винной кислотой. Хлорид-, бромид-, фторид-, сульфат-, нитрат-, фосфат- и ацетатионы не мешают определению серебра, но иодид-, цианид- и тиосульфат-ионы должны отсутствовать. Осадок, содержащий серебро, можно сушить при температуре до 175 °С без разложения.

*Методика.* К раствору, содержащему 10—100 мг серебра, добавляют динатриевую соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (1—10 г в зависимости от количества мешающих металлов) и достаточное количество водного раствора аммиака до слабокислой или нейтральной реакции среды. Нагревают до 60—90 °С, приливают 10 мл 2,5%-ного раствора сильвона и нагревают еще 15 мин при 60 °С. Дают охладиться до комнатной температуры, осадок отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр средней плотности, промывают 5—6 раз водой порциями по 10 мл и сушат при 110 °С в течение 1—2 ч. Коэффициент пересчета равен 0,4774.

*Раствор реагента.* Растворяют 2,5 г сильвона в 30 мл конц. водного аммиака и дистиллированной водой доливают до 100 мл.

*Замечание.* Ченг рекомендует, кроме того, титриметрический метод определения серебра. Осадок растворяют в азотной кислоте (1:1), раствор разбавляют до 50 мл водой и добавляют аммиак до слабощелочной реакции. Переосажденную соль извлекают известным количеством 0,05 н. раствора цианистого калия и избыток цианид-иона титруют по Либиху и Дениже [58]. В качестве индикатора используют иодистый калий, вызывающий появление мути в конце титрования.

Нордлинг применил метод Ченга для гравиметрического определения серебра в рафинированном висмуте [59]: указанный метод позволяет определить 0,01—0,10% серебра.

*Методика.* Растворяют 15 г висмутовых опилок в 100 мл азотной кислоты (3:7), кипятят для удаления окислов азота, добавляют 30 г динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты и, если необходимо, продолжают нагревать до полного растворения. По охлаждении добавляют концентрированный водный аммиак (30 мл) и фильтруют. Фильтрат разбавляют водой до 300 мл, проверяют реакцию раствора (она должна быть слабощелочной) и приливают 10 мл раствора сильвона. Нагревают при 80 °С в течение 30 мин, осадок отфильтровы-

вают на пористом стеклянном фильтре средней плотности, промывают 10 раз горячей водой и сушат 1—2 ч при 100 °С.

В трех стандартных образцах, содержавших 0,033, 0,061 и 0,090% серебра, при работе по этой методике было обнаружено 0,032, 0,063 и 0,090% серебра.

### *Определение палладия [60]*

Из платиновых металлов сильвон количественно осаждает только палладий. Рутений дает красную окраску, а осмий — желтую (на холоду). При повышенных температурах осадки образуют также рутений(III) и платина(II). Добавление ЭДТА в значительной степени устраняет помехи. С избытком сильвона при нагревании платина(II) дает легкое помутнение, а рутений медленно образует коричневый осадок. Все другие металлы платиновой группы эффективно маскируются ЭДТА. По данным авторов, этот метод можно использовать для определения палладия в растворах его хлорида, которые содержат лишь следы других платиновых металлов. Методику допустимо использовать в присутствии довольно больших количеств (10—20 мг) нитрат- и сульфат-ионов. Прочие двухвалентные и трехвалентные катионы также маскируются ЭДТА.

*Методика.* К раствору, содержащему 2—50 мг палладия, добавляют 10 мг 2 М ацетатного буфера, 5—10 мл 4%-ного раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и небольшой избыток 2,5%-ного раствора сильвона в 50%-ной водной уксусной кислоте. Нагревают 10 мин до 60—90 °С, охлаждают, переносят осадок  $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)_2\text{Cl}_2$  в стеклянный тигель с пористым дном, промывают соляной кислотой (1 : 100) и, наконец, несколько раз дистиллированной водой и сушат 1 ч при 110 °С. Коэффициент пересчета равен 0,2566.

### **Висмутол II**

Висмутол II представляет собой 5-меркапто-3-фенил-1,3,4-тиадиазолтион-2. Висмутол II образует белые игольчатые кристаллы, т. пл. 250 °С, растворим в воде и этаноле. Впервые он был синтезирован Бушем [61], а аналитические свойства его калиевой соли были систематически изучены Дубским и сотр. [62]. Висмутол II образует нерастворимые хелаты (III) с рядом катионов. Многие из этих комплексов окрашены. Дубский предложил использовать реактив для очень чувствительной пробы на висмут(III). Позднее были разработаны количественные колориметрические и гравиметрические методики [63].

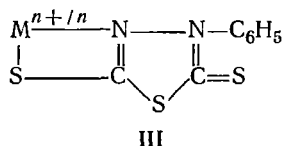
В присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты и тартрата в слабокислых и аммиачных растворах висмутол реаги-



рует только с ртутью(II), палладием, серебром и, по данным Маямдара [63], с таллием(I). Со временем были разработаны гравиметрические методики для определения всех этих элементов.

### Определение ртути

Шедивец [64] показал, что в отсутствие этилендиаминтетрауксусной кислоты соли ртути(II) дают с висмутолом осадки переменного состава, что объясняется частичным восстановлением двухвалентной ртути в одновалентную. Однако в присутствии ЭДТА образуется ярко-желтое соединение, состав которого соответствует формуле (III) и которое содержит 30,81% ртути и 29,54% серы. Большинство посторонних катионов маскируют ЭДТА, а титан, сурьму и бериллий — винной кислотой.



**Методика.** К раствору, содержащему 20—100 мг ртути, добавляют необходимое количество динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и, если необходимо, калийнатрийтарtrat и затем 10 мл 20%-ного раствора нитрата аммония. Нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину, разбавляют до 200—300 мл, нагревают почти до кипения, приливают небольшой избыток 2,5%-ного водного раствора висмута и кипятят в течение небольшого промежутка времени. Горячий раствор отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр, осадок промывают дистиллированной водой и сушат при 105 °С. Коэффициент пересчета 0,30805. Из наиболее часто встречающихся металлов определению мешает только серебро, которое следует удалять в виде хлорида. Ожидалось, что будет мешать таллий(I), но фактически этого не наблюдалось (см. ниже определение таллия). Из анионов некоторые помехи создает иодид-ион.

### Определение серебра

Висмутол количественно осаждает серебро из растворов, содержащих небольшие количества аммиака, в виде желтой, легко отфильтровываемой соли  $\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_3)$ , содержащей 32,28% серебра. Соль нечувствительна к свету. По термогравиметрическим данным, она устойчива к нагреванию до температуры 280 °С. Действие других элементов было исследовано Малинecom [65] и позже Маямдаром [66]. В присутствии этилендиаминтетрауксусной кислоты и, при необходимости, цитрат- и тартрат-

ионов определению серебра по этой методике не мешают практически все другие элементы, за исключением ртути и палладия. Уранил-ионы можно маскировать тироном, но при избытке этого реактива для серебра получаются заниженные результаты. Таллий не мешает анализу, если осаждение проводят при pH 8—9; однако, как правило, серебро осаждается при pH 5—7.

**Методика.** К раствору, содержащему 5—20 мг серебра (по этой методике можно определить менее 1 мг Ag), добавляют 1—2 мл раствора ацетата аммония, достаточное количество твердой динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и водного раствора аммиака до щелочной реакции по фенолфталеину. Разбавляют до 200 мл, доводят до кипения и осаждают серебро небольшим избытком реагента. Вначале появляется желтая муть, а при перемешивании образуется желтый осадок. Осадок отфильтровывают, не охлаждая, через стеклянный тигель с пористым дном (типа G 3 или G 4), промывают горячей водой и сушат при 105 °С. Коэффициент пересчета 0,3228.

По данным Малинека [65], хлориды, нитраты и сульфаты не мешают определению; Маюмдар [66] сообщает, что по этой методике серебро можно осадить даже из растворов, содержащих цианид-ион, что можно использовать для дальнейших разделений, например отделения серебра от палладия (II) или золота (III). Малинек установил, что висмутоловый метод очень удобен для определения серебра в шлаках, когда содержание двуокиси кремния таково, что купелирование провести нельзя.

### ***Определение серебра в шлаках [65]***

В принципе метод состоит в следующем: пробу сплавляют, упаривают с серной кислотой, отфильтровывают двуокись кремния и осаждают катионы первой и второй групп сероводородом. Осадок сульфидов растворяют в конц. азотной и серной кислотах и серебро осаждают после разбавления, нейтрализации, добавления маскирующих агентов, как описано в предыдущем разделе. Авторы сообщают, что результаты, полученные при работе по этой методике, превосходно согласуются с результатами классического хлоридного метода и, несомненно, надежнее результатов, полученных колориметрическим методом с дитизоном. Метод, по-видимому, эквивалентен сильвоновому методу Ченга [57].

### ***Определение серебра в присутствии других благородных металлов***

По Маюмдару [66], серебро можно отделить от  $\text{OsO}_4^{2-}$ ,  $\text{Os}^{4+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{3+}$  и  $\text{Rh}^{3+}$  осаждением с висмутолом в присутствии этилендиаминтетраацетата при pH 5—9. Золото (III) можно мас-

кировать тиосульфат-ионом при рН 8—9, а палладий — цианистым калием при рН 6. Платина, которая частично маскируется под действием ЭДТА и тартрата, все же до некоторой степени мешает анализу.

### **Определение палладия**

Маюмдар [67] рекомендует использовать смесь винной или лимонной кислоты с ЭДТА для маскирования ряда других металлов при осаждении палладия висмутолом II при рН 3,5—8,5. Упомянутая выше группа платины при рН 6,6—8 не мешает.

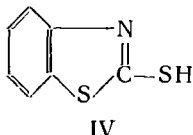
### **Определение таллия [69]**

Таллий(I) количественно осаждается висмутолом II при 10 °С в широком диапазоне кислотности. Отделение таллия от других металлов достигается осаждением при рН 4—6 в присутствии ЭДТА. Но для маскирования некоторых катионов лучше использовать тартраты или цианиды при рН 7—9.

*Замечание.* Маюмдар, посвятивший ряд статей аналитическому применению висмута, рекомендует для некоторых элементов вместо гравиметрического окончания использовать косвенное комплексометрическое титрование. По этой методике соль висмута (с висмутом, свинцом и др.) извлекают аммиачным раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты и избыток ЭДТА титруют обратным стандартным раствором магниевой соли. Этот метод, разумеется, можно использовать только в случае тех солей, которые растворяются в растворе ЭДТА. Подробные описания методик читатель может найти в работе [69].

*Раствор реагента.* Во всех случаях употребляют свежеприготовленный 0,5—2,5%-ный водный раствор висмута.

### **Меркаптобензтиазол**



IV

Меркаптобензтиазол (бензтиазолтиол-2) (IV) широко применяется для ускорения вулканизации каучука («каптокс», «каптакс», «вулканит-меркапто»). Соединение кристаллизуется в виде белых игл, т. пл. 179 °С. Оно нерастворимо в воде, но до некоторой степени растворяется в этаноле, эфире и ледяной уксусной кислоте. Меркаптобензтиазол растворяется в растворах

щелочей. Благодаря наличию тиольной группы он весьма напоминает по своим реакциям висмут  $\text{II}$ . С некоторыми катионами в слабокислом или аммиачном растворе дает хорошо образованные осадки, пригодные для гравиметрических определений. Реактив изучали Спаку и Кураш [70, 71], предложившие применить его для гравиметрического определения меди, кадмия, свинца, таллия, висмута и золота. Влияние маскирующих веществ на селективность осаждения аналогично их влиянию на селективность осаджений с висмутолом. В присутствии ЭДТА и лимонной или винной кислоты осаждаются только  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pd}$ .

### *Определение серебра*

Описанные Малинеком и Ржехаком [72] условия определения серебра с помощью меркаптобензтиазола сходны с условиями проведения анализа с применением висмута  $\text{II}$ .

*Методика.* К раствору, содержащему 10—100 мг серебра, добавляют достаточное количество динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и при необходимости винную кислоту и 1—3 мл 50%-ного раствора ацетата аммония. Нейтрализуют по фенолфталеину водным аммиаком и обрабатывают кипящий раствор небольшим избытком реагента. Раствор сначала становится мутным, как молоко, а при дальнейшем нагревании на водяной бане выпадает желтый творожистый осадок. Горячую суспензию фильтруют через стеклянный пористый фильтр средней плотности, осадок промывают приблизительно 1 н. водным аммиаком и сушат при  $110^\circ\text{C}$ . Осадок нечувствителен к свету и имеет постоянный стехиометрический состав  $\text{Ag}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)$ , соответствующий 39,25%-ному содержанию серебра. Методика пригодна для определения серебра в присутствии высоких концентраций свинца.

*Раствор реагента.* Применяют свежеприготовленный прозрачный 5%-ный раствор в 0,5 М водном аммиаке.

### *Определение ртути [72]*

Ртуть определяют, по существу, по той же методике, что и серебро. Однако в этом случае необходимо предпринимать некоторые меры предосторожности, так как осадок  $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2$  чувствителен к действию повышенных температур во время осаждения и высушивания. Кроме того, на состав осадка влияет величина  $\text{pH}$ , при которой он образуется. При длительном нагревании в сильнощелочных средах желтый осадок превращается в коричневое аморфное вещество нестехиометрического состава. По этой причине перед внесением осадителя раствор не нагревают; добавляют большее количество (5 мл) 50%-ного ацетата

аммония и осадок сразу же отфильтровывают. Выход при 110 °С заканчивается, как правило, в течение 30 мин. Коэффициент пересчета равен 0,3767.

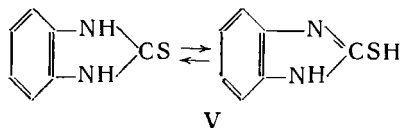
### Определение палладия

Маямдар [73] использовал меркаптобензтиазол для осаждения палладия из растворов (pH 6—8), содержащих ЭДТА и цитрат или тартрат, в присутствии большинства других элементов, включая металлы группы платины. Для маскирования свинца, серебра и ртути рекомендован иодид, а для маскирования золота(III) — тиосульфат. Красные кристаллы  $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2$  устойчивы при температурах до 388 °С. Осадок можно взвесить после высушивания при 110 °С или растворить в растворе цианистого калия и определить палладий обратным титрованием с нитратом серебра.

*Замечание.* Титриметрическое окончание можно применять и при других определениях, описанных выше.

### 2-Меркаптобензимидазол

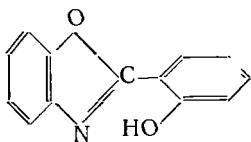
Поведение меркаптобензимидазола (V) по отношению к катионам очень сильно напоминает поведение двух предыдущих реагентов. Это соединение рекомендовано Штайгманном [74] в качестве превосходного реагента на палладий и Курашем [75] для гравиметрического определения меди, кадмия и свинца. Позднее оно было использовано Маямдаром [76] для отделения палладия от других металлов в условиях, описанных выше для родственных реагентов (pH 6—8 в присутствии ЭДТА и цитрата или тартрата). Палладиевая соль  $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2$  образует кристаллы, устойчивые к нагреванию до 447 °С.



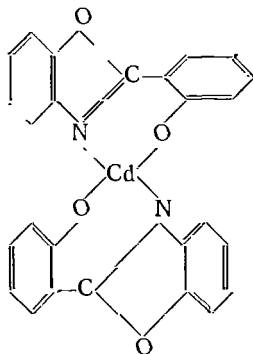
### 2-о-Оксифенилбензоксазол

2-о-Оксифенилбензоксазол (VI) в качестве аналитического реагента предложил использовать Фрейзер [77, 78], который, кроме того, тщательно исследовал его комплексы. Подобно 8-оксихинолину, это соединение образует хелаты с рядом металлов. Уолтеру и Фрейзеру [79] удалось показать, что оно очень селективно реагирует с кадмием. Спиртовой раствор реагента количественно осаждает кадмий из щелочных растворов, со-

державших тартрат-ионы, в форме желтой комплексной соли  $\text{Cd}(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2$  (VII).



VI



VII

Гравиметрическое определение кадмия по этому методу имеет ряд преимуществ, в частности низкий коэффициент пересчета, равный 0,20019. В указанных условиях определению кадмия мешают только медь и при более высоких концентрациях никель и кобальт.

С другой стороны, в присутствии ЭДТА реактив становится специфичным на медь, так как кадмий, никель и кобальт образуют устойчивые комплексы и не реагируют с осадителем. Учтя это, Барн и Робертсон [80] разработали метод определения меди и рекомендовали его для определения меди в различных сплавах.

### Определение меди

**Методика.** К раствору, содержащему медь и другие катионы, добавляют ЭДТА в количестве, приблизительно в пять раз большем, чем это необходимо для реакции с катионами, которые следует маскировать. Добавляют 5%-ный раствор гидроокиси натрия до pH 11,5 и приливают избыток насыщенного спиртового раствора осадителя. На избыток реактива указывает голубая флуоресценция надосадочной жидкости. Смесь нагревают 30 мин на водяной бане и фильтруют через стеклянный фильтр с пористым дном средней плотности. Осадок тщательно промывают 5%-ным водным этанолом, затем эфиром и сушат до постоянного веса при температуре 130—140 °C. Коэффициент пересчета 0,1313. Анализ не мешают ни один из элементов, гидроокиси которых не осаждаются из раствора в присутствии ЭДТА при pH 11,5. Осаждение алюминия, железа и никеля можно предотвратить, добавляя тартрат. Большие количества алюминия мешают даже в присутствии тартрата. Поэтому в таких случаях

(см. ниже) используют другую методику с предварительным осаждением меди из кислого раствора. По этой методике можно определить 1—65 мг меди.

*Раствор реагента.* 1%-ный насыщенный этанольный раствор.

### **Определение меди в бронзах**

Растворяют 0,2 г сплава в соответствующем количестве азотной кислоты, добавляют 3 г ЭДТА и доводят рН до 11—12 5%-ным раствором гидроокиси натрия. Осадок гидроокиси отфильтровывают через бумажный фильтр и осаждают медь из фильтрата небольшим избытком реактива.

### **Определение меди в чугунах**

Методика аналогична методике определения меди в бронзах. Чтобы предотвратить отделение гидроокиси железа (III), добавляют тартрат натрия (15 г тартрата натрия и 3 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты на 0,5 г сплава).

### **Определение меди в сплавах алюминия**

Как указывалось выше, большой избыток алюминия мешает определению меди даже в присутствии тартрата, и поэтому медь сначала осаждают из кислого раствора. В этих условиях алюминий остается в растворе.

*Методика.* Растворяют 1,0—1,5 г сплава в смеси соляной и азотной кислот, разбавляют до 50 мл и подщелачивают до рН 3—4 5%-ным раствором гидроокиси натрия. Осаждают медь, как описано выше, отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр и, не взвешивая, растворяют в разб. соляной кислоте. Раствор разбавляют, добавляют 1 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, доводят рН до 11—12 и далее поступают, как описано в первой методике определения меди.

В литературе сообщается, что при проведении анализов по этой методике были получены превосходные результаты. Так, серия анализов из восьми определений меди в сплаве, содержавшем 6,44% этого металла, дала 6,40—6,43% Cu, а в серии из девяти анализов алюминиевого сплава, содержавшего 2,48% Cu, было получено 2,48% — 2,52% Cu.

## **Купферон**

Купферон представляет собой аммониевую соль нитрозофенилгидроксиламина  $C_6H_5N(NO)ONH_4$ . В качестве аналитического реактива он был предложен Баудишем [81] в начале XX в.

Тривиальное название, под которым он широко известен в настоящее время, было дано ему из-за его способности давать осадки с медью и железом. Однако купферон ни в коей мере не является селективным реагентом на эти два элемента, так как он дает нерастворимые соединения с рядом других элементов, например ураном, танталом, ниобием, титаном, цирконием и оловом. Его часто используют для отделения железа от хрома и алюминия или для количественного осаждения титана. Описаны также некоторые другие разделения. И в случае купферона способность этилендиаминтетрауксусной кислоты образовывать хелаты в значительной степени повышает селективность реагента, открывая пути к новым возможностям для аналитического разделения трудноразделимых смесей. Купферон в сочетании с ЭДТА и иногда с другими комплексообразующими агентами типа винной кислоты нашел, например, применение в очень селективном методе определения урана и при отделении титана от железа и алюминия. Были даже достигнуты частичные успехи в одной из наиболее трудных аналитических задач — отделении тантала от ниобия. Экспериментальные вопросы проведения таких работ будут рассмотрены ниже.

### *Определение урана*

Бибер и Вечерша [82] подробно изучили количественное отделение урана(VI) от других элементов. Уранил-ион осаждается купфероном из нейтральных водных растворов на холоду в виде кристаллического комплекса состава  $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{NH}_4$ . Осаждение может произойти мгновенно или с некоторой задержкой, но седиментация в любом случае протекает быстро. Термогравиметрический анализ выделенного осадка показал, что он устойчив при температурах от 100 до 130 °C, а при температурах выше 600 °C количественно превращается в  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Поскольку комплекс относительно растворим (0,7 г в 1 л), рекомендуется использовать 2—3-кратный избыток реагента при pH 4—9. Сжигание до  $\text{U}_3\text{O}_8$  считается более надежным, чем взвешивание самого осадка. Добавление ЭДТА приводит к маскированию большинства двух- и трехвалентных металлов, а также тория и в небольших количествах циркония и титана. При добавлении винной кислоты устраняется мешающее действие сурьмы(III) и олова(IV), алюминия, ниобия и тантала. Большие количества циркония и титана следует предварительно осадить купфероном из 10%-ной серной кислоты, а бериллий осадить по Пришибилу и Адаму (стр. 93) аммиаком в присутствии оксалата.



**Методика.** К раствору, содержащему уран и другие ионы, добавляют достаточное количество раствора аммониевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, которую легче удалить промыванием, чем динатриевую соль, разбавляют до 150—200 мл, доводят pH до 7—8 водным аммиаком и охлаждают до 10 °С. Приливают избыток 2%-ного водного раствора купферона. Осаждение вначале происходит медленно, но его можно ускорить, потерев стенки стакана стеклянной палочкой. Через 10—20 мин количественно оседает оранжево-желтый кристаллический осадок. Его отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 0,2%-ным раствором купферона, сушат и прокаливают при 800—1000 °С. Остаток представляет собой  $U_3O_8$ .

**Замечание.** Весьма сходная методика разработана независимо Майюндаром и Чаудхури [83]. Они рекомендуют проводить осаждение при 10 °С из растворов, содержащих ЭДТА и буферную систему ацетат аммония—уксусная кислота (pH 6—7). Согласно предварительному сообщению, авторы получили удовлетворительные результаты при отделении урана от катионов первой аналитической группы, а также хрома, тория, алюминия, ванадия, вольфрама и молибдена.

### ***Определение урана в смоляной обманке и рудных концентратах***

Бибер и Вечерша [82] применили свой метод для определения урана в рудах типа смоляной обманки и концентратах.

**Методика.** Тонкоизмельченную пробу (0,1—0,2 г) разлагают азотной кислотой в стакане емкостью 400 мл, добавляют 10 мл конц. серной кислоты и упаривают на песчаной бане до прекращения выделения паров. Охлаждают, разбавляют водой, отфильтровывают нерастворимый осадок двуокиси кремния и сульфата кальция (а также сульфата свинца, если он образуется). Затем фильтрат обрабатывают, как описано в предыдущем разделе, с тем отличием, что в качестве промывной жидкости используют 0,2%-ный раствор купферона, содержащий некоторое количество аммониевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (pH 7—8). На проведение определения требуется 60—90 мин.

**Замечание.** Если проба содержит довольно большие количества титана или циркония, они могут выпасть в осадок вместе с ураном. В таких случаях фильтр с осадком переносят в стакан и упаривают с 20 мл азотной и 10 мл конц. серной кислоты до появления дыма. Затем раствор разбавляют настолько, чтобы он был 10%-ным по серной кислоте, и осаждают титан и цирконий купфероном. После удаления осадка фильтрованием уран осаждают из фильтрата, предварительно нейтрализовав его, тем же самым реагентом.

### **Определение титана и железа**

Вечерша и Бибер [84] подробно изучили условия, необходимые для одновременного определения титана и железа с помощью купферона. Из растворов, содержащих ЭДТА, титан осаждается количественно при нейтральной реакции, в то время как железо выпадает в осадок только при довольно сильном подкислении раствора.

**Методика.** К кислому раствору, содержащему титан и железо, добавляют ЭДТА в количестве, немного большем, чем требуется для реакции, разбавляют до 150 мл и нейтрализуют водным аммиаком по бромкрезоловому пурпурному (красная окраска; pH 7). Охлаждают до 10 °С, добавляют 10 мл 30%-ного раствора ацетата аммония и затем 1,5-кратный избыток купферона в виде 4%-ного водного раствора. Спустя 10 мин осадок количественно переносят на фильтр, промывают холодным 1%-ным раствором хлористого аммония, сушат и прокаливают до  $TiO_2$  (коэффициент пересчета 0,5995). Фильтрат обрабатывают дополнительным количеством купферона и подкисляют. Осадок выделяют и прокаливают до  $Fe_2O_3$ .

Вечерша и Бибер сообщают, что их методика не применима для отделения титана от алюминия, так как последний частично осаждается купфероном даже в присутствии ЭДТА. С другой стороны, Маюмдар и Чаудхури [83] получили удовлетворительные результаты при отделении титана от ряда других металлов, включая алюминий, используя 10—15-кратный избыток ЭДТА для маскирования. Эти авторы также определяли железо (или ванадий или цирконий) в фильтрате, полученном после отделения титана, опять-таки в виде купферонового комплекса, образующегося при подкислении конц. соляной кислотой.

Ниже приведена методика, которую разработали чешские химики для анализа ферротитана и титановых белил.

### **Определение титана в ферротитане**

Пробу (0,1 г) растворяют в 50 мл царской водки, охлаждают, добавляют 10 мл серной кислоты и упаривают на песчаной бане до прекращения выделения белого дыма. Охлаждают, добавляют 30 мл конц. соляной кислоты и 100 мл горячей воды и, если необходимо, отфильтровывают нерастворимую двуокись кремния (ее прокаливают и упаривают с плавиковой кислотой; остаток обычным образом сплавляют с бисульфатом калия). Ферротитановые сплавы обычно содержат некоторое количество алюминия, так что титан нельзя непосредственно осадить из нейтрального раствора в присутствии ЭДТА. Необходимо поступать по следующей методике: раствор подкислить и осадить титан

вместе с железом при 10 °С 4%-ным раствором купферона. Спустя 10 мин отфильтровать, промыть осадок 10%-ной соляной кислотой, растворить осадок вместе с фильтром в смеси азотной кислоты (50 мл, 1:1) и 40%-ной перекиси водорода (20 мл) путем кипячения до полного исчезновения последних остатков смолы (около 10 мин). Полученный раствор содержит только железо и титан. Титан определяют по методике, описанной выше. По этой методике были получены очень хорошие результаты: так, в ферротитановом сплаве, содержащем 40% Ti, в трех анализах было обнаружено 40,00, 40,00 и 40,18% этого металла.

### *Определение титана в титановых белилах*

Пробу красителя (0,1—0,3 г) сплавляют с ~10—20-кратным по весу количеством бисульфата калия, отфильтровывают двуокись кремния и обычным образом извлекают титан, захваченный осадком двуокиси кремния. Титан и железо осаждают купферомом после подкисления соляной кислотой, как описано в предыдущем разделе, и дальнейший анализ проводят точно таким же образом.

*Замечание.* Было бы интересно проверить расхождение в результатах чехословацких и индийских химиков относительно влияния алюминия. Если окажется, что в присутствии ЭДТА алюминий не мешает в конечном счете осаждению титана, то обе методики — для ферротитановых сплавов и для титановых белил — значительно упростятся, поскольку отпадет стадия одновременного осаждения титана и железа из кислого раствора.

### *Отделение ниобия от тантала и других элементов*

По данным Маюмдара и Чаудхури [85], ниобий можно количественно отделить от тантала. Осаждение купферомом проводят из растворов, содержащих 5% винной кислоты, при pH 4,5—5,5, добавляя хлорид олова(II) или олова(IV) для ускорения коагуляции. Если эти реактивы не добавлять, осаждение ниобия не будет полным, особенно в присутствии больших количеств тантала, удерживающего ниобий в растворе. В описанных условиях ниобий можно надежно отделить от тантала при соотношении между количествами металлов от 30:1 до 1:30. Осадок комплекса ниобия, который содержит также небольшое количество добавленного олова, сплавляют с бисульфатом калия, прозрачный плав растворяют в 100 мл 5%-ной винной кислоты, олово осаждают сероводородом, а ниобий еще раз осаждают купферомом. Первое осаждение ниобия (в присутствии олова) можно проводить также с добавлением ЭДТА: в этом случае ниобий удастся отделить от всех элементов, за исключением

урана, бериллия, титана и фосфат-иона. Метод успешно применялся для анализа ниобиево-молибденовой нержавеющей стали по методике, описанной ниже.

### **Определение ниобия в стали [85]**

**Методика.** Растворяют 1 г стали в конц. соляной кислоте, разбавляют приблизительно до 200 мл водой, вносят 6—7 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и 0,5 мл 5%-ного раствора хлористого олова и доводят рН до 5, добавляя несколько миллилитров раствора ацетата аммония. Раствор охлаждают льдом и осаждают ниобий 5%-ным водным раствором купферона. Осадок количественно отделяют, сплавляют с бисульфатом калия, плав растворяют в 5%-ной винной кислоте, добавляют 5—6 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и еще раз осаждают ниобий купфероном. Осадок еще раз сплавляют с бисульфатом калия, растворяют в винной кислоте и осаждают олово сероводородом. Ниобий осаждают еще раз, не добавляя маскирующих агентов, и прокаливают до  $Nb_2O_5$ .

В образце стали, который по Британскому химическому стандарту содержал 0,82% ниобия, по этой методике было обнаружено 0,84% этого металла.

### **Диметилглиоксим**

Диметилглиоксим (диацетилдиоксим, часто именуемый реактивом Чугаева) — один из наиболее старых органических реактивов, изучавшийся за последние 50 лет бесчисленным числом авторов. Его с некоторыми оговорками считают совершенно специфическим реактивом для определения никеля и палладия. Тем не менее, чтобы повысить селективность определения этих элементов, были исследованы различные комплексообразующие агенты по примеру хорошо известного маскирования железа винной кислотой при определении никеля. В последние годы внимание было сконцентрировано на использовании этилендиаминтетрауксусной кислоты при определении палладия и N, N-бис-(оксипропил)глицина при анализе на никель.

### **Определение палладия [86]**

Гравиметрическое определение палладия с диметилглиоксимом основано на исключительно селективном осаждении комплекса из достаточно кислых растворов. Из анионов мешают только нитрат-ионы. Однако имеющиеся в литературе противоречивые результаты свидетельствуют о том, что проблема отде-

ления палладия от металлов группы платины еще не решена достаточно удовлетворительно. По данным последних работ, палладий нельзя осадить количественно из нейтральных или слабокислых растворов, содержащих соли аммония. Лотт, Витек и Ченг [86] рекомендуют проводить осаждение при pH 5,5 и температуре 60—70 °C в присутствии этилендиаминтетрауксусной или нитрилтриуксусной кислоты с ацетоновым раствором диметилглиоксима. Осадок в дальнейшем выделяют и сушат при 125 °C обычным образом. По этой методике палладий можно определить в присутствии всех широко распространенных металлов, а также следовых количеств иридия, осмия, родия и рутения. Подробности читатель может найти в оригинальной работе.

### **Определение никеля [87]**

Неблагоприятное влияние железа и кобальта на результаты определения никеля отмечалось многими авторами. Эти металлы даже в присутствии винной кислоты образуют аморфный красновато-коричневый осадок  $\text{FeCoC}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_6$ . Однако определение никеля все же возможно, если перевести железо в двухвалентное состояние. Очень перспективен, по-видимому, метод Бирна и Робертсона [87], которые для маскирования железа и кобальта предложили использовать N, N-бис-(оксиэтил)глицин. Этот реагент образует с железом настолько прочный комплекс, что железо не осаждается из раствора даже при pH 11. Комплексы железа и кобальта устойчивы к действию диметилглиоксима. Никель, напротив, образует, вероятно, лишь неустойчивое внутрикомплексное соединение, так как под действием диметилглиоксима он количественно осаждается из раствора даже в присутствии маскирующего агента. Чтобы предотвратить осаждение никеля, необходимо присутствие чрезвычайно больших количеств N, N-бис-(оксиэтил)глицина (50 г и более). Для определения никеля в присутствии больших количеств железа и некоторых количеств кобальта к раствору добавляют приблизительно в два раза больше маскирующего агента, чем необходимо для реакции с железом и кобальтом, и затем обрабатывают диметилглиоксимом. Раствор нагревают до кипения, обрабатывают аммиаком до слабощелочной реакции и через 1 ч количественно отделяют осадок. По этой методике получены весьма удовлетворительные результаты: так, в растворе, содержащем 33,8 мг никеля, 825 мг железа и 7,5 мг кобальта, обнаружено 33,7 мг Ni.

### **Оксин**

8-Оксихинолин, широко известный под названием оксин, был введен в аналитическую практику Бергом [88] и Ханом [89]. С большинством катионов он образует хелаты, которые нераста-

воримы в воде, но растворяются в различных органических растворителях. Большинство комплексов имеет стехиометрический состав. Их можно взвешивать либо как таковые, либо бромометрически определять содержание в них органического компонента. Лишь в редких случаях осадок прокаливают до окиси металла. Коэффициенты пересчета комплексов оксина малы и поэтому благоприятны для применения в весовом анализе. Реагент не очень селективен: в целом он применяется для определения 31 элемента. Однако соответствующим подбором кислотности и комплексообразующих агентов были разработаны методики для определения различных катионов в смесях. Применение ЭДТА в сочетании с оксином позволило значительно повысить селективность последнего и расширило возможности его применения для определения металлов.

Таблица 19

## Определение металлов с помощью 8-оксихинолина

Без ЭДТА		
I $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $\text{CH}_3\text{COOH}$	II $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ $\text{NH}_4\text{OH}$	III $\text{CH}_3\text{COONa}$ $\text{NaOH}$ Винная кислота
Осаждает все широко распространенные металлы, а также $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , $\text{VO}_3^-$ , $\text{UO}_2^{2+}$ ; не осаждает Ca, Sr, Ba, Be, Mg, As, Sb, Sn	Осаждает все металлы за исключением $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , $\text{VO}_3^-$ , As, Sb	Осаждает Cu, Zn, Cd, Mg
с ЭДТА		
Осаждает $\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_4^{2-}$ , $\text{VO}_3^-$ , $\text{UO}_2^{2+}$ , Ti	Осаждает $\text{UO}_2^{2+}$ , Ti, Fe, Al, Cu, Be	Осаждает Cu

Примечание. В присутствии НТА в группе I осаждаются также Cu, Hg, Fe, Co, Ni, Zn, в группе II — Pb, Cu, Bi, Fe, Co; в группе III — V и Fe.

Большинство катионов не осаждаются из слабокислых растворов в присутствии ЭДТА. Однако некоторые элементы побочных подгрупп периодической таблицы, например молибден(VI), вольфрам(VI) и ванадий(V), образующие с ЭДТА неустойчивые

комплексы, в этих условиях выпадают в осадок. Различные возможности использования 8-оксихинолина наилучшим образом проиллюстрированы в табл. 19.

Со временем были разработаны многочисленные методики отделения и гравиметрического определения, основанные на осаждении оксидом в присутствии ЭДТА. Некоторые из них приведены ниже.

### *Определение молибдена*

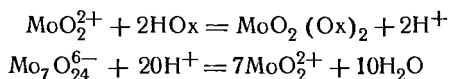
Оксид осаждают молибден из растворов, содержащих аммиачно-ацетатный буфер, в виде желтого комплекса  $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$  с содержанием молибдена 23,70%. По данным нескольких авторов, получивших согласующиеся результаты, оптимальный для количественного осаждения диапазон pH 3,6—7,3.

*Методика по Пришибилу и Малату [90].* К нейтральному раствору пробы добавляют соответствующее количество динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и регулируют pH, добавляя несколько миллилитров аммиачно-ацетатного буфера, приготовленного смешением 3 частей 50%-ного водного ацетата аммония с 4 частями 50%-ной уксусной кислоты. Разбавляют до 100 мл, нагревают до кипения и добавляют 3%-ный раствор осадителя, лучше по каплям, пока надосадочная жидкость не приобретет слегка желтоватый оттенок. Суспензию кипятят еще 2—3 мин и фильтруют в горячем виде (стеклянный фильтр с пористым дном иена G 3 или G 4). Осадок тщательно промывают горячей водой до полного обесцвечивания фильтрата и сушат 1 ч при 130—140 °C.

Эту методику можно использовать в присутствии всех катионов первой аналитической группы, а также железа, алюминия, хрома, бериллия, урана, цинка, кобальта, марганца и щелочно-земельных металлов. Вольфрам, ванадий и титан осаждаются в описанных условиях и поэтому мешают определению молибдена. Титан можно удалить из раствора до обработки оксидом, осадив его в присутствии ЭДТА аммиаком. После этого доводят pH до нужной величины и осаждают молибден, как описано выше.

*Замечание.* При изучении влияния pH на осаждение молибдена Рамана Рао [104] получил довольно неожиданные результаты. Этот исследователь утверждает, что молибден нельзя осадить оксидом при pH выше 2,24 по следующей причине: в кислом растворе молибден, как хорошо известно, существует в форме изополимолибдатов. Парамолибдат  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , по литературным данным устойчивый при pH ниже 4,5, при повышении кислотности постепенно превращается в катион  $\text{MoO}_2^{2+}$ . При pH 2,24 (утверждается, что это наиболее высокая величина pH,

при которой образуется комплекс молибдена с оксином) ионы  $\text{MoO}_2^{2+}$  и  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  находятся в равновесии. Однако, поскольку только осадок содержит комплекс  $\text{MoO}_2(\text{Ox})_2$ , следует предположить, что при осаждении протекают две реакции:



Во второй реакции расходуются больше ионов водорода, чем образуется в первой, и величина pH должна соответственно возрастать или оставаться постоянной (в зависимости от первоначальной кислотности). Предельная величина pH (2,24) получена из кривой нейтрализации подкисленных растворов молибдата в присутствии оксина. Выводы Рао расходятся с мнениями и наблюдениями других исследователей и, следовательно, требуют подтверждения.

Регулируя pH, в растворе можно определить два компонента. Примеры методик даны ниже.

### *Определение молибдена и меди*

Медь — единственный катион первой аналитической группы, который осаждается оксином в присутствии аммиачно-ацетатного буфера и ЭДТА. Это позволяет определить медь в присутствии кадмия, свинца и ртути, а также ряда других элементов (Ni, Co, Mn и др.); медь отделяют от молибдена следующим образом: фильтрат от осадка молибдена еще раз нагревают до 60—70 °C, слегка подщелачивают аммиаком и обрабатывают дополнительным количеством реагента. Кратковременное кипячение обеспечивает коагуляцию светло-желтого комплекса меди. Осадок количественно переносят на фильтр, промывают и сушат при 120 °C. Он имеет состав  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$  и содержит 18,08% Cu.

### *Определение молибдена и железа*

Определение проводят по такой же методике, как и определение молибдена и меди; железо осаждают из аммиачного раствора в форме  $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$  после удаления молибдена.

### *Определение молибдена и урана*

Оксин количественно осаждает уран при pH 6—9,5 даже в присутствии ЭДТА. В растворе могут находиться катионы из первой аналитической группы, цинк, никель, кобальт и марганец; медь и железо мешают определению. Молибден отделяют



от урана, осаждая из раствора, содержащего аммиачно-ацетатный буфер, как описано выше. После отделения комплекса молибдена раствор слегка подщелачивают аммиаком, причем уран выпадает в виде красновато-коричневого осадка  $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ , который можно взвесить или подвергнуть бромометрическому анализу.

Подробные результаты определения урана в присутствии многих других элементов опубликовали Сен Шарма и Маллик [91] (стр. 134).

### *Определение молибдена в присутствии ванадия*

Ванадий(V) осаждается вместе с титаном, вольфрамом и молибденом из слабокислых растворов (pH 3,6), содержащих ЭДТА, в виде осадка неопределенного состава. По этой причине ванадий мешает определению молибдена; внесение ЭДТА просто задерживает выпадение осадка комплекса ванадия. Напротив, ванадил-ион  $\text{VO}^{2+}$ , как показали Шварценбах и Шандера [92], образует с ЭДТА комплекс, который столь же устойчив, как и комплексы двухвалентных катионов. Малинек [93] действительно установил, что этот комплекс не реагирует с оксином в слабокислой среде и что перед осаждением молибдена ванадий удобно восстановить из пятивалентного в четырехвалентное состояние кипячением раствора с сульфитом натрия или даже просто с твердой динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты.

**Методика.** К кислому раствору (pH 1—2), содержащему молибден и ванадий, а также другие металлы, добавляют твердую динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты и кипятят 10 мин. Если ванадий присутствует в довольно больших количествах, то его лучше восстанавливать несколькими кристаллами сульфита натрия при pH выше 1. Разбавляют приблизительно до 100 мл, доводят pH до 3—5 по универсальной индикаторной бумаге водным аммиаком, добавляют 5 мл буфера, приготовленного из 50 г ацетата аммония, 60 мл ледяной уксусной кислоты и 100 мл воды, и горячий раствор обрабатывают 3%-ным раствором оксина в уксусной кислоте. Фильтруют горячий раствор, осадок промывают горячей водой и сушат при 150 °C. Если восстановление проведено правильно, осадок комплекса молибдена имеет оранжево-желтый цвет и быстро оседает (правильный интервал pH). По этой методике рекомендуется работать также в присутствии церия и индия.

В модификации Малинека оксиновый метод почти специфичен на молибден. Не считая вольфрама, определению мешает только титан, но он легко осаждается аммиаком из растворов, содержащих ЭДТА, как описано Пришибилом и Шнейдером [8].

Оксиновый метод определения молибдена требует очень небольших затрат времени и дает надежные результаты при анализе руд, минералов и сплавов. Два примера применения этого метода приведены ниже.

### *Анализ вольфенита $PbMoO_4$ [90]*

**Методика.** Тонкоизмельченную пробу растворяют в горячей соляной кислоте с добавлением нескольких капель азотной кислоты. Разбавляют, добавляют необходимое количество динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты, нейтрализуют по метиловому оранжевому, добавляют 3—4 мл ацетатного буфера и осаждают молибден оксидом, как описано выше. Было установлено, что природный образец вольфенита содержит 38,92% Мо по купфероновому методу и 38,97, 38,85 и 38,91% по оксиновому.

Это определение демонстрирует новые преимущества использования ЭДТА, которые с первого взгляда, возможно, и незаметны. Во многих случаях протекание реакций между компонентами раствора приводит к усложнению анализа, как, например, при образовании нерастворимых осадков. В описываемом определении возможно выпадение осадков  $PbSO_4$ ,  $PbCl_2$  или самого  $PbMoO_4$ ; образование комплекса, в данном случае свинца, с ЭДТА позволяет устранить осаждение.

Малинек [7], широко испытывавший методику определения молибдена при анализе руд, шлаков и сплавов, считает ее очень точной, надежной и быстрой. При работе по этой методике затрачивается приблизительно в пять раз меньше времени, чем при гравиметрическом определении в виде  $PbMoO_4$  или при потенциометрическом анализе. Определенные трудности могут возникнуть при анализе образцов, содержащих большие количества железа или требующих сплавления с перекисью натрия в железных тиглях. В таких случаях желательно предварительно осадить молибден в виде сульфида. Если осаждение сульфида молибдена проводить в присутствии ЭДТА, другие металлы, например железо, никель, цинк, кобальт и т. д., остаются в растворе. Рекомендованный для этой цели метод, по существу, разработан Штержба-Бемом и Востршебалом [94]. Коппель [95] установил, что он пригоден также для отделения Мо от W.

**Методика (модифицированная по Малинеку [96]).** Щелочной раствор, содержащий столько ЭДТА, чтобы его хватило для маскирования железа и других металлов, нейтрализуют 80%-ной муравьиной кислотой и осаждают молибден свежеприготовленным сульфидом аммония. Раствор подкисляют муравьиной кислотой, пока он не будет содержать 5 мл избытка муравьиной кислоты на 100 мл. Для полного отделения сульфида молибдена

раствор нагревают на водяной бане, фильтруют, промывают 5%-ной муравьиной кислотой. Осадок сульфида растворяют в смеси серной кислоты и перекиси водорода, избыток перекиси разлагают кипячением, добавляют ЭДТА и анализируют на молибден, как описано выше.

### *Анализ ферромolibдена [90]*

*Методика.* Пробу (3—4 г) растворяют в конц. азотной кислоте, добавляя несколько капель соляной кислоты. Отфильтровывают нерастворимый остаток и тщательно промывают его горячей водой; доводят объем фильтрата до 500 мл в мерной колбе. Пипеткой отбирают аликвотную часть (5—20 мл), разбавляют ее до 80 мл, добавляют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, нейтрализуют по метиловому оранжевому водным аммиаком, приливают 3—4 мл ацетатного буфера и обычным образом осаждают молибден оксидом. С помощью оксидина железо можно определить в фильтрате, если сделать его реакцию щелочной. Средний результат десяти определений молибдена в сплаве, содержащем 74,74% Мо, был 74,74%, а средний результат определений железа в том же сплаве 23,86%.

### *Определение урана*

По данным Сен Шарма и Маллика [91], оксин количественно осаждает уран из растворов, содержащих ЭДТА, при pH 5—9. Вместе с Клаассеном и Виссером [97] эти авторы полагают, что по оригинальной методике Хехта и Райх-Рорвига [98] получаются заниженные результаты, так как промывание осадка комплекса уранил-иона с оксидом водой приводит к потерям; они предложили использовать вместо воды горячий 0,01%-ный раствор оксидина. Сен Шарма и Маллик разработали три методики отделения и определения урана, которые приведены ниже.

### *Определение урана в присутствии тория и редкоземельных элементов [91]*

*Методика.* Раствор обрабатывают соответствующим количеством динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и нейтрализуют по метиловому оранжевому (до желтой окраски). Подкисляют 1,1 мл 50%-ной водной уксусной кислоты и доводят pH до 5,3, добавляя 25 мл 20%-ного раствора ацетата аммония. Разбавляют до 150—175 мл, нагревают до 70 °C и обрабатывают по каплям 4%-ным раствором оксидина в спирте; необходим шестикратный избыток реагента. Суспензию охлаждают до 30 °C на водяной бане и затем дают охладиться до комнатной

температуры, время от времени перемешивая. Осадок количественно переносят на стеклянный фильтр с пористым дном (иена G 3), тщательно промывают горячим 0,01%-ным раствором оксина в воде, сушат 1 ч при 110 °С и взвешивают.

Определение можно проводить в присутствии алюминия, железа и двухвалентных металлов.

### *Определение урана в присутствии фосфатов*

Кислый раствор обрабатывают достаточным количеством ЭДТА и разбавляют до 125 мл. Добавляют 7,5 мл раствора реагента, нагревают до 70 °С, тщательно нейтрализуют водным аммиаком по тимоловому синему (желтый цвет). Чтобы осаждение было количественным, добавляют по каплям при перемешивании 25 мл 20%-ного раствора ацетата аммония и далее работают по методике, описанной выше.

### *Определение урана в присутствии молибдена, вольфрама и ванадия*

Уран количественно осаждается в присутствии ЭДТА из растворов, имеющих щелочную реакцию по фенолфталеину.

**Методика.** К достаточно кислому раствору добавляют требуемое количество ЭДТА и 10 мл 20%-ного раствора ацетата аммония. Полученный раствор разбавляют до 175 мл, нагревают до 70 °С, добавляют фенолфталеин и затем обрабатывают водным аммиаком, пока не начнется переход цвета индикатора. Уран осаждают оксидом по обычной методике.

**Замечание.** Методика, описанная Сен Шармой и Малликом, по существу идентична методике, разработанной Пршибилом и Седларжем [99]. Для отделения урана от молибдена и вольфрама в растворах, содержащих только эти три металла, нет необходимости добавлять ЭДТА, поскольку оксин не осаждает вольфрама и молибдена из щелочных растворов. На это указывал также Рамана Рао [104]. Вносить ЭДТА необходимо только тогда, когда присутствуют другие мешающие элементы.

В литературе опубликованы сведения о том, что эта же методика применима для отделения урана от ванадия. Это не вытекает из наших наблюдений; очевидно, авторы позже сами пришли к такому же заключению, потому что в последующей работе по определению урана с оксидом [100] они использовали методику, разработанную для этого случая Малинеком [93].

### *Определение вольфрама [99]*

Как и молибден, вольфрам количественно осаждается оксидом из слабокислых растворов в форме желтого комплекса состава  $WO_2(C_9H_6NO)_2$ . С добавлением ЭДТА в качестве маски-

рующего агента можно определить вольфрам в присутствии всех элементов, за исключением молибдена, титана и ванадия. Решающее значение имеет величина рН, при которой проводится осаждение. В первоначальной методике вольфрам осаждали при рН 4,95—5,65. Однако Ржехак и Малинек [101] установили, что в этих условиях происходит соосаждение железа, и рекомендовали в качестве наиболее подходящего значения рН 3,6. Последующие опыты в ряде лабораторий показали, что гравиметрический метод (взвешивание осадка после высушивания при 120 °С) дает непостоянные результаты, вероятно, из-за неустойчивости комплекса вольфрама при этой температуре. Дюваль [102] подтвердил это путем термогравиметрического исследования и пришел к выводу о непригодности гравиметрического метода. Вместе с тем оказалось, что бромометрическое определение комплекса дает удовлетворительные результаты.

*Методика.* Фарфоровый тигель с пористым дном погружают вместе с хорошо промытым осадком комплекса вольфрама в 30—40 мл горячего 4 н. раствора гидроокиси натрия. Когда осадок растворится, тигель удаляют (приблизительно через 2 мин), ополаскивают дистиллированной водой, приливают 15—20 мл 15%-ного водного раствора щавелевой кислоты для маскирования вольфрама, нейтрализуют 4 н. соляной кислотой по метиловому красному и добавляют еще 15 мл этой же кислоты в избыток. В полученном растворе оксин определяют бромометрически.

Ниже приведены несколько методик осаждения вольфрама и методика определения вольфрама в шеелите.

### *Определение вольфрама в отсутствие железа [99]*

*Методика.* К нейтральному раствору, содержащему вольфрам и другие металлы, за исключением железа, добавляют необходимое количество 5%-ного раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, приливают 2—3 мл 20%-ного водного раствора ацетата аммония до рН 5 и на холоду обрабатывают небольшим избытком 3%-ного спиртового раствора оксина. Кипятят 1 мин при перемешивании. При кипячении объемистый осадок коагулирует и надосадочная жидкость становится прозрачной. Горячую суспензию фильтруют через фарфоровый тигель с пористым дном и осадок промывают горячей водой до тех пор, пока промывные воды не станут бесцветными. В осадке определяют оксин бромометрически.

*Замечание.* Медь осаждается на холоду вместе с вольфрамом, но при нагревании зеленый комплекс меди растворяется и остается только желтый комплекс вольфрама.

### *Определение вольфрама и меди или урана*

Последовательное определение указанных металлов проводят обычным образом, осаждая сначала вольфрамовый комплекс из слабокислого раствора оксином и затем с помощью того же реагента из аммиачного раствора медь или уран. Оба осадка сушат и взвешивают. Определение можно проводить в присутствии Pb, Bi, Co, Ni, Mn, Zn; Ti, Be, Al мешают анализу.

### *Определение вольфрама в присутствии железа*

Как уже указывалось, при pH выше 4,5 вместе с вольфрамом частично осаждается железо [101]. Это противоречит нашим данным, поэтому нужны дальнейшие эксперименты.

### *Определение вольфрама и кобальта [99]*

Кобальт образует чрезвычайно устойчивый комплекс с ЭДТА и не осаждается оксином из аммиачных растворов, если в растворе находится ЭДТА. Однако кобальт вытесняется из своего комплекса кальцием, что позволяет определить его путем осаждения оксином после отделения вольфрама и солей меди, железа или урана. Поскольку кальций тоже осаждается оксином из аммиачных растворов, количество добавляемого кальция не должно превышать количества, эквивалентного присутствующему количеству ЭДТА.

**Методика.** После отделения вольфрама в виде комплекса с оксином добавляют в фильтрат осадитель, 2—3 г ацетата аммония и водный аммиак до pH 8—9 по универсальной индикаторной бумаге. К горячему раствору при перемешивании добавляют по каплям нитрат кальция. Выпадающий в осадок комплекс кобальта с оксином после количественного отделения определяют бромометрически.

### *Определение вольфрама, урана и кобальта [99]*

Методика представляет комбинацию методик определения вольфрама и урана и отделения вольфрама от кобальта. Это единственный случай, когда с помощью оксина можно определить три элемента в присутствии других мешающих компонентов.

### *Определение вольфрама в шеелите*

Киннунен [103] обстоятельно изучил метод определения вольфрама с помощью оксина, уделив особое внимание применению этой методики к анализу шеелита.

**Методика.** Сплавляют 0,5 г тонкоизмельченной пробы с 0,5 г перекиси натрия в железном тигле, растворяют плав в воде и в мерной колбе доводят объем раствора до 500 мл. Фильгруют через сухой фильтр средней плотности. Отбирают пипеткой две пробы по 50 мл. Каждую пробу разбавляют до 100 мл, добавляют 0,2 г ЭДТА и 10 мл 20%-ного раствора ацетата аммония. Затем к первой пробе приливают 3%-ный раствор оксина и постепенно добавляют уксусную кислоту до pH 5,0—5,1, контролируя процесс потенциометрически. Ко второй пробе добавляют точно такое же количество уксусной кислоты и при непрерывном перемешивании 10 мл 3%-ного раствора осадителя. Кипятят 1 мин и оставляют на водяной бане, пока надосадочная жидкость не станет прозрачной. Фильтруют через плотный фильтр и тщательно промывают горячей водой. Осадок растворяют в 10—15 мл 4 н. раствора гидроокиси натрия и кипятят, пока раствор не станет прозрачным. Охлаждают, приливают 10 мл 15%-ного водного раствора щавелевой кислоты, разбавляют до 200 мл, нейтрализуют 4 н. соляной кислотой по метиловому красному и добавляют 15 мл кислоты в избыток. Для проведения собственно бромометрического определения приливают 25 мл 0,05 н. бромата калия, 0,5—1,0 г иодистого калия и титруют 0,025 н. раствором тиосульфата, используя в качестве индикатора крахмал. Титр бромата устанавливают по той же методике, используя стандартный раствор вольфрамата натрия. Затем проводят осаждение оксином (без добавления ЭДТА); 1 мл 0,05 н. раствора бромата соответствует 1,45 мг  $WO_3$ .

### **Определение тория в присутствии редкоземельных элементов [107]**

Оксин количественно осаждает торий из слабощелочных растворов, содержащих ЭДТА, причем редкоземельные элементы остаются в растворе.

**Методика.** К 10 мл раствора, содержащего не более 70 мг тория и не более 12-кратного избытка редкоземельных элементов, приливают 20 мл 1 М ЭДТА, 12 мл 5%-ного раствора оксина в разб. уксусной кислоте, 5 мл 5%-ного водного раствора нитрата аммония, разбавляют до 100 мл и нагревают до 90 °С. При перемешивании нейтрализуют 1%-ным раствором гидроокиси натрия по лакмусу. Нагревают 15 мин при 90 °С, дают остыть и количественно переносят осадок на плотный промытый кислотой фильтр из бумаги ватман № 42. Осадок промывают водой, содержащей оксин, растворяют в соляной кислоте (1:3) и повторно по той же методике осаждают торий. После промывания 5%-ным раствором оксина осадок сушат, прокаливают и взвешивают в виде  $ThO_2$ .

*Замечание.* По литературным данным метод пригоден для анализа растворов, в которых содержится не более 70 мг тория. Количество маскирующего агента должно превышать вес всех присутствующих окислов не более чем в два раза, а осадителя надо брать приблизительно в 8 раз больше, чем тория. Раствор перед осаждением следует тщательно нейтрализовать по лакмусу.

### **Определение алюминия**

Из аммиачных растворов, содержащих ЭДТА, оксин будет осаждать также алюминий и некоторые другие металлы (табл. 19). В присутствии цианида осаждение алюминия высокоспецифично. Хекстра и ван Дорп [105] использовали это обстоятельство для определения алюминия в силикатах, а Детмар и ван Аллер [106] — для анализа сплавов, содержащих медь и алюминий. Методика в основных чертах состоит в растворении сплава в азотной кислоте, добавлении винной кислоты, сульфита натрия и цианида калия и осаждении алюминия из слабоаммиачного раствора оксином. Осадок сушат и взвешивают. По этой методике были определены различные количества алюминия (2—30 мг) в присутствии до 868 мг Cu, 300 мг Zn, 100 мг Sn, 40 мг Fe, 50 мг Mn, 11 мг Ni, 100 мг Co и 50 мг Sb. Результаты определения по данным авторов были превосходными.

### **Таннин**

Таннин, который часто неправильно называют дигалловой кислотой, по существу представляет собой пентаэфир дигалловой кислоты и глюкозы. Считается, что его брутто-формула —  $C_{76}H_{52}O_{46}$ . Проведены обширные исследования таннина в качестве осадителя для элементов побочных подгрупп IV, V и VI групп таблицы Менделеева. Таннин был использован для проведения некоторых отделений, например титана от циркония, тантала и ниобия от титана и др. Санкар Дас и сотр. [108] применили таннин в комбинации с ЭДТА для отделения ниобия, тантала и титана и для определения их суммарного содержания в минералах. Осаждение таннином проводят из растворов, содержащих щавелевую и винную кислоты и ЭДТА.

### **Определение тантала, ниобия и титана в минералах [108]**

*Методика.* Пробу (0,25 г) сплавляют с 8—10 г бисульфата калия и охлажденный плав растворяют в смеси 30 мл насыщенного водного раствора щавелевой кислоты, 10 мл конц. соляной кислоты и 100 мл воды при нагревании. Фильтруют через



фильтр для аналитических работ и тщательно промывают осадок на фильтре водой, содержащей некоторое количество щавелевой и несколько капель соляной кислот. Фильтрат обрабатывают 60—70 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония, 0,5 г винной кислоты и 25 мл 10%-ного раствора динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты. Раствор разбавляют водой до объема 400 мл. Доводят рН до 5—6 (бромкрезоловый зеленый), нагревают раствор до кипения и добавляют 50 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора таннина. Следят, чтобы раствор оставался горячим еще 30 мин, или оставляют его на это время в теплом месте и количественно переносят осадок на фильтр средней плотности (ватман № 540). Осадок промывают раствором, 1 л которого содержит 5 г таннина и 100 мл насыщенного водного раствора хлористого аммония, с рН 5—6, озоляют и прокаливают.

*Замечание.* Маскирующий агент обеспечивает отделение тантала, ниобия и титана практически от всех элементов, присутствующих в растворе, за исключением олова и сурьмы (например, в стибиотанталитах). Последние два элемента также осаждаются таннином, но их можно отделить путем предварительной обработки раствора, содержащего щавелевую кислоту, сероводородом. Вольфрам, сам по себе не осаждающийся в указанных условиях, может сосаждаться, что приводит к завышению результатов. Если концентрация вольфрама ниже 2%, ошибкой можно пренебречь.

Белекар и Атавал [109] остроумно дополнили этот метод, предложив проводить дальнейшее отделение ниобия от тантала, титана и олова в смеси окислов путем осаждения оксидом в присутствии винной кислоты. Подробности читатель может найти в работе авторов.

### Тетрафенилборат натрия

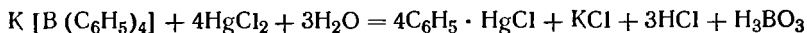
В ходе исследований металлоорганических соединений Витиг и сотр. [110—112] обнаружили, что тетрафенилбораты натрия и лития могли бы быть почти идеальными реагентами для определения калия, рубидия, цезия и аммония. В то время как тетрафенилбораты натрия и лития относительно хорошо растворяются в воде, соли других щелочных металлов нерастворимы. По произведению растворимости они близки к хлориду серебра:  $5 \times 10^{-9}$  для  $K[B(C_6H_5)_4]$ ;  $5 \times 10^{-10}$  для  $Cs[B(C_6H_5)_4]$ ; для сравнения укажем, что произведение растворимости  $K_2(PtCl_6)$  равно  $5 \times 10^{-5}$ . В качестве аналитического реагента используется в основном натриевая соль.

Преимущества этого нового соединения в качестве реагента для гравиметрических и титриметрических определений стано-

вятся еще более заметными на фоне недостатков классических гравиметрических реагентов. Калиевая соль отделяется в виде осадка постоянного состава, соответствующего формуле  $K[B(C_6H_5)_4]$ , в довольно мягких условиях. Осадок выпадает быстро, легко отфильтровывается и обладает замечательной термической устойчивостью, так что его можно сушить при 110—120 °С, не опасаясь разложения. Еще одним достоинством гравиметрических определений являются очень низкие коэффициенты пересчета: 0,1091 для К и 0,1314 для  $K_2O$  в анализе солей калия и 0,04154 для N при определении солей аммония.

Рафф и Бротц [113] и Колер [114] описали условия, при которых можно проводить гравиметрические определения. Подробно эти условия были изучены Гейлманном и Гебауром [115]. Флашка [116] применил метод для микроопределений. Были предложены различные способы замены гравиметрического метода титриметрическими. Флашка [117] прокаливал выделенный осадок  $K[B(C_6H_5)_4]$ , а образующийся метаборат определял ацидиметрически. Осадок можно также растворять в ацетоне и титровать аргентометрически [118] или церийметрически [119].

Флашка [120] предложил другой очень привлекательный ацидиметрический метод, основанный на том, что тетрафенилборат калия разлагается при обработке сулемой по уравнению



с выделением 3 экв. соляной кислоты, которую можно оттитровать раствором гидроокиси натрия. Описан также метод прямого кондуктометрического титрования калия 0,1 н. раствором соли лития [117].

За сравнительно короткий промежуток времени общий метод был применен для решения ряда частных проблем анализа, например для определения калия и аммония в удобрениях [121], калия в молоке [112], угле [123], силикатах [124] и т. д.

Тетрафенилборат натрия дает также нерастворимые осадки с некоторыми органическими основаниями азота. Его с успехом применяли для обнаружения и количественного определения различных медицинских препаратов, например алкалоидов, анестезирующих препаратов местного действия, препаратов, снимающих невралгические боли, противогистаминных препаратов и др. [125, 126].

В соответствии с общей методикой гравиметрического определения калия слабокислый раствор обрабатывают избытком водного раствора реагента. Осадок количественно переносят на фильтр, промывают, сушат при 120 °С и взвешивают. Сведения об отдельных деталях, в частности о влиянии рН и температуры на осаждение, о методах промывания и т. п., можно найти в литературе.

Относительно интересного и важного вопроса о помехах со стороны других катионов среди исследователей, по-видимому, нет единодушия. Рафф и Бротц [113] изучали только влияние щелочноземельных элементов. Когда осаждение проводят на холоду, всегда происходит адсорбция на осадке. Поэтому эти авторы рекомендуют осажждать калий из слабокислого раствора при 70 °С с последующим медленным охлаждением суспензии. Однако образующиеся при такой обработке осадки трудно отфильтровывать. Другой вариант состоит в том, что щелочноземельные металлы предварительно осаждают карбонатом натрия. Он оказался более успешным. Калий осаждают терафенилборатом натрия после обработки карбонатом, карбонаты растворяют в уксусной кислоте, и тогда калий, который был захвачен нерастворимыми в воде карбонатами, осаждается под действием избытка осадителя. Рюдорф и Цаннир [118] утверждают, что если осаждение калия проводить при pH 5—6, то алюминий и хром не мешают его определению. Железо(III) разлагает реагент, и его следует маскировать фторидом натрия. Осадок, образующийся в горячем растворе, лучше отфильтровывается, если добавить несколько капель 0,2 М хлорида алюминия. В повторном исследовании, проведенном Гейлманном и Гебауром [115], благоприятное влияние хлорида алюминия на образование осадка подтвердилось, но для калия в присутствии алюминия получались завышенные результаты. В ряде статей утверждается, что при осаждении из достаточно кислых растворов другие металлы не мешают. Некоторые авторы, однако, считают, что реагент сам по себе неустойчив в кислой среде, и указывают на то, что осадки, полученные при pH ниже 3, загрязнены продуктами разложения осадителя. В последние годы Спорек и Уильямс [127] вновь исследовали этот вопрос и показали, что калий можно осадить при 0 °С из растворов 0,2—0,66 н. по кислоте. При низких температурах разложения реагента не происходит, и большинство катионов, за исключением церия(IV) и тория(IV), при такой кислотности не мешают определению даже при большом их избытке.

Опубликованные в литературе данные не позволяют сделать определенный вывод относительно пригодности ЭДТА для маскирования других элементов при определении калия. О такой возможности упоминается в литературе, и Беркут [128] использовал ее при анализе удобрений на калий. Позднее Клули [124] исследовал применение ЭДТА при определении калия в силикатах. Он предложил две методики: одну, связанную с осаждением тетрафенилбората калия при pH 2 без маскирующего агента, и вторую, состоящую в осаждении при pH 6,5 с применением ЭДТА для маскирования других металлов. Само осаждение проводят на холоду при перемешивании, добавляя реак-

тив по каплям. В результате улучшается качество осадка, который обычно трудно отфильтровывается, если его образование происходит при низкой температуре и пониженной кислотности. Оба метода были использованы при анализе стекол и огнеупорных материалов. Методики приведены ниже.

### **Определение калия в стеклах [124]**

Тонкоизмельченную пробу (0,1—1,0 г в соответствии с содержанием калия) смачивают водой в платиновой чашечке и добавляют к ней 5—10 мл 40%-ной водной плавиковой кислоты и 1 мл 72%-ной хлорной кислоты. Упаривают досуха на песчаной бане, охлаждают, добавляют 1 мл хлорной кислоты и упаривают досуха еще раз. Затем либо растворяют остаток в 10 мл 0,1 н. соляной кислоты, отфильтровывают нерастворившийся остаток, тщательно промывая его горячей водой, разбавляют фильтрат и промывные воды до 90 мл и охлаждают до 20 °С; либо остаток в чашке растворяют в 20 мл 5%-ного водного раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, если необходимо фильтруют, разбавляют до 90 мл, нейтрализуют 1 н. раствором гидроокиси натрия и охлаждают до 20 °С. В любом случае далее поступают следующим образом: по каплям при перемешивании добавляют 8 мл раствора реагента, прекращают перемешивание через 3 мин и отставляют в сторону на 30 мин. Фильтруют через сухой стеклянный тигель с пористым дном и промывают 8—10 раз насыщенным водным раствором тетрафенилбората порциями по 3 мл, используя промывную жидкость, чтобы обмыть стакан и количественно перенести прилипший к стенкам осадок на фильтр. Наконец, промывают 1—2 мл воды, сушат в течение 1 ч при 120 °С и взвешивают.

Чтобы ввести поправку на калий, который может присутствовать в реагентах, проводят холостой опыт, используя вместо пробы 5 мл точно 0,05%-ного раствора хлорида калия, который добавляют непосредственно перед осаждением.

**Растворы реагентов.** Стандартный 0,05%-ный раствор хлорида калия готовят, растворяя 0,5000 г соли (предварительно прокаленной в платиновой чашке при 600 °С) в 1 л дистиллированной воды; 1 мл раствора соответствует 0,316 мг  $K_2O$ . Осадитель приготавливают непосредственно перед использованием, растворяя 1,7 г тетрафенилбората натрия в 50 мл воды, раствор тщательно встряхивают с 0,5 г влажного геля гидроокиси алюминия и фильтруют. Реагент должен быть совершенно прозрачным. Раствор для промывания готовят, тщательно встряхивая 33 мг тетрафенилбората калия с 300 мл воды и фильтруя.

**Замечание.** Метод требует небольших затрат времени и дает при соблюдении некоторых дополнительных мер предосторож-

ности превосходные результаты. В методике с ЭДТА количество калия (в пересчете на окись) не должно быть меньше 0,5 или больше 24 мг. Содержание окислов других элементов, не считая кремния, бора и щелочноземельных металлов, не должно превышать 0,1 г. Вес пробы подбирается так, чтобы эти условия были удовлетворены.

### ***Определение калия в огнеупорном кирпиче [124]***

*Методика.* Пробу растворяют по хорошо известному методу Лоуренса Смита, нагревая с хлоридом аммония и карбонатом кальция. Когда возгонка солей аммония закончится, остаток переносят в стакан емкостью 250 мл и кипятят с 50—60 мл воды 30 мин. Конечный объем раствора должен быть приблизительно 40 мл. Фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят объем раствора до метки и в аликвотной части определяют калий по любой из двух методик (с маскированием или без него), приведенных здесь.

Холостой опыт проводят аналогичным образом, используя вместо пробы 5 мл 0,05%-ного раствора хлорида калия, который приливают непосредственно перед осаждением.

Авторы утверждают, что надежные результаты получаются при таких небольших количествах  $K_2O$ , как 0,2%, при использовании методики с ЭДТА и, как 0,5%, при осаждении при pH 2.

### ***Определение калия в удобрениях и навозе***

Одна из ранних работ, опубликованная Беркутом [128], дает другой пример использования ЭДТА в комбинации с тетрафенилборатом натрия. Согласно данным этого автора, используя тетрафенилборат натрия, можно провести прямое определение калия в удобрениях и навозе, если замаскировать кальций и магний в виде комплексов с ЭДТА, а аммоний — в виде продуктов реакции с формальдегидом. Фосфат и сульфат не мешают, но некоторые органические компоненты навоза, вероятно, могут мешать.

*Методика для калийных удобрений.* Пробу растворяют, разбавляют аликвотную часть до 100 мл, добавляют 10 мл 4%-ного водного раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и подщелачивают 30%-ным раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину. Нагревают до кипения и добавляют 5 мл 25%-ного раствора формальдегида. Раствор должен оставаться щелочным. Осаждают калий, добавляя по каплям 10 мл 3%-ного водного раствора тетрафенилбората натрия. Фильтруют через тигель с пористым стеклянным дном (А 2), осадок промывают 5 раз водой и сушат при 120 °C 30 мин.

**Методика для навоза.** Кипятят 5 г измельченного, просеянного через сито образца с 150 мл воды, доводят объем раствора до 250 мл и в 50 мл полученного раствора определяют калий по описанной выше методике.

**Методика для смешанных удобрений** (содержащих до 20% К). Кипятят 2 г пробы в 300 мл воды 15 мин, доводят объем до 500 мл и используют 25 мл для определения калия.

### **Этилендиаминтетрауксусная кислота как осадитель**

Хорошо известно, что комплексы большинства катионов с ЭДТА отличаются хорошей растворимостью в воде. Лишь в немногих случаях наблюдается образование нерастворимых комплексов. Так, серебро вначале осаждается растворами ЭДТА, но осадок легко растворяется в избытке реагента. Уранил-ион в определенных условиях образует нерастворимый комплекс, и этот факт, по данным патентной литературы, можно использовать для отделения урана.

Поэтому особый интерес представляет наблюдение Бриккера и Паркера [130] о том, что ионы магния тоже могут выпадать в осадок под действием ЭДТА. По сообщению этих авторов, из растворов с pH 3,5—4,0 магний отделяется медленно, но количественно в виде комплекса состава  $MgC_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 6H_2O$ . Это соединение замечательно очень низким коэффициентом пересчета (0,05754). Однако экспериментально было установлено, что промытый водой и высушенный в эксикаторе осадок не имеет постоянного состава, соответствующего указанной формуле, и для практических целей используется эмпирический коэффициент пересчета 0,05832. Магний был определен этим методом в присутствии ряда других катионов, включая кальций и барий. Недостатком метода являются большие затраты времени (48 ч) на количественное осаждение. Осадок количественно переносят на фильтр, промывают 10 мл воды и 10 мл ацетона и сушат над хлорнокислым магнием в вакуумном эксикаторе.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Přibil R., Kucharský J., Chem. listy, **44**, 153 (1950); Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 132 (1950).
2. Brewer P. I., Analyst, **77**, 919 (1954).
3. Kolthoff I. M., J. Am. Chem. Soc., **17**, 688 (1928).
4. Huré J., Kremer M., Le Berquier F., Anal. Chem. Acta, **7**, 37 (1952).
5. Das S. M., Athavale V. T., Anal. Chim. Acta, **12**, 6 (1955).
6. Šir Z., частное сообщение.
7. Malínek M., Thesis, Charles University, Prague (1952).
8. Přibil R., Schneider P., Chem. listy, **45**, 7 (1951); Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 886 (1950).

9. *Pickering W. F.*, Anal. Chim. Acta, **9**, 324 (1953).
10. *Biltz H., Hödke O.*, Z. anorg. u. allgem. Chem., **66**, 426 (1910).
11. *Příbil R., Veselý V.*, Talanta, **11**, 1197 (1964).
12. *Příbil R., Veselý V.*, Hutnicke listy, **18**, 512 (1963).
13. *Příbil R., Veselý V.*, Chemist-Analyst, **52**, 43 (1963).
14. *Příbil R., Vorlíček J.*, Chem. listy, **46**, 216 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 304 (1953).
15. *Milner G. W. C., Edwards J. W.*, Anal. Chim. Acta, **16**, 109 (1957).
16. *Sulcek Z., Michal J., Doležal J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 1815 (1959).
17. *Příbil R., Adam J.*, Chem. listy, **46**, 218 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 305 (1953).
18. *Moser L.*, Monatshefte, **51**, 181 (1929).
19. *Berg R.*, Die analytische Verwendung von "Oxin", Ferdinand Enke, Stuttgart, 1938.
20. *Schneider P.*, Chem. listy, **50**, 81 (1956); Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 1054 (1956).
21. *Schneider P.*, J. Chem. Phys., **28**, 675 (1958).
22. *Hiskey C. F., Batík A. L.*, Anal. Chem., **25**, 823 (1953).
23. *Lassner E., Weissner H.*, Z. anal. Chem., **157**, 343 (1957).
24. *Lassner E., Weissner H.*, Z. anal. Chem., **160**, 21 (1958).
25. *Bieber B., Večeřa Z.*, Slévárenství, **4**, 48 (1957).
26. *Příbil R., Čuta J.*, Chem. listy, **45**, 102 (1951); Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 391 (1951).
27. *Příbil R.*, Chem. listy, **45**, 85 (1951); Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 102 (1951).
28. *Příbil R., Kopanica M.*, Chemist-Analyst, **48**, 35 (1959).
29. *Příbil R., Veselý V.*, Chemist-Analyst, **52**, 16 (1963).
30. *Příbil R., Jelínková V.*, Chem. listy, **46**, 400 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 307 (1953).
31. *Huditz F., Flaschka H.*, Z. anal. Chem., **135**, 333 (1952).
32. *Saint-Chamant H., Vigier R.*, Bull. soc. chim. France, p. 180 (1954).
33. *Malínek M., Řehák B.*, Chem. listy, **49**, 765 (1955); Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 777 (1956).
34. *Flaschka H.*, Z. anal. Chem., **137**, 107 (1952).
35. *Flaschka H.*, Chemist-Analyst, **44**, 2 (1955).
36. *Flaschka H., Abdine H.*, Chemist-Analyst, **44**, 30 (1955).
37. *Příbil R., Zábranský Z.*, Chem. listy, **46**, 16 (1952).
38. *Příbil R., Zíala L.*, Chem. listy, **46**, 331 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 306 (1953).
39. *Příbil R., Maričova D.*, Chem. listy, **46**, 542 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 309 (1953).
40. *Бусев А. И., Киселева Л. В.*, Вестник МГУ, сер. мат. мех., астр., физ., хим., **12**, 227 (1957), см. Chem. Abstr., **52**, 4 (1968).
41. *Munger J. R., Nippler R. W., Ingols R. S.*, Anal. Chem., **22**, 1455 (1950); *Belcher R., Gibbons D., West T. S.*, Chemistry and Industry, **1954**, 80; *Wilson H., Pearson R. M., Fitzgerald D. M.*, J. Appl. Chem., **4**, 588 (1954); *Faber J. S.*, Pharm. Weekblad, **89**, 705 (1954); *Gwilt J. R.*, Chemistry and Industry, **1954**, 309; *Sijderius R.*, Anal. Chim. Acta, **11**, 28 (1954).
42. *Balczo H., Doppler G.*, Z. anal. Chem., **152**, 321 (1955).
43. *Balczo H., Doppler G.*, Z. anal. Chem., **151**, 16 (1955).
44. *Pirtea Th. I., Mitail G.*, Z. anal. Chem., **159**, 205 (1958).
45. *Pirtea Th. I., Constantinescu V.*, Z. anal. Chem., **165**, 183 (1959).
- 45a. *Cartwright P. F. S.*, The Analyst, **86**, 688; **692** (1961); **87**, 163 (1962).
46. *Willard H. H.*, Anal. Chem., **22**, 1373 (1950).
47. *Willard H. H., Yu S. T'sai*, Anal. Chem., **25**, 1754 (1953).
48. *Belcher R., Gibbons D., West T. S.*, Chemistry and Industry, **1954**, 127.

49. Heyn A. H. A., Schupak E., Anal. Chem., **26**, 1243 (1954).
50. Elving P. J., van Atta R. E., Anal. Chem., **22**, 1375 (1950).
51. Wagner W. F., Wuellner J. A., Anal. Chem., **24**, 1031 (1952).
52. MacNevin W. M., Dunton M. L., Anal. Chem., **26**, 1247 (1954).
53. Willard H. H., Tang N. K., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **9**, 357 (1937).
54. Remington W. J., Moyer H. V., Dissertation Abstr., **24** (1937).
55. Тарасевич Н. И., Вестник МГУ, **3**, 161 (1948).
56. Curtis J. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **13**, 349 (1941).
57. Cheng K. L., Anal. Chem., **26**, 1038 (1954).
58. Deniges G., Compt. Rend., **117**, 1078 (1893).
59. Nordling W. D., Chemist-Analyst, **44**, 24 (1955).
60. Wilson R. F., Wilson L. E., Anal. Chem., **28**, 93 (1956).
61. Busch M., Ber. dtsch. chem. Ges., **27**, 2510 (1894).
62. Dubský J. V. et al., Z. anal. Chem., **96**, 412 (1934); **98**, 184 (1934); Chem. Obzor, **9**, 142, 173, 189, 203 (1934); Mikrochemie, **17**, 332 (1935).
63. Majumdar A. K., Indian Chem. Soc., **19**, 396 (1942); **21**, 347 (1944).
64. Sedivec V., Chem. listy, **45**, 177 (1951); Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 398 (1944).
65. Malínek M., Chem. listy, **49**, 1400 (1955); Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 780 (1956).
66. Majumdar A. K., Singh B. R., Z. anal. Chem., **155**, 166 (1957).
67. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M., Z. anal. Chem., **155**, 1 (1957).
68. Majumdar A. K., Singh B. R., Z. anal. Chem., **155**, 86 (1957).
69. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M., Z. anal. Chem., **156**, 103 (1957).
70. Spacu G., Kuraš M., Z. anal. Chem., **102**, 24, 108 (1935); **104**, 88 (1936).
71. Kuraš M., Chem. Obzor, **14**, 145 (1939); Coll. Czech. Chem. Comm., **11**, 367 (1939).
72. Malínek M., Řehák B., Chem. listy, **50**, 157 (1956).
73. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M., Z. anal. Chem., **162**, 96 (1958).
74. Steigmann A., J. Soc. Chem. Ind., **62**, 42 (1943).
75. Kuraš M., Coll. Czech. Chem. Comm., **11**, 367 (1939).
76. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M., Z. anal. Chem., **162**, 101 (1958).
77. Freiser H., Analyst, **77**, 830 (1952).
78. Freiser H., Anal. Chim. Acta, **11**, 1 (1954).
79. Walter I. R., Freiser H., Anal. Chem., **24**, 984 (1952).
80. Barn E. E., Robertson J. H., Anal. Chem., **26**, 1065 (1954).
81. Baudisch O., Chem. Ztg., **33**, 1298 (1909).
82. Bieber B., Večeřa Z., Chem. listy, **52**, 439 (1958).
83. Majumdar A. K., Ray Chowdhury J. B., Anal. Chim. Acta, **19**, 576 (1958).
84. Večeřa Z., Bieber B., Slévárenství, **2**, 31 (1955).
85. Majumdar A. K., Ray Chowdhury J. B., Anal. Chim. Acta, **19**, 18 (1958).
86. Lott P. F., Vitek R. K., Cheng K. L., Anal. Chim. Acta, **19**, 323 (1950).
87. Byrn E. E., Robertson J. H., Anal. Chim. Acta, **12**, 34 (1955).
88. Berg R., J. Prakt. Chem., **115**, 178 (1927).
89. Hahn L., Z. angew. Chem., **39**, 1198 (1926).
90. Přibil R., Malát M., Chem. listy, **44**, 97 (1950); Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 120 (1950).
91. Sen Sarma N. R., Mallik K., Anal. Chim. Acta, **12**, 329 (1955).
92. Schwarzenbach G., Sandera J., Helv. chim. Acta, **36**, 1099 (1953).
93. Malínek M., Chem. listy, **48**, 38 (1954); Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 613 (1954).
94. Štefba-Böhm J., Vostřebal J., Z. anorg. u. allgem. Chem., **110**, 81 (1920).
95. Koppel I., Chem. Ztg., **48**, 801 (1924).
96. Malínek M., частное сообщение.
97. Claassen A., Visser J., Rec. Trav. Chim., **65**, 211 (1946).
98. Hecht F., Reich-Rohrwig W., Monatsh., **53**—**54**, 596 (1929).



99. Přibil R., Sedlář V., Chem. listy, **44**, 200 (1950); Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 398 (1951).
100. Sen Sarma N. R., Mallik A. K., Z. anal. Chem., **148**, 179 (1955).
101. Řehák B., Malínek M., неопубликованные данные.
102. De Clerg M., Duval C., Anal. Chim. Acta, **5**, 401 (1951).
103. Kinnunen J., частное сообщение.
104. Ramana Rao D. V., Anal. Chim. Acta, **17**, 538 (1957).
105. Hoekstra E., van Dorp F. C., Chem. Weekbl., **51**, 895 (1955).
106. Detmar D. A., van Aller H. C., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **75**, 1429 (1956).
107. Murthy T. S., Sarma D. V. N., Z. anal. Chem., **161**, 114 (1958).
108. Sankar Das M., Venkateswarlu C., Athavale V. T., Analyst, **81**, 239 (1956).
109. Belekar Y. K., Athavale V. T., Analyst, **82**, 630 (1957).
110. Wittig G., Keicher G., Rückert A., Raff P., Liebigs Ann. Chem., **563**, 110, 126 (1949).
111. Wittig G., Angew. Chem., **62A**, 231 (1950).
112. Wittig G., Raff P., Liebigs Ann. Chem., **573**, 195 (1950).
113. Raff O., Brotz W., Z. anal. Chem., **133**, 241 (1951).
114. Kohler M., Z. anal. Chem., **138**, 9 (1953).
115. Geilmann W., Gebauhr W., Z. anal. Chem., **139**, 161 (1953).
116. Flaschka H., Z. anal. Chem., **136**, 99 (1952).
117. Flaschka H., Holasek A., Amin A. M., Z. anal. Chem., **138**, 161 (1953).
118. Rüdorff W., Zannier H., Z. anal. Chem., **137**, 1 (1952).
119. Spier H. W., Biochem. Z., **322**, 467 (1952).
120. Flaschka H., Amin A. M., Holasek A., Z. anal. Chem., **138**, 241 (1953).
121. Schwaibold J., Kohler M., Landwirtsch. Jahrb. f. Bayern, **30**, 1 (1953).
122. Schober R., Fricker A., Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch., **95**, 107 (1952).
123. Belcher R., Nutton A. J., Thomas H., Anal. Chim. Acta, **11**, 120 (1954).
124. Cluley H. J., Analyst, **80**, 354 (1955).
125. Schultz O. E., Mayer G., Dtsch. Apoth. Ztg., **92**, 358 (1952).
126. Flaschka H., Holasek A., Amin A. M., Arzneimittel-Forsch., **4**, 38 (1954).
127. Sporek K., Williams A. F., Analyst, **80**, 347 (1955).
128. Berkhout H. W., Chem. Weekblad, **48**, 909 (1952).
129. Горюшина В. Г., Завод. лаб., **21**, 148 (1955).
130. Bricker C. E., Parker G. H., Anal. Chem., **29**, 1470 (1957).

# Глава 4

## ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

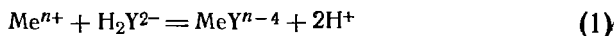
Практическое применение комплексонов — вспомогательных агентов имеет в титриметрии меньшее значение, но остается весьма поучительным. Как мы увидим ниже, их функция состоит не только в том, чтобы подавлять некоторые реакции путем образования устойчивых комплексов. В результате образования комплексов изменяются свойства водных растворов, например редокс-потенциалы различных систем. К примеру, двухвалентное железо становится сильным восстановителем, в то время как олово(II) в присутствии ЭДТА окисляется труднее, и т. д. Весь последующий материал будет посвящен в основном применению ЭДТА в некоторых количественных алкалометрических определениях, окислительно-восстановительных методах титрования и различных титрованиях с осаждением, причем способ индикации конечной точки титрования (визуальный или с применением каких-либо физико-химических методов) не имеет значения. Как и в главе, посвященной гравиметрии, мы будем рассматривать те методы, которые нельзя заменить просто комплексометрическими, т. е. методами прямого или обратного титрования растворами ЭДТА.

### А. АЛКАЛИМЕТРИЯ

#### 1. Алкалометрическое определение катионов

Алкалометрический метод титрования — начальный этап комплексометрии — в настоящее время представляет только исторический интерес. Поэтому мы опишем его лишь вкратце.

При использовании динатриевой соли ЭДТА ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ) одновременно с комплексами образуются два эквивалента ионов водорода:



где  $n$  равно 2, 3 или 4. Выделившиеся ионы водорода можно затем оттитровать стандартным раствором КОН, используя подходящий кислотно-щелочной индикатор. Эти методы титрования, основанные на так называемом рН-эффекте, не столь просты, какими они кажутся. Дело в том, что ЭДТА — многоосновная кислота и раствор может содержать любую из пяти

известных форм ЭДТА:  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}$ ,  $\text{H}_2\text{Y}$ ,  $\text{HY}$ , или  $\text{Y}$  (рис. 8, стр. 41) в зависимости от pH. Поэтому Шварценбах применил специальный метод титрования.

Небольшие аликвотные порции 0,1 М раствора ЭДТА добавляют к раствору катионов при подходящей величине pH и выделившиеся ионы водорода титруют 0,1 М КОН. ЭДТА и КОН к концу титрования добавляют по каплям попеременно до тех пор, пока капля ЭДТА не будет вызывать изменения окраски индикатора. Это свидетельствует о превращении всех катионов в растворе в комплекс. Тогда суммарный объем израсходованной щелочи даст содержание металла в растворе. Реагентом для количественного определения в данном случае является, собственно говоря, КОН, и именно его титр должен быть точно известен. Титр ЭДТА необходимо знать только приблизительно.

Шварценбах и его ученики использовали для проведения подобных титрований различные комплексобразующие агенты, например соли нитрилотриуксусной кислоты с двухвалентными и трехвалентными металлами [1], ди- и трикальциевую соль урамилдиуксусной кислоты [2], ди-, три- и тетранатриевую соли ЭДТА. Используя соответствующий индикатор, pH титруемого раствора необходимо отрегулировать так, чтобы оно было равно pH титрующего раствора, содержащего комплексобразующий агент. Шварценбах опубликовал таблицы для подбора индикатора для разных катионов; подробности читатель может найти в работах [1—3].

Эта методика количественного определения катионов имеет ряд недостатков помимо того, что требует особой техники титрования. Титруемый раствор следует вначале нейтрализовать, например, по метиловому красному, фенолфталеину или другому индикатору. В этих условиях многие катионы могут образовывать гидроокиси или продукты гидролиза, так что определение некоторых из них становится затруднительным. Титрующий раствор КОН не должен содержать даже минимального количества карбонат-ионов. Поэтому Шварценбах рекомендует готовить растворы КОН из свежесажженной окиси серебра и хлористого калия.

Описанный метод титрования по Шварценбаху [4] использовался в основном для определения Са и Mg (жесткости воды) и был по тем временам значительным шагом вперед по сравнению с существовавшими тогда методами титрования раствором мыла или пальмитата калия. Эти два метода перестали применять после появления первооткрывательской работы Шварценбаха в области комплексометрических индикаторов, открывших путь к прямому определению катионов при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты.

## 2. Определение борной кислоты

Борную кислоту, связанную в комплекс с глицерином или маннитом, нельзя титровать щелочью в присутствии легко гидролизующихся солей металлов. Удовлетворительные результаты были получены после того, как все катионы стали связывать тринатриевой солью ЭДТА [5]. Выделяющиеся ионы водорода, разумеется, нужно нейтрализовать до внесения маннита.

*Методика.* К аликвотной части пробы, предназначенной для анализа, объемом, например, 10 мл, добавляют 10 мл 0,1 М раствора  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{Y}$ , частично нейтрализуют до pH 5 и определяют избыток ЭДТА, титруя 0,1 н. раствором хлорного железа с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора. Так определяют количество ЭДТА, необходимое для связывания тяжелых металлов. К другой аликвотной части добавляют точно такое же количество 0,1 М  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{Y}$  и еще 3 мл в избыток и нейтрализуют раствор потенциометрически с сурьмяным электродом, используя 1 н. NaOH, не содержащий карбонат-ионов. Конечное значение pH должно точно равняться 7, но если содержание бора мало (ниже 10 мг), его доводят до 7,2. Затем вносят 0,75—1,0 г нейтрального маннита на каждые 10 мл раствора и после этого титруют по фенолфталеину 0,1 н. NaOH.

*Примечания.* Первую нейтрализацию следует контролировать потенциометрически; вполне достаточно практически точной регулировки pH (7,0 или 7,2). Второе титрование лучше проводить визуально, так как потенциометрическая кривая получается вытянутой и изменение потенциала происходит с задержкой, причем скачок потенциала не соответствует в точности фенолфталеиновой конечной точке. Определение борной кислоты в присутствии щелочноземельных катионов, железа, магния, свинца, марганца и небольших количеств фосфатов может быть выполнено малоподготовленным персоналом. Метод дает хорошие результаты, например, при анализе стекол, но, как показали последующие опыты автора, его можно усовершенствовать: можно точнее определять содержание тяжелых металлов, применяя при титровании ксиленоловый оранжевый или путем обратного титрования свинцовой соли в присутствии Al, Cr, Ni и Co. Перспективна замена ЭДТА на ДЦТА.

## Б. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Уже несколько десятилетий известно влияние комплексообразующих агентов на нормальный редокс-потенциал окислительно-восстановительных систем, обозначаемых в общем виде

$Me^{n+x}/Me^x$ . Классическим примером являются системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ . Здесь нормальный редокс-потенциал уменьшается от +0,78 до 0,64 В. Довольно значительное снижение наблюдается также в системе  $Co^{3+}/Co^{2+}$  в аммиачной среде, в которой следует учитывать существование амминных комплексов. Это явление было использовано Томичеком и Фрайбергером [6] для высокоселективного потенциометрического определения кобальта путем титрования раствором феррицианида калия. Позднее была разработана методика, в которой аналогичным образом используют систему, образуемую фенантролиновым комплексом трехвалентного железа и кобальтом. Различие в редокс-потенциале здесь настолько велико, что позволяет провести прямое титрование кобальта хлорным железом [7].

Подобного рода изменения редокс-потенциала можно ожидать и в случае таких сильных комплексообразующих веществ, как ЭДТА и родственные соединения. Из-за большого различия в устойчивости комплексов  $Fe^{II}$  и  $Fe^{III}$  нормальный редокс-потенциал падает до +0,117 В. Другими словами, ионы железа (III) превращаются в настолько слабый окислитель, что они не оказывают действия на иодид-ионы, или, рассматривая обратный вариант, ионы железа (II) легко окисляются раствором иода в присутствии ЭДТА. Система  $Cu^{2+}/Cu^+$  ведет себя аналогично. Это было использовано в химическом анализе, например при иодометрическом определении шестивалентного хрома или четырехвалентного церия в присутствии железа или меди. С другой стороны, сульфат двухвалентного железа используют в качестве сильного восстановителя для проведения некоторых титрований. Заслуживает упоминания и оксидиметрическое определение двухвалентного кобальта в кислой среде; при этом используют сульфат церия и ЭДТА [8]. Ниже приведено несколько примеров, в которых без ЭДТА нельзя провести оксидиметрического титрования.

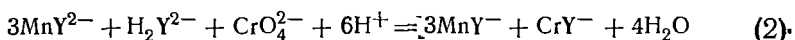
К этой группе окислительно-восстановительных методов объемного анализа принадлежат также те, в которых ЭДТА играет только вспомогательную роль. Я имею в виду такие методы, в которых данный металл отделяют в виде нерастворимого осадка, используя ЭДТА в качестве маскирующего агента, причем один из компонентов определяют иодометрическим или другими методами. Примером такого определения являются отделение бериллия или уранил-иона от других элементов, например мышьяка (в форме арсената), который затем определяют как пятивалентный мышьяк иодометрически. Такого рода примеров немного, но они могут иметь практическое значение при так называемых «трудных» определениях некоторых металлов.

## 1. Иодометрическое определение хроматов

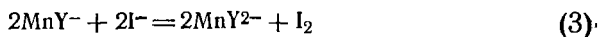
Как известно, иодометрическое определение хроматов нельзя проводить в присутствии трехвалентного железа или двухвалентной меди. Внесение ЭДТА при pH 1—2 превосходно маскирует оба металла, так что хромат можно определить легко.

*Методика.* Анализ проводят согласно результатам нашей работы [9] следующим образом: раствор, содержащий шестивалентный хром и, кроме того, железо и медь, нейтрализуют карбонатом натрия до появления мути; вносят достаточное количество твердой ЭДТА, раствор подкисляют 10 мл ледяной уксусной кислоты и сразу же вносят 1 г иодида калия. Иод титруют 0,1 н. тиосульфатом, используя в качестве индикатора крахмал.

*Замечание.* По окончании титрования раствор имеет темно-фиолетовую окраску, обусловленную присутствием комплекса хрома с ЭДТА. Поэтому метод пригоден только для таких титрований, когда хром содержится в небольших количествах (20 мг Cr в 200 мл раствора). Следует тщательно соблюдать методические указания. Важно добавлять иодид сразу после внесения ЭДТА, потому что ЭДТА постепенно восстанавливает хромат-ион. Ванадий или молибден не мешают определению, равно как и четырехвалентный церий, который, будучи сильным окислителем, мгновенно восстанавливается под действием ЭДТА. Перманганат-ион следует восстанавливать соляной кислотой предварительно. Двухвалентный марганец также окисляется в красновато-фиолетовый комплекс  $Mn(III)-ЭДТА$  по уравнению



Образующийся в результате комплекс  $MnY^-$  тоже является окислителем и количественно реагирует с иодидом

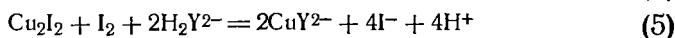
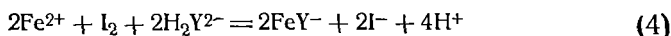


так что количество выделяющегося иода соответствует количеству присутствующего хрома. Двухвалентный кобальт также будет окисляться до трехвалентного в присутствии ЭДТА по аналогичной реакции и давать комплекс  $Co(III)-ЭДТА$ . Последний не реагирует с иодидом, так что расход тиосульфата окажется заниженным. В связи с этим в присутствии кобальта методика неприменима.

Недостатком этого метода, как уже указывалось, является интенсивная фиолетовая окраска раствора, содержащего большие количества хрома. Чтобы выйти из создавшегося положения, применяют потенциометрическое титрование. Было сделано много попыток улучшить этот метод. Установлено, что 1, 2-диаминоциклогексантиетрауксусная кислота (ДЦТА) не дает такой

окраски, если восстанавливать хромат до  $\text{Cr}^{\text{III}}$  в ее присутствии. Раствор приобретает лишь бледно-зеленый оттенок из-за образования аква-комплексов  $\text{Cr}(\text{III})$  со смешанными лигандами, в которых вторым лигандом является сульфат или галоген [10]. Это объясняется тем, что со свободными ионами  $\text{Cr}^{3+}$  ЭДТА реагирует быстро, а ДЦТА — настолько медленно, что в основном образуются аква-комплексы.

Рабочая пропись с ДЦТА такая же, как и была выше. И в этом случае кобальт по тем же причинам мешает анализу. Его действие можно устранить, модифицируя первую из методик. Добавление  $\text{KI}$  к кислому раствору  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$  и т. д.) приведет к выделению иода в количестве, соответствующем количеству указанных трех металлов. Если к раствору добавить достаточное количество ЭДТА и забуферить его ацетатом натрия, то двухвалентное железо и одновалентная медь окисляются иодом по уравнениям



и раствор опять-таки будет содержать иод в количестве, которое соответствует вступившему в реакцию количеству хромата. При таком методе хромат не окисляется под действием ЭДТА. Кроме того, здесь исключается образование комплексов  $\text{Mn}(\text{III})$ —ЭДТА и  $\text{Co}(\text{III})$ —ЭДТА, потому что хром восстановится раньше, чем будет добавлена ЭДТА. Следовательно, этот метод является высокоспецифичным при определении хрома (VI) [11].

**Методика.** К кислому раствору соли хрома в колбе Эрленмейера со стеклянной притертой пробкой добавляют, например после окисления персульфатом, 1—2 г иодида калия, через 5 мин 3—5 г ацетата натрия и через 2 мин титруют непрореагировавший иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Конечную точку титрования определяют по изменению цвета (от голубого до бледно-зеленого), как и всегда при иодометрическом титровании бихромата.

### Определение хрома в сталях

Иодометрия хроматов применяется также при анализе некоторых типов сталей (в первой модификации для анализа сталей, не содержащих кобальта).

**Методика** [9]. Растворяют 1—2 г пробы в горячей серной кислоте и доводят объем раствора до 100 мл. В зависимости от ожидаемого количества хрома в колбу для титрования отбирают пипеткой 5—10 мл раствора и кипятят с персульфатом

аммония. Перманганат, если он присутствует, восстанавливают  $\text{HCl}$ , кипятят для удаления  $\text{Cl}_2$ , добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, 10 мл 0,5%-ного раствора ЭДТА, 1 г  $\text{KI}$  и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата. Этот метод можно использовать также для анализа проб сталей, которые сначала разлагают перекисью натрия.

Третья модификация ранее описанного метода была использована Вдовенко и Спиваковской [12] для анализа сталей, которые содержат также ванадий и вольфрам.

*Методика.* Пробу стали (0,1—0,2 г) растворяют в 20 мл серной кислоты (1:4). После того, как растворится основная часть пробы, добавляют несколько капель конц. азотной кислоты, упаривают раствор до прекращения выделения паров серной кислоты, охлаждают и затем разбавляют раствор 50 мл воды. Нагревают до полного растворения осадка солей, отфильтровывают вольфрамовую кислоту и промывают фильтр разб.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После этого добавляют к кипящему фильтрату 1 мл 1%-ного раствора нитрата серебра и 1,5—2,0 г персульфата аммония. Кипятят до появления окраски, характерной для перманганата, а затем еще 3 мин. На следующем этапе приливают 5 мл 1%-ного раствора  $\text{NaCl}$ , чтобы восстановить перманганат, и кипятят еще 15—20 мин для удаления хлора и полного разложения следов персульфата. После этого охлаждают, разбавляют водой до 150 мл, нейтрализуют 20%-ным раствором карбоната натрия до pH 1,5—2,0 (pH регулируют следующим образом: каплю раствора на белой фарфоровой чашке обрабатывают каплей метилового фиолетового; индикатор становится зеленым при pH 1,5 и имеет голубой цвет при pH выше 1,5). К полученному раствору добавляют 1,0—1,5 г  $\text{KI}$ , перемешивают реакционную смесь и затем вносят 3 г ЭДТА и 0,5 г ацетата натрия. Наконец, через 2 мин выделившийся иод титруют тиосульфатом.

Авторы сообщают, что они получили в ряде анализов очень хорошие результаты. Например, для стали, содержащей 1,26% V и 18,56% W наряду с 3,64% хрома, результаты серии из четырех анализов лежали в пределах 3,62—3,65% Cr. В другом образце стали (10,05% Ni), содержавшем 19,97% Cr, было обнаружено 19,92—19,95% Cr.

## 2. Иодометрическое определение церия

Иодометрическое определение четырехвалентного церия основано на том же самом принципе. Поскольку ион окисляет ЭДТА, его следует сначала восстановить иодидом, после чего можно добавить ЭДТА, необходимую для окисления двухвалентного железа [уравнение (4)]. Метод пригоден для анализа



некоторых сплавов (ферроцерия). Пробу растворяют, окисляют обычным образом персульфатом, добавляют иодид и затем твердую ЭДТА и через 2 мин титруют тиосульфатом [11].

### 3. Иодометрическое определение двухвалентного железа

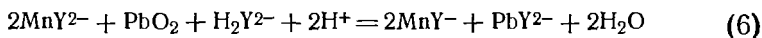
Реакция (4) при маскировании протекает в растворах количественно, и поэтому ее можно использовать для определения двухвалентного иона [13]. Принцип метода состоит в том, что к раствору двухвалентного железа добавляют известный объем 0,1 н. иода, затем ЭДТА, а избыток иода титруют 0,1 н. тиосульфатом. Для проведения этого же определения Мартинец и Мендоса использовали раствор ДЦТА [14]; кроме того, его выполняли при рН 6 с маскирующим агентом в растворе.

### 4. Иодометрическое определение трехвалентного марганца

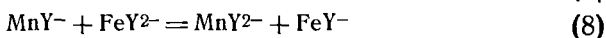
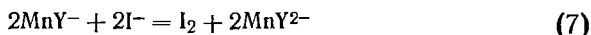
В присутствии различных комплексообразующих агентов двухвалентный марганец легко окисляется до трехвалентного. Примером, ставшим в настоящее время уже классическим, является метод определения Мп феррицианидом в щелочной среде в присутствии тартрата [15] или цианида калия [16] с потенциометрической индикацией. ЭДТА и ДЦТА облегчают окисление марганца, и оно происходит даже в слабокислой среде. Образующийся трехвалентный металл можно затем определить иодометрически. В последующих разделах описано несколько методов.

#### *а) Определение марганца в присутствии ЭДТА [17]*

*Принцип метода.* Мп(II), присутствующий в виде комплекса с ЭДТА, окисляют двуокисью свинца в слабокислой среде. При этом образуется комплекс  $MnY^-$  ярко-красного цвета:



который легко определить иодометрически или потенциометрически с сульфатом железа (II):



Избыток ЭДТА связывает трехвалентное железо, двухвалентную медь, а также другие металлы (свинец), которые могли бы вступить в реакцию с иодидом.

*Методика.* К 20 мл слабокислого раствора добавляют 1—2 г ЭДТА, 10 мл ледяной уксусной кислоты и приблизительно 0,5 г ацетата. Разбавляют водой до 50 мл, добавляют 0,5—1,0 г  $PbO_2$ , не содержащего Mn, смесь тщательно перемешивают в течение 1—1,5 мин, быстро фильтруют через фильтр из иенского стекла в колбу Эрленмейера с притертой пробкой и промывают избыток  $PbO_2$  небольшим количеством дистиллированной воды. К полученному красному раствору добавляют 1 г KI и через 5 мин титруют выделившийся иод тиосульфатом натрия (0,1 н. раствор).

*Замечания.* Комплекс ЭДТА с трехвалентным марганцем неустойчив. Он начинает разлагаться через 5 мин, и поэтому фильтровать нужно быстро, а иодид добавлять в указанный прописью момент. Анализу не мешает целый ряд металлов, в том числе небольшие количества Mo и W. Если присутствует кобальт, он полностью окислится с образованием очень устойчивого комплекса  $Co(III)$ —ЭДТА с фиолетовой окраской, которая в некоторой степени может мешать анализу. Можно проводить также потенциометрическое определение Mn сульфатом железа (II), но в этом случае будут мешать Co, V, Mo и W [17].

Кайнднер и Нойдорфер [18] подробно исследовали этот легко осуществимый метод определения Mn. В основном они изучали влияние кислотности, температуры и размера частиц  $PbO_2$ , используемого для окисления Mn. Их методики и результаты были использованы при определении содержания марганца в цементах. Первоначальный метод автора также нашел применение для определения Mn в ферромарганце (Спаку и сотр. [19]) и при избирательном извлечении карбоната и окислов марганца из марганцовых руд (Милнер [20]). Ниже будут приведены некоторые практические примеры.

Определение по первоначальному методу можно проводить также, используя вместо ЭДТА ДЦТА. Получаемый при этом комплекс марганца устойчивее комплекса  $Mn(III)$ —ЭДТА. Наши наблюдения показали, что комплекс с ДЦТА начинает разлагаться только через 17 мин после образования (после того, как отфильтрован  $PbO_2$ ). В дальнейшем поступают, как описано выше [21].

Марганец окисляют также, не используя твердого окислителя, но в этом случае требуется предварительное внесение другого комплексообразующего агента, в данном случае триэтанолamina (ТЭА). Двухвалентный марганец быстро окисляется кислородом воздуха в присутствии ТЭА и при подщелачивании раствора NaOH, образуя зеленый комплекс  $Mn(III)$ —ТЭА. В настоящее время ТЭА находит широкое применение для маскирования небольших количеств марганца [22]. Иодометрия в сочетании с этим методом окисления была впервые использо-

вана Джибо и Хекспиллом [23]. Эти авторы одновременно маскировали Fe и Cu нитрилтриуксусной кислотой (НТА). Их метод основан на добавлении НТА и иодида после окисления Mn в щелочной среде и последующем титровании выделившегося иода тиосульфатом. НТА связывает Fe и Cu в комплексы не особенно прочно, так что pH среды имеет весьма большое значение. Значительно лучше использовать ЭДТА, но даже в этом случае получаются несколько неточные результаты, так что в основную методику необходимо внести небольшие изменения. Было установлено, что кислоту лучше добавлять после окисления марганца и затем сразу же подкислять и добавлять KI.

### **б) Определение марганца в цементах, шлаках и минералах [18]**

*Методика.* Навеску пробы (0,5—1,0 г), содержащей менее 20—30 мг MnO в пересчете на 100 мл образующегося раствора, смешивают с 20—30 мл воды, растворяют в кипящей HCl (для полного удаления сероводорода, образующегося при растворении), окисляют, добавляя к раствору 1 каплю 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Упаривают раствор досуха, остаток смачивают HCl и разбавляют 50 мл горячей воды. Фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой и пять раз промывают горячей водой. После этого фильтрат разбавляют холодной водой так, чтобы его объем был 150 мл (температура не должна превышать 20°С), и с помощью твердого ацетата натрия устанавливают pH 4,0—4,5, а затем, приливая буферный раствор, — pH 3,8—4,3. Добавляют 1—2 г сухой смеси PbO<sub>2</sub>—ЭДТА (1:4) и полученную смесь перемешивают с помощью мощной механической мешалки в течение 1—2 мин. За это время цвет раствора изменяется от темно-розового до темно-красного в зависимости от содержания Mn. Затем раствор быстро фильтруют через стеклянный фильтр из иенского стекла 1G3 или 2G3. Осадок на фильтре промывают буферным раствором, разбавленным 1:10. Объединенный фильтрат титруют 0,02 М FeSO<sub>4</sub> до исчезновения розовой окраски.

1 мл 0,02 М FeSO<sub>4</sub> соответствует 1,1 мг Mn или 1,42 мг MnO. Раствор с такой концентрацией вполне устойчив, если его хранить в атмосфере CO<sub>2</sub> (аппарат Киппа); кроме того, из реактивов необходим буферный раствор, который приготавливают, растворяя в воде 32,5 мл ледяной уксусной кислоты и 68,0 г CH<sub>3</sub>COONa·6H<sub>2</sub>O и доводя объем до 2 л.

*Замечания.* Двуокись кремния не мешает определению, но ее необходимо предварительно отфильтровывать, иначе она будет забивать поры фильтра, в результате чего значительно увеличится длительность фильтрования. Авторы рекомендуют применять этот метод для анализа всех проб с содержанием Fe

не более 1,5%. Пробы, богатые железом, можно обрабатывать в соответствии с основным ацетатным методом для удаления этого элемента.

Авторы получили хорошие результаты и при анализе других материалов, например цемента и сплавов  $\text{Mg—Al}$  (0,1%  $\text{Mn}$ ),  $\text{Mg—Mn}$  (1—1,7%  $\text{Mn}$ ) или  $\text{Al—Mn}$  (5%  $\text{Mn}$ ).

#### **в) Определение марганца в ферромарганце [19]**

**Методика.** Сплав растворяют, отфильтровывают двуокись кремния, разбавляют раствор до 100—150 мл, нейтрализуют  $\text{NaOH}$  до появления мути, добавляют 1—2%-ный раствор ЭДТА и затем 10 мл ледяной уксусной кислоты, 1 г ацетата кальция, 1 г  $\text{PbO}_2$ , перемешивают все 1,5 мин и далее поступают так, как описано в предыдущем разделе.

#### **г) Определение марганца в ферромарганце по методу Пршибила и Веселы**

**Методика.** Растворяют 0,5 г пробы в 10—20 мл азотной кислоты (1:1), кипятят для удаления окислов азота, охлаждают раствор и переносят его в мерную колбу емкостью 250 мл. Пипеткой отбирают аликвотную часть, содержащую менее 40 мг  $\text{Mn}$  и менее 150 мг  $\text{Fe}$ , и переносят в колбу с притертой пробкой емкостью 500 мл. Добавляют 20 мл 20%-ного раствора триэтилоламина (ТЭА), 30 мл 1 М  $\text{NaOH}$ , продувают воздух в течение 15 мин или энергично встряхивают в течение 10 мин. К ярко-зеленому раствору добавляют достаточное количество твердой ЭДТА, чтобы связать железо и другие металлы, подкисляют до pH 5 ледяной уксусной кислотой. Раствор изменяет окраску на темно-красную в результате количественного образования комплекса  $\text{Mn(III)—ЭДТА}$ . Раствор охлаждают водопроводной водой, добавляют 1 г  $\text{KI}$ , колбу закрывают пробкой и через 5 мин титруют 0,05 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Крахмал добавляют непосредственно перед конечной точкой и титруют до исчезновения голубой окраски.

#### **д) Определение марганца в хромовых сталях [24]**

Описанный выше метод нельзя использовать, если присутствует хром. Окисление марганца в щелочной среде приводит к образованию небольшого количества  $\text{MnO}_2$  или хромата, и в связи с этим получаются завышенные результаты. Поэтому необходимо предварительно маскировать трехвалентный марганец с помощью подходящего соединения. Было установлено, что органические кислоты типа винной или лимонной, а также

ЭДТА непригодны для этой цели, потому что их присутствие препятствует количественному образованию комплекса  $Mn(III)$  с триэтаноламином. Однако можно использовать иминодиуксусную кислоту или ее оксиэтильное производное или нитрилотриуксусную кислоту. В их присутствии образуется достаточно устойчивое соединение в слабокислой среде при температуре кипения. В 150 мл получающегося розового раствора может содержаться до 30 мг  $Cr$ ; это не мешает проведению титрования, если в качестве индикатора использовать крахмал.

**Методика.** Растворяют 0,5 г стали в 20 мл  $H_2SO_4$  (1 : 4) и нагревают, затем добавляют несколько капель азотной кислоты (1 : 1) и кипятят для удаления окислов азота. Смесь охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и доливают до метки. После этого отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, содержащую менее 40 мг  $Mn$ , переносят в колбу для титрования емкостью 500 мл, добавляют небольшой избыток 5%-ной нейтрализованной нитрилотриуксусной кислоты, доводят pH до 4—5 разбавленным раствором аммиака (используя индикаторную бумагу), разбавляют раствор до 150 мл и кипятят 10 мин. Охлаждают, добавляют триэтаноламин, после чего поступают, как указано выше.

**Реагенты:** 0,025—0,05 н. раствор  $Na_2S_2O_3$ , титрованный  $KIO_3$ ; 5%-ная нитрилотриуксусная кислота, нейтрализованная до pH 5  $NaOH$ ; 20%-ный раствор триэтаноламина;  $HNO_3$  (1 : 1);  $H_2SO_4$  (1 : 4); ледяная уксусная кислота; 1 М  $NaOH$ ; разб. раствор  $NH_3$ ; раствор крахмала.

Оба описанных выше метода применялись для анализа различных образцов ферромарганца и хромомарганцевых сталей. Например, анализ ферромарганца с известным содержанием  $Mn$  (84,70%) дал 84,80 и 84,40%  $Mn$ . В стали, содержащей 17,10%  $Mn$  (+8,50%  $Cr$ , 0,20%  $Ni$  и 0,50%  $Mo$ ), было обнаружено 16,81 и 17,22% этого металла. Качественно аналогичные результаты были получены при анализе образца ниобиевой стали.

## 5. Иодометрическое определение высших окислов свинца [25]

Добавление ЭДТА в ходе анализа окислов свинца ускоряет их растворение и предотвращает образование иодида свинца.

**Методика определения  $PbO_2$ .** В колбу для титрования с притертой пробкой отбирают навеску (0,2 г) тонкоизмельченной пробы, добавляют свежеприготовленный раствор, содержащий 1,5—2,0 г  $KI$ , 10—15 мл 0,1 М ЭДТА и 10 мл конц. уксусной кислоты. Смесь перемешивают магнитной мешалкой, но не энергично, чтобы анализируемая проба не расплзлась по стенкам

колбы. Для перемешивания используют довольно тяжелую магнитную мешалку, чтобы тщательно диспергировать пробу и чтобы к поверхности палочки мешалки не прилипали частицы иодистого свинца. Когда проба растворится, стеклянную пробку и горло колбы обмывают дистиллированной водой и титруют выделившийся иод 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Для полного растворения пробы требуется 15—20 мин. Проведение анализа можно ускорить, встряхивая реакционную смесь в тонкостенной колбе, содержащей стеклянные шарики; в этом случае проба растворяется за 2—5 мин. Полумикрохимические определения проводят с навесками по 30—50 мг.

Смесь  $\text{PbO}/\text{PbO}_2$  обрабатывают точно таким же образом. После окончания титрования  $\text{PbO}$  определяют комплексонометрически. Контрольное определение ( $\text{PbO} + \text{PbO}_2$ ) проводят комплексонометрически; при этом лучше использовать 0,05 М ЭДТА и ксиленоловый оранжевый в качестве индикатора.

## 6. Иодометрическое определение высших окислов марганца

Можно использовать тот же самый метод, который был описан в разд. 5. ЭДТА полностью маскирует все железо, которое содержится в пробе. Значительное внимание уделено определению окислов марганца при их использовании в качестве сырья для изготовления сухих батарей, потому что эти окислы не имеют стехиометрического состава. Обычно их состав выражается формулой от  $\text{MnO}_{1,7}$  до  $\text{MnO}_2$  [26].

При переработке марганцевых руд также образуется смесь окислов, например  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$ . Подробное исследование проблем, связанных с их анализом, было проведено, например, Бабчаном, использовавшим описанный выше метод [27]. Он установил, что  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  совершенно нерастворим в рекомендуемой смеси, в то время как  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  растворяется медленно (80 мг за 12 ч). Растворимость  $\text{MnO}_2$  в смеси ЭДТА с  $\text{KI}$  оказалась очень хорошей. При анализе некоторых смесей Бабчан использовал иодометрическое определение, но следует упомянуть, что растворимость указанных окислов сильно зависит от их физического состояния (температуры сплавления и т. п.). Для примера приводим использованные им прописи.

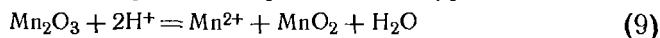
### а) Определение $\text{MnO}_2$

К пробе (навеска не более 40 мг), просеянной через сито с диаметром отверстий 0,06 мм, добавляют 0,5 г  $\text{KI}$ , 10 мл 0,1 М ЭДТА, 0,5 г ацетата натрия и 10 мл 5%-ного раствора уксусной

кислоты. Колбу закрывают пробкой и ее содержимое перемешивают 5—7 мин. После этого раствор разбавляют водой и титруют выделившийся иод  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

### б) Определение $\text{Mn}_2\text{O}_3$

Этот окисел нельзя определить с помощью иодометрического метода, так как он медленно растворяется в смеси ЭДТА с  $\text{KI}$ . Его можно легко и количественно разложить в 1%-ном растворе азотной кислоты; реакция протекает по уравнению



Из  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  по этой реакции образуется половинное количество  $\text{MnO}_2$ , который и определяют иодометрически. Другая его половина находится в фильтрате в виде иона марганца вместе с растворившейся  $\text{MnO}$ , если она присутствовала в пробе.

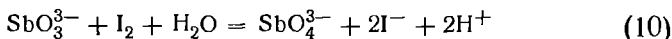
*Методика.* Пробу, содержащую 80—100 мг  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , разлагают нагреванием в 60 мл 1%-ной азотной кислоты на водяной бане в течение 1 ч, отфильтровывают нерастворившийся остаток и тщательно промывают горячей водой. В фильтрате определяют  $\text{Mn}$  комплексонометрически (в растворе определяют  $\text{MnO}$  и половину  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ).

Фильтр с осадком переносят в колбу и определяют содержание  $\text{MnO}_2$  по методу «а».

Общее количество марганца можно определить с большой точностью комплексонометрически после разложения пробы. Автор упоминает также о других возможностях определения трехвалентного марганца в растворе пирофосфата и пр.

## 7. Иодометрическое определение сурьмы в рудах

Трехвалентную сурьму можно определить в слабощелочной среде прямым титрованием иодом по уравнению



ЭДТА можно использовать и в этом случае для маскирования тяжелых металлов, например  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  и др., но мешающее действие трехвалентного мышьяка нельзя устранить. Более того, небольшие количества сурьмы, присутствующие в пробе, необходимо отделить на первой стадии. В последние годы Янковский [28] избирательно экстрагировал сурьму с помощью диэтилдитиокарбамата натрия из ее растворов в винной кислоте и ЭДТА. Выделенный комплекс сурьмы с диэтилдитиокарбаминной кислотой  $\text{Sb}(\text{ДДК})_3$  экстрагировали хлороформом, а сурьму вытесняли из органической фазы действием соли кадмия.

Затем доводят рН водного раствора до необходимой кислотности и определяют сурьму прямым иодометрическим титрованием.

Анализ руд, содержащих сурьму, требует применения большого количества реагентов; они будут перечислены здесь для упрощения текста прописи.

а) *Смесь для сплавления с рудами*: 3 части порошкообразной серы смешивают с 5 частями безводного карбоната калия; смесь следует хранить в запаянных сосудах для защиты ее от влаги.

б) *Смесь для экстракции*. Взвешивают 2 г  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  и растворяют в 100 мл воды. Добавляют 20 г сегетовой соли (в английской литературе упоминается также соль Рошеля) и разбавляют до 1000 мл.

в) *Для приготовления 1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия (НаДДК)* растворяют 10 г  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в воде, добавляют 1 гранулу NaOH и разбавляют до 1000 мл.

Все другие растворы приготавливают обычными методами. Это 10%-ная винная кислота, 10%-ная ЭДТА, 50%-ная NaOH, 1%-ный *n*-нитрофенол, 1%-ный фенолфталеин, 0,5%-ный крахмал и 0,2 М раствор иода.

*Методика*. В фарфоровом тигле смешивают 1 г тонкоизмельченной пробы с 6 г смеси для сплавления и сверху покрывают реакционную смесь еще 2 г последней. Сплавливают очень осторожно приблизительно 15 мин и дают смеси постепенно остыть. Затем медленно экстрагируют 100 мл горячей воды, раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и доливают ее до метки. Дают некоторое время постоять для того, чтобы осел осадок сульфидов тяжелых металлов, фильтруют раствор через сухой фильтр с белой лентой и отбрасывают первую порцию фильтрата. Затем переносят пипеткой 25 мл золотисто-желтого фильтрата в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 1 г NaOH и маленькими порциями 30%-ную  $\text{H}_2\text{O}_2$ , пока раствор не обесцветится. После этого раствор медленно кипятят для разложения избытка перекиси (приблизительно 15 мин), добавляют 15 мл HCl (1:1), кипятят еще несколько минут (это может привести к образованию небольшого количества  $\text{HgS}$ , которую разлагают несколькими каплями перекиси водорода). Получающийся раствор должен быть совершенно прозрачным. Его охлаждают и добавляют 1 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , затем кипятят еще 5 мин, охлаждают и добавляют 2 мл 10%-ного раствора винной кислоты, 2 мл 10%-ного раствора ЭДТА и нейтрализуют по *n*-нитрофенолу раствором аммиака (1:1). Затем добавляют половину того объема раствора аммиака, который пошел на нейтрализацию, дают раствору остыть и переносят его в делительную воронку на 250 мл. Добавляют 10 мл 1%-ного раствора



NaДДК и дважды экстрагируют хлороформом порциями по 25 мл. Объединенный экстракт переносят в делительную воронку объемом 100 мл и через 15 с экстрагируют 25 мл воды; хлороформную фазу переносят в другую воронку и энергично встряхивают 1 мин с 25 мл смеси для резкэкстракции. Эту операцию повторяют, используя еще 25 мл, экстракты объединяют, добавляют 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты, 5 мл раствора крахмала, 15 мл насыщенного раствора  $\text{KHSO}_3$  и затем титруют сурьму 0,2 М раствором иода, пока раствор не станет голубым. Титр устанавливают, используя 10 мг металлической сурьмы.

Автор применил указанный метод для анализа ряда образцов сурьмяных руд. Анализ пробы тетраэдрита (8,87% Sb) дал следующие результаты: 8,84, 8,88 и 8,91% Sb.

## 8. Титриметрические методы определения бериллия

Ион бериллия образует с ЭДТА малоустойчивый комплекс, так что присутствие ЭДТА едва ли влияет на его реакции. Это одна из причин, по которым при различных гравиметрических, колориметрических и других определениях для маскирования мешающих элементов более чем желательно применение ЭДТА. Методам титрования отдается предпочтение, так как гравиметрические методы требуют довольно больших затрат времени. Колориметрические методы (например, в комбинации с избирательной экстракцией Be) пригодны для определения небольших или следовых количеств металла. В первом из титриметрических методов осадок арсената титруют иодометрически, во втором фосфат титруют раствором висмута, а в третьем ацетоацетанильный компонент определяют бромометрически.

### *а) Определение бериллия в медных сплавах в виде $\text{BeNH}_4\text{AsO}_4$ [29]*

**Методика.** Растворяют 0,5 г пробы в 15—20 мл азотной кислоты (1 : 1), разбавляют 40—50 мл воды и добавляют 10 г нитрата аммония, 5 г  $\text{NaNH}_2\text{AsO}_4$  и достаточное количество ЭДТА, чтобы связать другие металлы. Нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления мути, не исчезающей после перемешивания, добавляют 20 мл 15%-ного раствора ацетата аммония и кипятят осадок 2—3 мин, а затем дают постоять в теплом месте для кристаллизации, которая обычно протекает за несколько минут. После охлаждения раствор фильтруют; осадок промывают на фильтре холодным 1%-ным раствором ацетата аммония, нейтрализованным аммиаком по метиловому красному. Промыва-

ние считается законченным, когда в промывных водах проба на мышьяк с нитратом серебра отрицательна. После этого осадок растворяют в горячей  $\text{HCl}$  (1 : 3), фильтрат переносят в колбу с притертой пробкой, разбавляют, если необходимо, до 150 мл, добавляют 5 г  $\text{KI}$  и через 5 мин титруют выделившийся иод  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  с крахмалом в качестве индикатора.

1 мл 0,1 н.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,451$  мг  $\text{Be}$

*Замечание.* При осаждении арсената объем реакционной смеси не должен превышать 100 мл. При анализе сплавов, содержащих большое количество  $\text{Be}$ , можно брать навески по 0,25 г. Как и ожидалось, метод не дает надежных результатов в присутствии фосфатов.

### б) Определение бериллия в виде $\text{BeNH}_4\text{PO}_4$ [30]

*Методика.* Бериллий осаждают в присутствии ЭДТА в форме  $\text{BeNH}_4\text{PO}_4$ , осадок отфильтровывают и определяют фосфат с помощью перхлората висмута с диаллилдитиокарбамоилгидразином в качестве индикатора.

*Методика.* Кислый раствор, содержащий бериллий и фосфат, нейтрализуют аммиаком до появления мути, растворяют муть в нескольких каплях разб.  $\text{HCl}$ , добавляют несколько капель бромкрезолового зеленого и затем ацетат аммония (2 н. раствор), пока раствор не станет голубым ( $\text{pH}$  5,0—5,5). Затем смесь кипятят и оставляют на водяной бане на 0,5 ч. Мелкокристаллический осадок отфильтровывают, фильтр и стакан промывают 2%-ным нитратом аммония (с  $\text{pH}$  около 5;  $\text{pH}$  устанавливают по бромкрезоловому зеленому с помощью ацетата аммония), смывают осадок в стакан водой, промывают фильтр 15 мл разб. хлорной кислоты и доводят объем фильтрата до определенной величины. В аликвотной части фосфат определяют по следующей методике: раствор осторожно нейтрализуют аммиаком до появления мути, которую растворяют в хлорной кислоте. Затем добавляют избыток этой кислоты (3—4 мл) так, чтобы величина  $\text{pH}$  раствора стала приблизительно равной 1,8. После этого добавляют 10 мл хлороформного раствора индикатора и по каплям при встряхивании титруют 0,05 н. раствором  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ , пока хлороформный слой не станет желто-оранжевым. Титрование рекомендуется проводить при температуре 40—50 °C.

*Реагенты.* Индикатор. Смешивают 21 г гидразина и 21 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и добавляют столько воды, сколько необходимо для растворения карбоната. Затем раствор смешивают с 40 г аллилгорчичного масла, растворенного в 160 г спирта, и кипятят смесь с обратным холодильником 1,5 ч на водяной бане. После

этого раствор охлаждают, чтобы выпали блестящие хлопья карбамоилгидразина. В качестве индикатора используют насыщенные растворы в хлороформе.

Раствор  $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ , 0,05 н. Упаривают 24 г нитрата висмута с 6 мл 60%-ной хлорной кислоты. Остаток растворяют в 1 л  $\text{H}_2\text{O}$ .

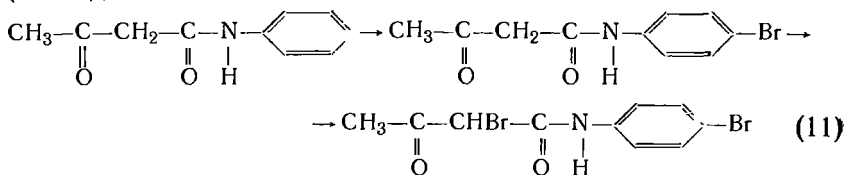
*Замечание.* Создается впечатление, что вторая часть работы по методике, т. е. титрование фосфата, очень сильно зависит от pH. Помимо этого, выбор в качестве индикатора указанного соединения не кажется идеальным. Теперь, когда имеется столько превосходных индикаторов на висмут, например ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий и пирокатехиновый фиолетовый, заключительную стадию анализа можно значительно улучшить.

В сравнении с предыдущим описанный метод имеет то преимущество, что его можно использовать и в присутствии фосфатов. Почти всегда имеющиеся небольшие количества титана можно маскировать перекисью водорода. Уран в форме  $\text{UO}_2^{2+}$ -иона также мешает анализу.

Применимость метода была продемонстрирована авторами на примере анализа нескольких образцов. Два образца, содержащие соответственно 12,05 и 6,54%  $\text{BeO}$ , по данным анализа содержали 12,23, 12,10 и 6,70%  $\text{BeO}$ .

### в) Определение бериллия осаждением ацетоацетанилидом [31]

Ацетоацетанилид (ААА) количественно осаждает Be в интервале pH 5,8—8,0. Органический компонент можно бромировать смесью бромида с броматом и избыток брома определять иодометрически. Атом брома, присоединенный к реакционноспособной метиленовой группе, легко диссоциирует в кислой среде, так что получающееся в результате соединения имеет формулу  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NBr}$ . Схема реакции может быть записана в следующем виде:



Однако суммарная реакция имеет вид



На одну молекулу ААА расходуется только два атома брома, так что 1 мл 0,1 н. раствора брома эквивалентен 0,2253 мг Ве.

*Методика.* К кислому раствору, содержащему Ве и другие металлы, добавляют 1 г ЭДТА и, кроме того, требующееся количество раствора ААА. Смесь разбавляют водой до 100—150 мл, нагревают до 50—60 °С и осторожно доводят рН до 5,8—8,0. После этого охлаждают, фильтруют, промывают осадок водой, растворяют его в 10—15 мл 6 н. НСl и снова промывают фильтр горячей водой. Фильтрат собирают в колбу с притертой пробкой и охлаждают до 20 °С, добавляют известный объем раствора смеси KBr и KBrO<sub>3</sub>, так чтобы был некоторый избыток брома. Затем колбу закрывают пробкой и оставляют в темноте на 5 мин, добавляют 2 г KI и немедленно титруют 0,1 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используя в качестве индикатора крахмал.

*Реагенты.* 5%-ный раствор ААА получают растворением 5 г соединения в 15—20 мл этанола и разбавлением раствора до 100 мл водой.

Бромирующую смесь приготавливают растворением 2,784 г бромата калия, высушенного в течение 1 ч при 120 °С, в небольшом объеме воды, добавлением 10 г бромида калия и разбавлением до 1 л дистиллированной водой.

0,1 н. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> титруют смесью KBr и KBrO<sub>3</sub> с известной концентрацией.

Авторы приводят очень хорошие данные в целом о пяти случаях применения методики при определении небольших количеств Ве (2,07—4,44 мг); ошибка 0,03—0,06 мг. Метод применяли также для анализа берилла. В пробе, содержащей 12,96%, было обнаружено 12,66 и 12,67% Ве.

*Замечание.* Следует отметить, что был также разработан косвенный комплексометрический метод. Он основан на осаждении бериллия из растворов, содержащих ЭДТА и карбонат аммония, раствором гексамминкобальтихлорида в виде Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, Ве<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Кобальт определяют комплексометрически после разложения осадка [32]. Метод можно использовать также для определения Ве в количествах меньше 1 мг (1 мл 0,05 н. ЭДТА=0,2253 мг Ве). См. также стр. 110.

## 9. Титриметрические методы определения урана

Уранил-ион количественно осаждается в присутствии ЭДТА в виде арсената или фосфата UO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub> или UO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>. Первый из названных методов был использован Горюшиной и Арчаковой [33] при косвенном иодометрическом определении урана, а второй — Милнером и Эдвардсом [34] в более слож-

ной методике. После растворения осадка для восстановления урана используют свинцовый редуктор; уран затем определяют цериметрически.

**а) Определение урана в форме  $UO_2NH_4AsO_4$  [33]**

К слабокислому раствору, содержащему уран, добавляют избыток (2—4 мл) 15%-ного раствора ЭДТА, чтобы связать сопутствующие металлы, маскируют титан, добавляя 3 мг  $H_2O_2$ , полностью маскируют цирконий, используя 1 мл фторборной кислоты, и затем приливают 10 мл 20%-ного раствора арсената натрия, 15 мл ледяной уксусной кислоты и нейтрализуют 50%-ным раствором ацетата аммония по конго красному (рН 3). Раствор нагревают (его объем не должен превышать 100 мл) на водяной бане, пока не выпадут тонкие кристаллы. Осадок тщательно промывают 1%-ным раствором нитрата аммония, растворяют в 60—70 мл  $HCl$  (1:3) и добавляют 20 мл 30%-ного раствора  $KI$ . Через 30 мин реакционную смесь разбавляют водой до 150 мл и титруют свободный иод 0,025 н.  $Na_2S_2O_3$  в присутствии крахмала.

$$1 \text{ мл } 0,1 \text{ н. } Na_2S_2O_3 = 2,98 \text{ мг } U$$

*Замечание.* Во введении авторы упоминают 15%-ный раствор трилона В (русское название ЭДТА). Такой раствор нельзя приготовить из динатриевой соли  $Na_2H_2Y$ , так как ее растворимость при 22°C только 10,8 г в 100 мл. Авторы либо использовали тринатриевую соль  $Na_3HY$  (растворимость при 22°C 46,5 г в 100 мл), уже имеющую щелочную реакцию, либо готовили раствор из свободной ЭДТА, нейтрализуя ее аммиаком.

**б) Определение урана в виде  $UO_2NH_4PO_4$  [34]**

Метод, описанный ниже, весьма трудоемок, но его преимущество в том, что он почти универсален, поскольку определению мешают лишь немногие металлы, даже в больших концентрациях. Авторы статьи предложили следующую методику.

*Методика.* Берут 150—200 мл раствора, содержащего приблизительно 5—100 мг урана, и добавляют достаточное количество ЭДТА, чтобы связать в комплексы посторонние компоненты раствора и создать небольшой избыток реагента. По каплям добавляют гидроокись аммония при перемешивании, чтобы раствор стал щелочным по метиловому красному, и затем приливают достаточно большое количество ацетатного буферного раствора, 0,1 М по уксусной кислоте и по ацетату аммония, чтобы индикатор указывал кислую реакцию среды. В полученном растворе растворяют 2 г диаммонийфосфата и затем нагревают до кипения. Кипятят 2—3 мин и выдерживают в нагретом со-

стоянии около 30 мин. Раствор переносят в центрифужную пробирку емкостью 250 мл, центрифугируют приблизительно 5 мин, выливают надосадочную жидкость на фильтр из бумаги ватман № 42. Осадок в центрифужной пробирке смешивают с 2%-ным (вес/объем) раствором хлорида аммония, содержащего небольшое количество диаммонийфосфата, и центрифугируют. Вновь пропускают надосадочную жидкость через бумажный фильтр. Повторяют промывание и центрифугирование еще два раза и затем 2—3 раза промывают бумажный фильтр. Осадок в центрифужной пробирке растворяют в горячей соляной кислоте (1:3) и переносят в исходный стакан для осаждения, используя для обмывания дополнительное количество соляной кислоты. Раскрывают фильтр над стаканом, обмывают его горячей соляной кислотой (1:3) и собирают промывную жидкость в стакане. Разбавляют раствор приблизительно до объема 80 мл соляной кислотой (1:3), охлаждают до комнатной температуры и сохраняют для проведения восстановления.

Для проведения холостого определения через колонку редуктора пропускают 80 мл раствора, содержащего 20 мл конц. HCl, со скоростью приблизительно 100 мл/мин. Промывают колонку 80 мл 1 н. HCl, приливая ее небольшими порциями, чтобы промывание было наиболее эффективным. Растворы переносят в колбу для титрования, используя для обмывания 1 н. HCl. Затем добавляют 2 мл фосфорной кислоты (плотность 1,75) и 1 мл 0,001 М ферроина и титруют 0,02 н. раствором церия до обесцвечивания индикатора. Пропускают раствор урана через колонку редуктора; для обмывания стакана и промывания колонки используют 80 мл 1 н. HCl, приливая ее небольшими порциями. Растворы переносят в колбу для титрования, обмывая 1 н. HCl. После добавления 1 мл 0,001 М раствора ферроина и 1 капли фосфорной кислоты (плотность 1,75) быстро титруют стандартным раствором церия до того момента, когда исчезнет окраска индикатора. Затем добавляют 2 мл фосфорной кислоты и медленно титруют до конечной точки. Поправку титра на холостой опыт и содержание урана рассчитывают по формуле

$$(x - B) \cdot 0,02 \cdot F \cdot 119,04 \text{ мг урана}$$

где  $x$  — число миллилитров раствора церия, израсходованного при титровании;  $B$  — число миллилитров раствора церия, израсходованного в холостом опыте;  $F$  — коэффициент, равный нормальности раствора сульфата церия.

*Замечание.* Эквивалентный вес природного урана 119,04. Он зависит от изотопного состава, который должен быть известным до проведения расчетов.

*Прибор.* Свинцовый редуктор: в бюретку с внутренним диаметром 10 мм вставляют тампон из стеклянной ваты длиной

около 2,5 см. Затем насыпают просеянный порошок свинца (40—60 меш) и постукивают по бюретке, чтобы свинец разместился плотнее. Длина колонки примерно 30 см; в верхнюю часть колонки помещают второй тампон из стеклянной ваты. Колонку промывают 200 мл 3 н.  $\text{HCl}$ , содержащей приблизительно 10 мг  $\text{Fe}^{3+}$ -иона, и затем 200 мл 1 н.  $\text{HCl}$ , не содержащей железа. Уровень кислоты в колонке должен быть на 2—3 см выше верхнего тампона из стеклянной ваты. Следят за тем, чтобы в колонку не попадал воздух.

*Реагенты.* 0,02 н. раствор церия готовят из 22 г церийаммонийнитрата в 2 л 1 н. серной кислоты. Титр устанавливают по раствору мышьяка(III), используя в качестве катализатора четырехокись осмия. И в этом случае в качестве индикатора используют 1 мл 0,001 М ферроина. Авторы применяли свой метод для анализа специальных сплавов висмута с ураном. С пробами, номинальное содержание урана в которых 3,5—4, 10 и 20%, были получены следующие результаты: 3,5—3,7, 9,9 и 20,3% соответственно. Авторы сообщают, что метод пригоден для определения до 0,5% урана.

## 10. Титрование перманганатом калия

Хорошо известная реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия уже много лет используется для косвенного определения Са, осажденного из раствора в форме оксалата. Этот метод был рекомендован многими авторами в качестве надежного метода определения кальция в аликвотной части раствора после комплексонометрического определения суммарного содержания кальция и магния. Кальций осаждают в форме оксалата в слабокислой среде даже в присутствии ЭДТА, что облегчает его селективное отделение, а также отделение ряда других металлов, например Pb, Fe, Mg. Этот принцип был использован Пришибилом и Фиалой [35], например, при гравиметрическом определении Са в его сплавах со свинцом (см. стр. 107). Перманганатометрическое определение требует меньших затрат времени и используется гораздо чаще даже в более сложных случаях. Один из таких случаев будет упомянут ниже.

В среде с высоким содержанием спирта в присутствии ЭДТА натрий также осаждается в форме оксалата, и его можно определить перманганатометрически [36]. Аналогичным случаем является определение висмута и железа, основанное на том, что ЭДТА, связанная в кислой среде этими металлами, не окисляется перманганатом, в то время как несвязанная ЭДТА окисляется [37]. Согласно данным автора, 1 моль несвязанной ЭДТА требует 6 экв. перманганата. Дальнейшее окисление ЭДТА про-

текает очень медленно. Указанный метод имеет весьма малое практическое значение и подробнее рассматриваться не будет.

**а) Определение флюорита  
в присутствии галенита [38]**

Кальций фактически определяют после разложения пробы согласно принципу, изложенному на стр. 107. Данный пример приведен здесь потому, что интересен с практической точки зрения. Определение флюорита  $\text{CaF}_2$ , содержащего, кроме того, галенит  $\text{PbS}$ ,—довольно сложная работа, особенно в присутствии небольших количеств карбоната кальция. На анализ обычными методами затрачивается большое количество времени; при этом необходимо отделять свинец в виде сульфида. Содержащийся в пробе карбонат кальция приводит к возникновению значительных ошибок. Поэтому был предложен следующий принцип анализа [38]: карбонат кальция растворяют в уксусной кислоте, после чего продолжают разложение пробы; кальций определяют в форме оксалата, предварительно замаскировав свинец ЭДТА, а оксалат затем определяют перманганатометрически.

**Методика.** 1 г тонкоизмельченной пробы нагревают в колбе емкостью 250 мл с 20 мл 10%-ной уксусной кислоты, смывают нерастворившийся осадок водой, количественно собирая его на фильтре с синей лентой. Осадок с фильтром озоляют и затем количественно переносят в колбу. Кальций определяют, как обычно. Из результата анализа вычитают 0,2 мг  $\text{CaO}$ , чтобы учесть растворимость флюорита в уксусной кислоте.

После этого обрабатывают остаток в колбе 0,5 г борной кислоты, 30 мл конц.  $\text{HCl}$  и нагревают приблизительно 0,5 ч, пока не растворится  $\text{CaF}_2$ . На кончике ножа вносят хлорат калия и разлагают последние следы галенита. Объем раствора должен составлять 15 мл, и если он меньше, то добавляют  $\text{HCl}$ . Разбавляют раствор водой (до 40 мл), нейтрализуют аммиаком по метиловому красному и снова подкисляют 5 мл  $\text{HCl}$ . Через несколько часов, лучше на следующее утро, фильтруют через фильтр с синей лентой, тщательно промывают и озоляют осадок на фильтре. Взвешиванием определяют  $\text{SiO}_2 + \text{BaSO}_4$ .

На следующем этапе добавляют к фильтрату 2—5 г ЭДТА, нагревают до полного растворения и нейтрализуют по метиловому красному аммиаком; добавляют к кипящему раствору 10%-ную щавелевую кислоту, пока индикатор не изменит своей окраски, затем еще 10 мл раствора кислоты и 100 мл насыщенного раствора оксалата аммония и кипятят смесь еще 10 мин. Через 2 ч кристаллический осадок отфильтровывают, промывают на фильтре, растворяют в достаточном количестве серной



кислоты (1:4) и титруют растворенный оксалат 0,1 н. перманганатом калия. К результату анализа на Са прибавляют 0,2 мг, чтобы учесть растворимость  $\text{CaF}_2$  в уксусной кислоте.

*Замечание.* Если в пробе нет карбоната кальция, ее сразу разлагают борной и соляной кислотами.

Предложенный автором метод был проверен на природных образцах различного состава. Здесь приводятся данные только о двух пробах. Анализ проб, содержащих 9,25%  $\text{PbS} + 15,50\%$   $\text{CaF}_2$ , дал 15,52—15,58%  $\text{CaF}_2$ . В другой пробе (19,85%  $\text{PbS} + 14,09\%$   $\text{CaF}_2$ ) было обнаружено 13,99 и 14,12%  $\text{CaF}_2$ .

### **б) Определение натрия [36]**

Авторы утверждают, что 2,5—10 мг натрия количественно осаждаются в форме оксалата из растворов, содержащих 90% этанола. Определению не мешает присутствие 5 мг калия и 2,5 мг аммония. Большинство других металлов можно замаскировать с помощью ЭДТА. Осадок отфильтровывают, промывают 90%-ным спиртом и затем повторно осаждают из ацетона. Высушенный осадок растворяют в серной кислоте и титруют перманганатом калия. «При проведении полумикроопределений с применением центрифугирования методика настолько упрощается, что за 8 ч можно проанализировать 48 проб».

*Замечание.* Указанный метод, возможно, будет полезным при определении натрия в сыворотке крови и других биологических жидкостях.

## **11. Амперометрическое определение четырехвалентного урана с ванадатом аммония**

Морачевский и Церковнитская [39] рекомендуют для определения небольших количеств четырехвалентного урана (2,5 г/мл) амперометрическое титрование 0,006 н. раствором ванадата аммония при потенциале —0,1 В в 0,1—1,0 н. соляной, серной или хлорной кислоте. Средняя ошибка этого метода 1—3%. Трехвалентное железо после восстановления цинком маскируют о-фенантролином, а все другие тяжелые металлы (Pb, Bi, Cr, Ni) — раствором ЭДТА.

## **12. Редуктометрическое определение сульфата железа(II)**

Ранее упоминалось, что редокс-потенциал системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  значительно понижается в присутствии ЭДТА. Шварценбах и Геллер [40] установили, что он равен 0,117 В при рН 4,0—6,5.

Следовательно, сульфат железа(II) в присутствии ЭДТА становится сильным восстановителем. Он, например, легко восстанавливает ионы серебра в металлическое Ag, а также селенаты, молибдаты, некоторые органические соединения и т. д. Принцип метода состоит в титровании данного соединения в присутствии ЭДТА раствором сульфата железа(II) (а не раствором, содержащим  $\text{Fe}^{2+}$  и ЭДТА, так как такие растворы в присутствии воздуха окисляются). Результаты наших экспериментов, как и результаты, полученные Белчером [41], были неудовлетворительными. Единственным примером, который, возможно, заслуживает упоминания, является редуктометрическое определение серебра. Его можно проводить даже тогда, когда свинец содержится в соотношении 300 : 1, но при этом концентрация Ag должна быть не ниже 0,001 M [42].

*Методика.* К раствору соли серебра добавляют столько ЭДТА, чтобы молярное отношение не превышало 1 : 2, с помощью ацетатного буферного раствора устанавливают рН 5 и титруют 0,1 н. раствором сульфата железа(II), используя серебряный или платиновый электрод или биметаллическую систему Pt—Ag. Другие металлы, присутствующие в растворе, в том числе железо, можно маскировать, добавляя ЭДТА. Однако даже в этом случае избыток ЭДТА должен быть не более чем двукратным.

## В. ТИТРОВАНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКЦИЙ ОСАЖДЕНИЯ

Титрование с применением реакций осаждения никогда не было хорошо разработанной областью аналитической химии. Фактически эта область ограничена определением галогенов с помощью нитрата серебра и определением серебра с помощью галогенов. Можно привести еще несколько отдельных примеров: определение цинка с ферроцианидом калия, фосфатов с уранилацетатом. Потенциометрическое титрование, вероятно, обладает большей популярностью, и перечисленные выше методы только и сохранились в современной аналитической практике. Применение ЭДТА в данной области весьма ограничено: ее можно применять только для маскирования мешающих элементов. Следует принимать в расчет главным образом только методы определения тех металлов, которые образуют непрочные комплексы с ЭДТА (Ag, Tl(I), Be, Ti), и, разумеется, всех анионов, например фосфата, сульфата, молибдата, вольфрамата и др. Конечную точку титрования можно определять различными методами (не только визуально). Можно использовать индикацию конечной точки титрования амперометрическими, потенциометрическими или радиометрическими методами.

## 1. Определение серебра и таллия

Амперометрическое [43] и потенциометрическое [44] титрование с иодидом калия было предложено для определения Ag в присутствии ЭДТА (которую используют для маскирования Pb, Cu, Cd и других металлов). Другие рекомендуют использовать меркаптофенилтиодиазолон и меркаптобензтиазол [45] для амперометрического определения Ag в нейтральном или аммиачном растворе. Это титрование можно проводить с вращающимся платиновым электродом, который накоротко замкнут с ртутноиодистым электродом сравнения. Потенциометрическое титрование можно проводить также на серебряном электроде. Этот метод амперометрического титрования с KI можно применить для определения одновалентного таллия [46]. Определение проводят при pH 4 с потенциалом  $-0,7$  В относительно насыщенного каломельного электрода. ЭДТА маскирует даже большие концентрации Pb: свинец, образуя комплекс с ЭДТА, не осаждается под действием иодида. Полярографическое восстановление происходит, по-видимому, только при  $-1,1$  В. Cu, Fe, Bi мешают определению, если их концентрация в два раза выше концентрации таллия, так как они восстанавливаются на капельном электроде раньше таллия.

## 2. Определение марганца и цинка

Ченг сообщает [47], что марганец можно определить титрованием с ферроцианидом калия при pH 2,5 в присутствии ЭДТА. Mg, Fe, Ni, Pb, W и щелочные металлы не мешают анализу, но Ag, Zn и Zr в этих условиях осаждаются одновременно с марганцем. В качестве индикатора используют несколько капель свежеприготовленного раствора дифениламина в ледяной уксусной кислоте. Определить цинк при работе в аналогичных условиях Ченгу не удалось. Девис и Маклендон [48] тем не менее получили хорошие результаты, определяя цинк при pH 2,0—2,1. Они применили амперометрическую индикацию конечной точки с одним или двумя электродами при напряжении 0,1 В. В последнем случае необходимо добавлять несколько капель 1%-ного раствора феррицианида. Алюминий и магний не мешают определению, даже если ЭДТА не добавлять. Вместе с тем нельзя устранить мешающее действие Cu, Cd и Co. Поэтому авторы рекомендуют при анализе медноцинковых сплавов предварительно отделять Cu электролитически. Дальнейшие подробности читатель может найти в цитированной работе Девиса и Маклендона.

### 3. Радиометрическое титрование таллия(I)

Сироткина и Алимарин [49] предложили определять одновалентный таллий в рудах и продуктах их переработки методом титрования с применением реакции осаждения тетрафенилборатом натрия  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  в присутствии ЭДТА. В качестве индикатора использовали  $^{204}\text{Tl}$ . Титрование при pH 5 приводит к количественному образованию  $\text{TlB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ , а ЭДТА маскирует такие металлы, как Cu, Fe, Zn, Pb и Cd.

*Методика.* Принцип метода состоит в том, что к титруемому раствору добавляют  $^{204}\text{Tl}$  в таком количестве, чтобы начальная активность не превышала 2000 имп/мин. После добавления ЭДТА устанавливают pH с помощью ацетатного буферного раствора и титруют  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . По добавлении каждой порции реагента отсасывают 2—2,5 мл пробы в резервуар и обычным методом определяют радиоактивность. Кривая титрования имеет форму перевернутой буквы L, как и при кондуктометрическом титровании. Авторы определяли этим методом 0,022—5,58 мг таллия, причем ошибка определения колебалась от —9,1 до +2,1%. Они применили свой метод для анализа руд. Пробу (0,1—0,3 г) растворяли в минимальном количестве азотной кислоты, фильтровали раствор, частично упаривали, нейтрализовали до pH 4—5, добавляли ЭДТА и определяли таллий, как описано выше.

### 4. Радиометрическое определение бериллия

Алимарин и Гибало [50] разработали радиометрический метод титрования Be с 0,01—0,1 н. раствором диаммонийфосфата, содержащего радиоактивный изотоп  $^{32}\text{P}$ . В слабокислой среде при pH 5,0—5,5 образовывался нормальный ортофосфат  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$ . После добавления каждой порции реагента раствор центрифугировали и определяли активность прозрачной надосадочной жидкости в интервале 20—30 тыс. импульсов в 1 мин в 1 мл раствора.

#### а) Определение бериллия в бронзе

Навеску 0,8—1,3 г пробы растворяют в 15 мл холодной  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), упаривают почти досуха, затем в горячем состоянии растворяют в небольшом количестве воды, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, нейтрализуют 2%-ным раствором аммиака и доливают до метки. Для определения бериллия в колбу отбирают пипеткой 5 мл раствора, добавляют 25 мл 7,5%-ного раствора ЭДТА, 30 мл ацетатного буферного рас-

вора, 15—25 мл 15%-ного раствора ацетата аммония и титруют 0,1 М фосфатом аммония. Конечную точку титрования находят по графику.

### **б) Определение бериллия в концентратах**

Сплавляют 0,5—0,7 г пробы с четырехкратным количеством NaF в платиновом тигле при 1000—1100°C в течение 40—50 мин, дают плаву остыть и разлагают его конц. серной кислотой, упаривая затем почти досуха. Остаток растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, нейтрализуют аммиаком до появления мути, растворяют осадок 1—2 каплями серной кислоты и доводят объем раствора до метки. К 5 мл полученного раствора добавляют 10—12 мл 7,5%-ного раствора ЭДТА, 25 мл ацетатного буферного раствора (рН 5,23), 15 мл 15%-ного раствора ацетата аммония и титруют 0,1 н.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . По данным авторов, этим методом можно получить такие же хорошие результаты, как и при гравиметрическом методе. В образце с известным содержанием Be (11,10%) было обнаружено 10,80 и 11,03% этого металла.

## **5. Определение радия по эманации**

Определение радия в сульфате бария по эманации при использовании обычных методов требует сплавления сульфата с избытком соды. Осадок карбонатов нужно тщательно промыть для удаления сульфатов и затем приготовить их раствор в соляной кислоте. Спичин с сотр. [51] ускорили работу по этой методике, используя щелочной раствор ЭДТА, который легко растворяет  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{RaSO}_4$ . Затем была разработана детальная методика определения Ra в рудах, которая приведена ниже.

*Методика.* Взвешенную пробу руды разлагают соляной кислотой или другим подходящим методом, удаляют  $\text{SiO}_2$  и к 5%-ному по HCl раствору добавляют 50 мг  $\text{BaCl}_2$ . Нагревают жидкость до кипения и радий с барием осаждают небольшим избытком 10%-ной серной кислоты. Раствор кипятят несколько минут, дают постоять полчаса на водяной бане и затем при комнатной температуре в течение ночи. Осадок центрифугируют, промывают небольшим количеством воды, подкисленной HCl, затем к промывным водам добавляют еще 20 мг  $\text{BaCl}_2$  и осаждают следы радия, оставшиеся в растворе. После этого к первому осадку добавляют 6—7 мл горячего раствора, содержащего 10% ЭДТА и 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , энергично встряхивают и погружают горячую центрифужную пробирку в горячую воду, пока осадок полностью не растворится. Точно так же поступают со вторым осадком. Растворы переносят в промывалки, пропускают ток

воздуха; систему запаивают и выжидают, пока не накопится эманация. Ионизационный ток авторы измеряли электрометром SG-1M.

Метод значительно упрощает анализ, потому что отпадает необходимость в отделении двуокиси кремния и гидролизе таких ионов, как Fe и Al, которые связываются ЭДТА. Приготовленные растворы устойчивы на воздухе, и количество эманации радия остается постоянным. Соляная, серная и фосфорная кислоты не мешают проведению этого определения. Метод можно использовать также для определения радия в жесткой воде и в радиобаритах. Авторы приводят в своей работе шесть результатов анализа руд; например, после анализа двух проб после сплавления с карбонатом было получено  $25,6 \cdot 10^{-9}$  и  $0,27 \times 10^{-9}\%$  Ra, а более современный и более быстрый метод дал  $26,2 \cdot 10^{-9}$  и  $0,25 \cdot 10^{-9}\%$  Ra соответственно.

## 6. Определение ртути

Хотя двухвалентная ртуть образует довольно прочный комплекс с ЭДТА ( $\log K_{\text{HgY}}=21,8$ ), он реагирует с рядом реагентов, например иодидом, цианидом и др. Этому имеется простое объяснение. Условная константа намного меньше в результате побочных реакций (ЭДТА с  $\text{H}^+$  при низких pH;  $\text{Hg}^{2+}$  с  $\text{OH}^-$  при высоких pH). При pH 3—4 максимальное значение этой константы равно 12, но ртуть сама образует ряд очень малорастворимых соединений, так что ее можно количественно выделить из таких растворов. Для определения ртути были предложены два метода. Один основан на реакции комплекса  $\text{Hg}$ —ЭДТА с  $\text{NaДДК}$ , другой — на реакции с тиогликолевой кислотой.

### *а) Определение ртути методом Шедивца [52]*

Названный метод основан на методе, разработанном Викболдом [53]. Ртуть титруют  $\text{NaДДК}$  в присутствии следов  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов. Конечную точку титрования определяют по появлению бледно-желтой или коричневой окраски вследствие образования комплекса меди с диэтилдитиокарбаминовой кислотой. Этот комплекс более растворим и выпадает в осадок только после окончания реакции со ртутью. Викболд провел ряд анализов чистых растворов, содержащих ртуть. Шедивец применил указанный метод, используя ЭДТА для маскирования ряда металлов. Он работал с пиридином в слабощелочной среде, а для предотвращения гидролиза соединений некоторых тяжелых металлов использовал винную кислоту. Некоторые металлы, на-

пример свинец, висмут и кадмий, нельзя замаскировать ЭДТА. Однако они осаждаются позже меди и поэтому не мешают проведению определения. Подробности читатель может найти в цитированной работе [52] или в ряде статей Викболда [54], посвященных этому вопросу.

### **б) Определение ртути методом Вронского [55]**

Автор использовал для титрования 0,1 н. раствор тиогликолевой кислоты, а в качестве индикатора — тиюфлуоресцеин. И в этом случае ряд металлов маскируют ЭДТА. Автор сообщает, что ошибка определения при титровании ртути 0,1—0,002 н. растворами тиогликолевой кислоты составляет 0,2—2,0%.

*Замечание.* Недостатком обоих методов является неустойчивость титрующих растворов, так что необходимо регулярно проверять их титр. В методе Вронского ЭДТА применяется для маскирования, например меди, что вызывает большие сомнения, поскольку, по данным автора монографии, тиогликолевая кислота реагирует с комплексом  $\text{Cu—ЭДТА}$  в щелочной среде точно так же, как и с комплексами  $\text{Pb—ЭДТА}$  и  $\text{Cd—ЭДТА}$ . Поэтому она была рекомендована в некоторых случаях для избирательного маскирования в комплексонометрии [56].

## **ВЫВОДЫ**

Среди методов, описанных в настоящей главе, особо выделены методы надежного определения «аналитически трудных металлов», например бериллия, а также некоторые оксидиметрические методы. В целом глава ни в коем случае не является полным обзором, поскольку уже на основе материала предыдущих глав можно подобрать ряд дополнительных наглядных примеров. Например, для определения бериллия, несомненно, можно использовать ряд других реагентов, которые позволят количественно отделить бериллий в присутствии ЭДТА от других металлов. То же самое можно сказать об уране и, возможно, о титане и других металлах. Известный броматометрический метод определения 8-оксихинолина и его комплексов можно с выгодой применить, к примеру, для определения молибдена, вольфрама и урана (см. главу о гравиметрии). Кроме того, не были упомянуты некоторые частные методики, например методика потенциометрического определения серебра с тиоацетамидом в фотографических эмульсиях; в этой методике ЭДТА применяется для маскирования следов всех металлов [57].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schwarzenbach G., Biedermann W.*, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 331 (1948).
2. *Schwarzenbach G., Biedermann W.*, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 456 (1948).
3. *Schwarzenbach G., Biedermann W.*, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 459 (1948).
4. *Schwarzenbach G., Biedermann W., Bangerter F.*, *Helv. Chim. Acta*, **29**, 811 (1946).
5. *Přibil R., Wünsch L.*, *Chem. listy*, **46**, 337 (1952).
6. *Tomíček O., Freiburger F.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 801 (1935).
7. *Vydra F., Přibil R.*, *Talanta*, **5**, 44 (1960).
8. *Přibil R., Maličky V.*, *Chem. listy*, **43**, 145 (1949); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **14**, 514 (1949).
9. *Přibil R., Sýkora J.*, *Chem. listy*, **45**, 105 (1951).
10. *Přibil R.*, неопубликованные данные.
11. *Přibil R., Simon V., Doležal J.*, *Chem. listy*, **46**, 216 (1952); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 573 (1953).
12. *Вдовенко М. Е., Спиваковская Н. Е.*, *Завод. лаб.*, **25**, 416 (1959).
13. *Viswathan A., Suryaraman M. G.*, *J. Ind. Chem. Soc.*, **29**, 463 (1952).
14. *Martinez F. B., Mendoza R. R.*, *Ann. Real Soc. Espan. Fisica y Quimica, Serie B*, **55**, 305 (1959).
15. *Tomíček O., Kalný J.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1209 (1935).
16. *Tomíček O., Sandl Z., Simon V.*, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **14**, 20 (1949).
17. *Přibil R., Horáček J.*, *Chem. listy*, **44**, 10 (1950); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **14**, 626 (1949).
18. *Kainzner A., Neudorfer D.*, *Zement-Kalk-Gips*, **11**, 294 (1958).
19. *Spacu F., Radulescu E., Visilescu C., Balanel E.*, *Analele Univ. C. I. Parhon Bucuresti, Serie St.*, **20**, 69 (1958).
20. *Милнер Р. С.*, *Фазовый химический анализ руд и минералов*, Л., ЛГУ, 1962, стр. 138.
21. *Přibil R., Vutterin J.*, *Chem. listy*, **48**, 1134 (1954); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 58 (1954).
22. *Přibil R.*, *Chem. listy*, **47**, 113 (1953); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 58 (1958).
23. *Gibaud M., Hackspill*, *Compt. Rend.*, **236**, 814 (1953).
24. *Přibil R., Veselý V.*, *Chemist-Analyst*, **52**, 16 (1963).
25. *Přibil R., Čihálik J.*, *Chem. listy*, **49**, 51 (1955); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **20**, 562 (1955).
26. *Gatto G., Batterien*, **15**, 163 (1961); *Gatto G., Wendlandt H. G.*, *Z. anal. Chem.*, **174**, 15 (1960).
27. *Babčan J.*, *Hut. listy*, **14**, 1084 (1959).
28. *Jankovský J.*, *Z. anal. Chem.*, **201**, 325 (1964).
29. *Горюшина В. Г., Арчакова Т. А.*, *Завод. лаб.*, **23**, 532 (1956).
30. *Das M. S., Athavale V. T.*, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 6 (1955).
31. *Das J., Banerjee S.*, *Z. anal. Chem.*, **188**, 109 (1962).
32. *Misumi S., Taketatsu T.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 593 (1959).
33. *Горюшина В. Г., Арчакова Т. А.*, *Завод. лаб.*, **26**, 789 (1960).
34. *Milner G. W., C., Edwards J. W.*, *Anal. Chim. Acta*, **16**, 109 (1957).
35. *Přibil R., Fiala F.*, *Chem. listy*, **46**, 331 (1952); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **18**, 306 (1953).
36. *Takamoto S., Okamoto M.*, *Nippon Kagaku Zasshi*, **83**, 1102 (1962); *Anal. Abst.*, **13**, № 2682 (1965).
37. *Beck M. T.*, *Chemist-Analyst*, **50**, 14 (1961).
38. *Škrivánek V.*, *Chem. listy*, **52**, 1827 (1958).
39. *Морачевский Ю. В., Церковнитская И. А.*, *ЖАХ*, **13**, 337 (1958).
40. *Schwarzenbach G., Heller J.*, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 576 (1951).
41. *Belcher R., Gibbons D., West T. S.*, *Anal. Chim. Acta*, **12**, 107 (1955).
42. *Přibil R., Doležal J., Simon V.*, *Chem. listy*, **47**, 1017 (1953); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **19**, 613 (1954).



43. *Doležal J., Hencel V., Simon V.*, Chem. listy, **46**, 272 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 306 (1953).
44. *Doležal J., Hencel V., Simon V.*, Chem. listy, **46**, 267 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., **18**, 305 (1953).
45. *Malínek M., Řehák V.*, Z. anal. Chem., **150**, 329 (1956).
46. *Příbil R., Zárbaňský Z.*, Chem. listy, **46**, 16 (1952).
47. *Cheng K. L.*, Anal. Chem., **27**, 1594 (1955).
48. *Davis D. G., McLendon H. T.*, Talanta, **2**, 124 (1959).
49. *Сирогкина И. А., Алимарин И. П.*, ЖАХ, **12**, 367 (1957).
50. *Алимарин И. П., Гибало И. М.*, Завод. лаб., **23**, 412 (1957).
51. *Спицын В. И., Заборенко К. В., Брусиловский С. А.*, ЖНХ, **1**, 9, 2160 (1956).
52. *Šedivec V.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 1225 (1958).
53. *Wickbold R.*, Z. anal. Chem., **152**, 262 (1956).
54. *Wickbold R.*, Z. anal. Chem., **152**, 259, 266 (1955); **152**, 338, 342 (1956); **153**, 21, 24 (196).
55. *Wronski M.*, Z. anal. Chem., **169**, 351 (1959).
56. *Příbil R., Veselý V.*, Talanta, **8**, 880 (1961).
57. *Bush D. G., Zuehlke C. W., Ballard A. E.*, Anal. Chem., **31**, 1368 (1959).

## Глава 5

# КОЛОРИМЕТРИЯ

## ВВЕДЕНИЕ

Применение высокочувствительных цветных реакций в колориметрии и спектрофотометрии зависит в основном от их селективности, хотя некоторое значение имеют и другие факторы. Иными словами, пригодность любого метода определяется числом элементов, дающих аналогичные реакции в заданных условиях с данным реактивом. Следует также принимать во внимание концентрацию мешающих элементов. Именно по этой причине в литературе можно часто встретить выражение, имеющее весьма неопределенный смысл: «следовые (или небольшие) количества не мешают»; оно приводится при оценке метода. К чувствительности, точности и скорости выполнения анализа, характеризующим аналитический метод, предъявляются все более высокие требования. Эти показатели и возможность определять минимальные и ультраминимальные количества, например одного элемента в другом в сплавах, в материалах, применяемых в ядерной технике, и т. п., постоянно пересматриваются. По этой причине колориметрические методы, которые находили ряд применений в прошлом, в настоящее время устаревают и либо заменяются другим методом, либо модифицируются так, что работа ведется в совершенно иных условиях, позволяющих справиться с основным злом в аналитике — мешающим действием посторонних элементов. На его устранение часто затрачивается намного больше времени, чем на проведение самого определения, которое благодаря поступлению в продажу приборов стало фактически очень быстрым, даже когда его выполняет штат работников, обладающих очень небольшими знаниями в химии. Для удаления мешающих веществ пригодны все известные методы разделения, например гравиметрические (осаждение и соосаждение на носителях), электролитические и методы качественного анализа. Применяются также различные методы экстракции и разделения на ионообменных смолах и т. д. Все эти методы довольно трудоемки и требуют больших затрат времени. Намного проще и изящнее маскировать мешающие элементы непосредственно в анализируемом растворе. Подобное маскирование, в значительной степени повышая селективность цветных реакций, приближается к почти идеальному состоянию абсолютной специфичности. Стоит привести хотя бы единственный пример. Дитизон — качественный реагент, непригодный для

колориметрии, потому что он дает очень чувствительные реакции с большим числом элементов. Однако он становится очень селективным реагентом на ртуть [I] в присутствии ЭДТА и роданида в высоких концентрациях (для маскирования серебра). ЭДТА и ее производные приобрели большую популярность из-за их универсальной способности образовывать устойчивые комплексы с катионами металлов, за исключением щелочных металлов, серебра, таллия(I), бериллия, титана, урана(VI), вольфрама(VI), молибдена(VI) и др. Их применение будет описано более подробно ниже.

Все полиаминополикарбоновые кислоты также дают несколько прочных окрашенных комплексов с окрашенными катионами и, таким образом, выполняют функции прямых колориметрических реагентов, например, на Fe, Cu, Ni и др. Их применение будет описано в первой части данной главы.

К указанным выше соединениям следует добавить также небольшую, но очень важную группу металлохромных индикаторов, таких, как ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, тимолфталексон. Указанные индикаторы образуются конденсацией соответствующих кислотно-основных индикаторов (крезолового красного, тимолового синего, тимолфталейна) с формальдегидом и иминодиуксусной кислотой. Металлохромные индикаторы образуют с целым рядом катионов интенсивно окрашенные комплексы. На селективность их реакций с катионами в некоторой степени влияет подбор pH. Нет никакой необходимости подчеркивать их значение в комплексонометрии в качестве индикаторов, ибо едва ли существуют более превосходные реактивы. Металлохромным индикаторам будет посвящена часть Б.

## **А. ЭДТА И ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ**

Образование очень устойчивых комплексов между катионами и ЭДТА или ее производными обычно ведет к усилению интенсивности окраски в случае Fe, Cu, Ni и Co. Некоторые трехвалентные катионы, например хром, кобальт и марганец, образуют, в частности, темно-малиновые или красновато-фиолетовые комплексы. На конечную окраску раствора совершенно не влияет избыток реагента (например, ЭДТА), так что все бесцветные катионы можно замаскировать, чтобы они не мешали проведению анализа. В частности, можно замаскировать продукты гидролиза, которые вызывают помутнение раствора, и другие соединения. При наличии современных спектрофотометров нет необходимости изучать только окрашенные катионы;

в настоящее время эти приборы все чаще используются для работы в ультрафиолетовой области с бесцветными растворами. Бесцветные комплексы ЭДТА также характеризуются поглощением света в области коротких волн. Этот факт используется, например, при анализе висмута, палладия, иридия и других металлов спектрофотометрическим методом.

Поскольку различные реагенты дают сходные реакции, при обсуждении реакций отдельных катионов мы будем рассматривать их совместно.

## а) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

### 1. Определение железа с нитрилотриуксусной кислотой (НТА)

Желтый комплекс, образуемый трехвалентным железом с НТА, имеет максимум поглощения в ультрафиолетовой области 270 нм. Нилш и Бёлтц [2] сообщают, что этот комплекс можно определить также при 366 нм. Интенсивность окраски зависит от рН; она постоянна в интервале рН 4,5—7,7. На окраску не влияет химическая природа кислот, если рН оптимальна. Кислоты, способные к образованию комплексов, например винная, не влияют на окраску. Закон Ламберта—Бера полностью выполняется в области концентраций 5—50 мкг Fe в 1 мл. Авторы рекомендуют при анализе сплавов делить пробу после растворения на две части, помещая их в различные мерные колбы. В одной из них Fe маскируют смесью пирофосфата натрия и пирофосфорной кислоты, доводят рН до 4,5—7,7, добавляют НТА и доливают до метки. Этот раствор используют в качестве раствора сравнения. Точно таким же образом поступают с раствором во второй колбе, но только не добавляют пирофосфат для маскирования Fe, которое определяют на фотокolorиметре Элко II (фирма «Цейсс»), используя в качестве источника света ртутную лампу с УФ-конденсором II и фильтром S38E. Практические примеры анализа по этой методике в работе авторов не приведены.

### 2. Определение железа с ЭДТА

Комплексы  $\text{Fe}^{3+}$ -иона с ЭДТА были подробно изучены Шварценбахом и Геллером [3]. Было доказано существование комплекса  $\text{FeY}^-$ , а также водородного комплекса  $\text{FeHY}$  и комплек-

сов  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Y}^{3-}$ . Были определены также их константы устойчивости. Желтые растворы комплексов  $\text{Fe}$ —ЭДТА, по литературным данным, имеют максимум поглощения при длинах волн меньше 366 нм (Нилш и Бёлтц [4]). Их молярные коэффициенты поглощения постоянны в двух интервалах рН, а именно 0,80—2,80 и 3,92—5,10, и  $\text{Fe}$  можно надежно определять колориметрическим методом. Интенсивность окраски в присутствии обычных анионов и тартратов не изменяется. Закон Ламберта—Бера выполняется в удивительно широком интервале концентраций (5—400 мкг в 1 мл). Авторы использовали тот же самый прибор, который упоминается в предыдущем разделе.

Узумаза и сотр. [5, 6] подробно исследовали спектр поглощения в ультрафиолетовой области. Было установлено, что максимум поглощения приходится на 260 нм (спектрофотометр Бекман DU), причем в этой области поглощение постоянно в интервале рН 0,5—4,0. Определению  $\text{Fe}$  мешают титан и ртуть, которые образуют комплексы с сильным поглощением в указанной области.

Хилл-Коттингем [7], изучавший сильно разбавленные растворы комплекса  $\text{Fe}$ —ЭДТА ( $10^{-4}$  М), установил, что максимум поглощения (при 258 нм) при рН 2—6 остается постоянным. Автор использовал колориметрический метод для изучения влияния комплекса  $\text{Fe}$ —ЭДТА на течение хлороза растений, вызванного отсутствием железа. Для этой цели он выращивал молодые растения томатов в чистых растворах комплекса  $\text{Fe}$ —ЭДТА, наблюдая за уменьшением концентрации  $\text{Fe}$  в растворе и за накоплением его в листьях [8].

**Применение.** Указанный метод может найти практическое применение лишь в отдельных случаях, поскольку определению мешает ряд катионов ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  и т. д.), образующих с ЭДТА окрашенные комплексы. Гораздо более чувствительный метод спектрофотометрического определения описан в следующем разделе.

### 3. Определение железа в виде его пероксо-комплекса с ЭДТА

Аммиачные растворы комплекса  $\text{Fe}$ —ЭДТА после добавления перекиси водорода приобретают интенсивную красновато-фиолетовую окраску, которая устойчива при обычных температурах, но становится светлее и наконец исчезает при кипячении раствора. По чувствительности эта реакция имеет тот же порядок, что и известная проба с роданидом (автор много лет назад использовал эту реакцию для определения перекисей в эфире [9]). Указанная цветная реакция была очень подробно изучена

Ченгом и Лоттом [10], Шнейдером и Янко [11] и Рингбомом [12]. Считается, что она состоит в образовании пероксо-комплекса с ЭДТА. Рингбом и сотр. [13] определили кажущуюся константу устойчивости  $K'$  этого 1 : 1 : 1-комплекса:

$$K' = \frac{[\text{Fe} - \text{ЭДТА} - \text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{Fe} - \text{ЭДТА}][\text{H}_2\text{O}_2]}; \quad \log K' = 1,44 - 2,50 \quad \text{при} \quad \text{pH } 9,45 - 10,65$$

Интенсивность окраски зависит от pH раствора и от того, какой избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  был внесен в систему. По данным Ченга [10] и Рингбома [13], максимум поглощения комплекса  $\text{Fe} - \text{ЭДТА} - \text{H}_2\text{O}_2$  приходится на 500 нм. Благодаря более интенсивной окраске реакция намного селективнее описанной выше реакции, потому что поглощение окрашенных комплексов ЭДТА в этой области намного меньше. Вместе с тем Рингбом [13] обнаружил, что комплекс  $\text{Cu} - \text{ЭДТА}$  имеет минимум поглощения при 450 нм, где поглощение комплекса железа приближается к максимальному. Определению мешает только кобальт, который также образует темно-красный комплекс  $\text{Co(III)} - \text{ЭДТА}$ .

Трехвалентный хром мешает только в том случае, если создаются условия, необходимые для его образования: при повышенных температурах и при наличии ЭДТА. На окраску пероксо-комплекса железа с ЭДТА не влияет природа присутствующих анионов, включая тартраты, оксалаты, салицилаты, нитраты, фосфаты, арсенаты и фториды. Цианиды мешают сильно [11].

Педер [14] предложил колориметрический метод с компенсацией для устранения мешающего действия хрома и кобальта. В части раствора кобальт окисляют нитритом натрия и одновременно маскируют хром путем кипячения раствора для образования его комплекса с ЭДТА. Приготовленный раствор разливают в две колбы и доводят pH до 10—10,5. К содержимому одной из колб добавляют 2 мл 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в обеих колбах объем раствора доводят до метки и колбу без  $\text{H}_2\text{O}_2$  используют для сравнения. Другой метод использовали Крейн и сотр. [15]. Они предложили осаждать тяжелые (в основном с окрашенными соединениями) металлы в виде сульфидов действием уксусной кислоты, отфильтровывать осадок, удалять сероводород, добавлять ЭДТА и окислять кобальт кипячением в присутствии брома (при этом одновременно образуется комплекс хрома с ЭДТА). Железо, алюминий и марганец одновременно вытесняют из их комплексов действием избытка хлорида кальция, а образующиеся гидроокиси растворяют. В растворе определяют Fe в виде комплекса  $\text{Fe} - \text{ЭДТА} - \text{H}_2\text{O}_2$ . Ниже приведено несколько практических примеров.

### *Практическое применение*

#### *Определение железа в глине и известняке [16]*

Пробу глины (1 г) разлагают, сплавления с карбонатом натрия. Известняк разлагают хлорной кислотой. В обоих случаях отфильтровывают  $\text{SiO}_2$  и объем фильтрата доводят до 100 мл в мерной колбе. К 10 мл 0,1 М ЭДТА добавляют 5 мл полученного фильтрата и затем 3 мл 14 М гидроокиси аммония и 4 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , доводят объем смеси до 25 мл и помещают в колориметр. Авторы использовали кварцевый спектрофотометр фирмы «Бекман» модели DU с фотоумножителем; определение проводили при 520 нм в кюветах из корекса или в кварцевых кюветах с  $l=1$  см, а в качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Результаты анализа находили по калибровочному графику, который строили по результатам анализа растворов с известной концентрацией железа.

#### *2) Определение железа в металлическом цирконии [11]*

Указанный метод можно применять также для анализа металлического циркония, потому что присутствие фторидов не мешает спектрофотометрическому определению Fe. Пробу (0,5 г) порошка Zr растворяют в необходимом количестве плавиковой кислоты, разбавляют, добавляют 3 г ЭДТА и подщелачивают аммиаком. Аммиачный раствор выливают в стакан, содержащий разбавленный раствор перекиси водорода. При этом цирконий и следы тория выпадают в осадок в виде пероксигидратов. Фильтруют, доводят объем фиолетового раствора до метки и используют его для колориметрического определения. Автор проводил определение на колориметре Ланге со 100-миллилитровыми кюветами и зеленым светофильтром VG9. Закон Ламберта—Бера соблюдается в этих условиях в интервале концентраций железа 0—7 мг в 100 мл.

#### *3) Определение железа в латуни [13]*

Подходящую навеску растворяют в смеси азотной кислоты (1:1) с 1—2 г винной кислоты. К 10 мл раствора добавляют ЭДТА в количестве, эквивалентном содержанию всех металлов в растворе, приблизительно нейтрализуют аммиаком, добавляют 2 мл 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и доводят pH конц. аммиаком ( $\sim 5$  мл) до 10,5—11. Раствор разбавляют в колбе до 25 мл и измеряют поглощение при 450 нм. Присутствие любых других окрашенных элементов делает необходимым сравнение с исходным раствором, содержащим такое же количество ЭДТА, но не

содержащим  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Медь даже в больших концентрациях не мешает, потому что при 450 нм поглощение железа в 1000 раз интенсивнее поглощения комплекса  $\text{Cu}$ —ЭДТА. Авторы, к примеру, определили 0,31 мг Fe в присутствии 319 мг Cu с удовлетворительной точностью. Анализ различных проб латуни, содержащих 1,47% Fe, всегда давал 1,45% Fe.

#### 4. Определение железа с 1,2-диаминоциклогексантауксусной кислотой (ДЦТА)

По данным Бермехо Мартинеца и Рей Мендоса [17, 18], желтые комплексы  $\text{Fe}$ —ДЦТА можно использовать в колориметрии. Эти исследователи определяли Fe в концентрации 30—250 мкг/мл при pH 4,0 и длине волны около 400 нм. Поглощение было постоянным в интервале pH 2—8,5, и комплекс был устойчивым при pH 4 в течение 10 дней (на свету). Определению мешают те же соединения, которые указаны в разделе об определении с ЭДТА. Ни в одной из опубликованных статей не приводятся результаты анализов.

#### 5. Определение железа в виде пероксо-комплекса $\text{Fe}$ —ДЦТА— $\text{H}_2\text{O}_2$

Комплекс  $\text{Fe}$ —ДЦТА в аммиачных растворах также приобретает интенсивную фиолетовую окраску при добавлении перекиси водорода. Бермехо Мартинец и Блас Перец [19] использовали эту реакцию в колориметрическом методе, очень близком к описанному в разд. 3. Комплекс устойчив в течение 3 ч при оптимальном pH 11,3. Исследователи применили этот метод для определения содержания железа в почвах.

#### 6. Другие методы определения железа

Желтые комплексы Fe могут быть получены и с другими веществами: это становится понятным после рассмотрения их строения. Были проведены исследования комплексов железа с  $\beta$ ,  $\beta'$ -диаминодиэтилгликолевый эфир-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой (ДЭГТА [20]), диэтилентриаминпентауксусной кислотой (ДТПА [21]) и N,N-бис-(карбоксиметил)-антраниловой кислотой [22]. Кроме того, в колориметрическом методе определения Fe применяли аминокетон-N, N-диуксусную кислоту [23], которая образует с Fe желто-оранжевый комплекс с соотношением 1:2. Насколько известно автору монографии, перечисленные соединения не использовались другими исследователями.



## 6) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА

### 1. Определение кобальта(II) с НТА

Раствор двухвалентного кобальта образует с НТА темно-красный комплекс  $\text{CoX}_2^{4-}$ . Нилш и Бёлтц [24] сообщили, что этот комплекс имеет максимум поглощения при 510 нм. Поглощение растворов довольно сильно зависит от pH; оно постоянно только в сравнительно узком интервале pH (4,90—5,70). На интенсивность окраски совершенно не влияет избыток НТА. Окраска, однако, усиливается в присутствии ацетатов или тартратов. При измерениях с 1- или 5-сантиметровыми кюветами на спектрофотометре Элко II фирмы «Цейсс» со светофильтром S35E закон Ламберта—Бера выполняется при концентрациях кобальта от 0,25 до 3,75 мг/мл. Авторы рекомендуют этот простой метод для анализа сплавов со сравнительно высоким содержанием кобальта. Однако в статье не приведены ни результаты анализов, ни сколько-нибудь подробное описание методики.

### 2. Определение кобальта(III) с ЭДТА

Окисление растворов комплекса  $\text{Co(II)—ЭДТА}$ , например, перекисью водорода, приводит к образованию комплекса трехвалентного кобальта  $\text{CoY}^-$ , который имеет интенсивную фиолетовую окраску. В щелочной среде образуется синий комплекс, который переходит в красновато-фиолетовый при кипячении. Шварценбах [25] получил ряд солей этого анионного комплекса, например  $\text{LiCoY} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{CoY})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и др. Окисление комплекса  $\text{Co(II)—ЭДТА}$  бромом на холоду приводит к образованию комплексов трехвалентного кобальта, в которых ЭДТА связан как пентадентатный лиганд, а шестое место координационной сферы занимает бромид-ион. Такие комплексы имеют состав  $\text{M}^1[\text{Co}(\text{HY})\text{Br}]$ , где  $\text{M}^1$  — одновалентный катион. Были синтезированы свободная кислота  $\text{HCoY} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а также натриевая соль  $\text{Na}[\text{Co}(\text{Cl})(\text{ЭДТА—H})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [16]. Считается, что синий комплекс, получающийся в щелочной среде, представляет собой акво- или гидроксо-комплекс. По мнению Мори и сотр. [26], он является просто модификацией фиолетового комплекса, в котором ЭДТА функционирует как гексадентатный лиганд. Ряд авторов подробно изучали строение этих комплексов (см. работу [27]).

Первый колориметрический метод анализа кобальта в виде  $\text{CoY}^-$  описали Пршибил и Малик [28]. Он состоит в следующем: к нейтральному раствору соли  $\text{Co}^{2+}$ , содержащему 0,5—5 мг  $\text{Co}$ ,

добавляют достаточное количество ЭДТА, 6 мл 0,1 М NaOH и 2 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кипятят 1 мин, охлаждают и доводят объем до 100 мл. После этого раствор переносят в колориметр Ланге и используют зеленый светофильтр. При работе с 34-миллиметровой кюветой закон Ламберта—Бера выполняется в узком интервале концентраций 0,1—1,1 мг на 100 мл. Однако с помощью калибровочного графика можно получать точные значения содержания кобальта вплоть до 5 мг. На колориметре Кольмана было установлено, что максимальное поглощение наблюдается при 540 нм. Бесцветные катионы совершенно не мешают проведению анализа, а окрашенные необходимо предварительно удалять, например, медь действием сероводорода, железо — ацетатным методом. Хром превращают в щелочной среде в хромат, а осадок  $\text{Co}_2\text{O}_3$  определяют колориметрически после растворения.

*Замечание.* Описанный выше метод был разработан в первые годы после второй мировой войны, когда совершенно отсутствовало оборудование и приходилось пользоваться колориметром Ланге довоенного типа с минимальным количеством других приборов.

Джин [29] разработал аналогичный колориметрический метод определения кобальта. Он окислял кобальт перекисью водорода в присутствии ЭДТА при pH выше 5. Окисление можно проводить, даже если в растворе имеются тартрат- или фторид-ионы. Автор использовал этот метод для определения кобальта в сталях без предварительного отделения железа и других металлов.

Силверстоун и Бах [30] изучали влияние окрашенных катионов на определение кобальта. Они установили, что поглощением комплекса  $\text{Co(II)}-\text{ЭДТА}$  при 535 нм можно пренебречь и что комплексы меди и никеля поглощают значительно меньше. Поэтому для сравнения можно использовать «неокисленные» растворы. Трехвалентный хром мешает «количественно», так как при кипячении с ЭДТА он образует аналогично окрашенный комплекс  $\text{CrY}^-$ . Хром необходимо отделять в любом случае. Авторы установили, что пиридин количественно осаждает хром, если в растворе содержится достаточное количество железа. Подробное изучение привело к разработке новых оптимальных условий.

1. Количественное окисление 8 мг кобальта происходит при добавлении 2 мл перекиси водорода (100 объемов). Избыток не вредит.

2. Нагревание до закипания дает самую интенсивную окраску. При длительном кипячении происходит некоторое ослабление окраски.

3. Большой избыток пиридина уменьшает интенсивность окраски.

4. Избыток ЭДТА не влияет на интенсивность окраски.

Поскольку описываемый метод имеет, по-видимому, универсальную применимость, имеет смысл описать его более подробно.

#### *Определение кобальта по методу Силверстоуна и Баха [30]*

Навеску пробы (приблизительно 0,2 г) переносят в стакан для осаждения объемом 50 мл, добавляют 1 мл 4%-ного раствора  $\text{FeCl}_3$  и 5 мл смеси кислот (70 мл конц.  $\text{HCl}$  + 50 мл конц.  $\text{HNO}_3$  + 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения. Осторожно упаривают почти досуха, охлаждают, добавляют 5 мл соляной кислоты и осторожно нагревают для растворения всех солей. Доводят до кипения, охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Доливают водой приблизительно до 80 мл, добавляют 15 мл пиридина, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры. Доводят объем водой до 100 мл, тщательно перемешивают и дают постоять 10—15 мин. Фильтруют через фильтр диаметром 11 см из бумаги ватман № 4, помещенный в сухую воронку, и собирают фильтрат в подходящий сухой стакан, отбрасывая несколько первых миллилитров фильтрата. Пипеткой переносят 10 мл фильтрата в высокий стакан емкостью 30 мл, добавляют 5 мл 10%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$  и 3 мл перекиси водорода. Доводят до кипения, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и охлаждают до комнатной температуры. Доливают водой до 50 мл и тщательно перемешивают. Раствор сравнения: пипеткой переносят в мерную колбу емкостью 50 мл 10 мл фильтрата, добавляют 5 мл 10%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ , доливают водой до 50 мл и тщательно перемешивают. Определяют оптическую плотность первого раствора относительно второго, которому приписывают нулевую оптическую плотность. Лучше использовать спектрофотометр Увиспек, стеклянную кювету с  $l=4,0$  см и толщину щели 0,075 мм. Измерения следует проводить при длине волны 535 нм.

Для калибровочного графика авторы готовили ряд искусственных смесей, по составу аналогичных анализируемой пробе. Измерения проводили после добавления к смесям (эквивалентным навескам пробы по 0,2 г) различных количеств стандартного раствора кобальта, чтобы получить растворы, содержащие 17, 18, 19 и 24%  $\text{Co}$ . Далее определение проводили, как описано выше. В цитируемой статье приведены результаты анализа сплавов, содержащих наряду с алюминием молибден и титан. Испытания проводили и на сплавах, содержащих также медь

(не более 0,25%), никель (25—99%), хром (10—12%), железо (до 55%). Стандартное отклонение при содержании кобальта 17—27% при анализе этих сплавов составляло  $\pm 0,04\%$ .

Описанный метод был, по существу, использован также Джуфре и Капицци [31] для определения кобальта в металло-органических комплексных катализаторах.

### 3. Определение кобальта в форме $(\text{CoY})_7\text{Cr}_2\text{O}_7$

Слабокислые растворы комплекса  $\text{Co(II)}-\text{ЭДТА}$  можно также окислить бихроматом калия. Получающиеся красновато-фиолетовые растворы имеют два максимума поглощения при 380 и 550 нм. Гото и Кобаяши [32] высказали предположение, что при этом образуется двойной комплекс  $(\text{CoY})_7\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Они сообщили также, что получающиеся растворы не совсем устойчивы и их окраска постепенно исчезает. На спектрофотометре фирмы «Бекман» модели DU при 558 нм можно определить 10—80 мкг Co в 1 мл. Существование названного комплекса едва ли доказуемо, потому что конечными продуктами всегда являются комплексы  $\text{Cr}-\text{ЭДТА}$  и  $\text{Co(III)}-\text{ЭДТА}$  [33]. Бек и сотр. [34], подробно исследовавшие механизм этой окислительно-восстановительной реакции, пришли к выводу, что она очень сложна и приводит к образованию сравнительно устойчивых промежуточных продуктов, содержащих трех- и четырехвалентный хром.

### 4. Определение кобальта с ДЦТА

Бермехо Мартинец и Рей Мендоса [35] изучили окисление комплекса  $\text{Co(II)}-\text{ДЦТА}$  перекисью водорода. На спектрофотометре Спеккер модели Н-760 со светофильтром Илфорд № 604 при 542 нм можно определить кобальт в концентрации 2—125 мкг/мл. Растворы комплекса устойчивы не менее 10 ч при pH 7,5—9,5. Якобсен и Селмер-Олсен [36] также окисляли комплекс  $\text{Co(II)}-\text{ДЦТА}$  перекисью водорода в слабокислой среде (ацетатный буферный раствор, pH 4,6). Растворы весьма устойчивы при pH 1,5—7. Поглощение быстро уменьшается при pH больше 8, а при pH 11 оба максимума (при 380 и 545 нм) полностью исчезают. Кобальт можно определять в концентрациях 1—100 мкг/мл (спектрофотометр фирмы «Цейсс» модели PMQ II, стеклянные кюветы с  $l=1,000-5,000$  см). В отличие от первого метода трехвалентное железо и марганец не мешают. Могут присутствовать и небольшие количества хрома. Никель и медь мешают при работе на длине волны 545 нм. Вместе с тем можно провести дифференциальное определение кобальта и меди, используя длину волны 720 нм, где поглощение кобальта

минимально, и длину волны 545 нм, с соответствующими последующими расчетами. Авторы привели несколько результатов определения меди и кобальта при концентрациях порядка  $10^{-4}$  М.

## 5. Определение кобальта с ДЭГТА и НТА

Бермехо Мартинец и Пас Кастро изучили окисление комплексов  $\text{Co(II)}-\text{ДЭГТА}$  перекисью водорода [37]. Условия образования комплекса трехвалентного кобальта в общем такие же, как и указанные в предыдущем параграфе. По Ченгу [38], комплекс  $\text{Co(II)}-\text{НТА}$  можно избирательно окислить перборатом натрия с образованием пурпурного комплекса. Преимущество пербората натрия состоит в том, что в щелочной среде окрашенный пероксо-комплекс железа не образуется. Поскольку все комплексы НТА значительно менее устойчивы, небольшие количества Fe можно замаскировать фосфорной кислотой, а комплекс  $\text{Cu}-\text{НТА}$  восстановить сульфитом натрия. Метод применялся для определения кобальта в сплавах и сталях, содержащих никель, после предварительного отделения кобальта от мешающих катионов на ионообменных колонках [39].

## в) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА

Трехвалентный хром образует комплексы с ЭДТА и ее производными, но только медленно. Этот процесс ускоряется при нагревании. Хамм [40] и Целлини и Валиенте [41] изучали кинетику образования фиолетового комплекса  $\text{Cr}-\text{ЭДТА}$ . Эти исследователи сообщают о существовании двух максимумов поглощения при рН 2: при 396 и 538 нм. В щелочной среде наблюдается сдвиг максимумов поглощения (при рН 11,1 — к 390 и 590 нм). Изменение окраски можно также проследить визуально. Фиолетовый комплекс  $\text{CrY}^-$  превращается при более высоких рН в синие гидроксо-комплексы  $\text{Cr(OH)Y}^{2-}$  и  $\text{Cr(OH)}_2\text{Y}^{3-}$ . Образовавшийся комплекс имеет практически неограниченную устойчивость и постоянное поглощение при рН 1,5—4. Целлини и Валиенте сообщают, что оптимальное поглощение наблюдается при соотношении Cr и ЭДТА 1 : 6 и что колориметрически можно определить до 100 мкг Cr в 15 мл раствора.

Сведения об устойчивости и условиях образования комплекса, опубликованные в литературе, весьма разноречивы. Ден Бэф [42], например, указывает, что количественное образование комплекса протекает за 30 мин, по данным Нилша и Бёлтца

[43], это происходит за 45 с, а по данным Пршибила и Клубаловой [44] — за 5 мин. Аналогичные расхождения можно обнаружить в отношении оптимума pH, действия некоторых кислот и т. д. Ниже при описании отдельных методик будут приведены некоторые дополнительные подробности. Образование комплексов можно катализировать при обычных температурах, например добавлением ацетата или бикарбоната [45] или следовых количеств двухвалентного хрома [46, 47]. Бихромат калия в присутствии ЭДТА постепенно восстанавливается, если среда слабокислая; процесс значительно ускоряется при кипячении в присутствии солей марганца [44]. При этом также, по-видимому, образуется комплекс  $\text{CrY}^-$  фиолетового цвета. При восстановлении иодидом фиолетовый комплекс образуется в присутствии ЭДТА мгновенно, вероятно, в результате образования безводного иона  $\text{Cr}^{3+}$  [48]. Этого не происходит в случае ДЦТА; хромат восстанавливается иодидом в свободные ионы хрома, которые дают лишь светло-зеленую окраску раствора после реакции выделившегося иода с тиосульфатом [49]. Подобного рода различия в реакциях были использованы для качественного анализа на ЭДТА, чтобы отличить ее от ДЦТА и других кислот [50].

## 1. Определение хрома с ЭДТА

В одной из первых работ Пршибил и Клубалова [44] определяли хром по следующей методике: к 30—50 мл раствора, слегка подкисленного 0,5 н. уксусной кислотой, добавляют 5 мл 5%-ного раствора ЭДТА, кипятят 5 мин, охлаждают и затем доводят объем раствора в мерной колбе до 100 мл. Измерения проводят на колориметре Ланге со 100-миллилитровой кюветой при зеленом светофильтре или на приборе Кольмана при длине волны 550 нм. Поглощение линейно зависит от концентрации в области 0,1—8 мг Cr в 100 мл. Окраска весьма устойчива и не изменяется при кипячении в течение 30 мин. Сильные минеральные кислоты вызывают ослабление окраски. Хлориды и нитраты не влияют на окраску, а сульфаты в высоких концентрациях приводят к занижению результатов приблизительно на 1%. Определение можно проводить в присутствии всех бесцветных катионов, при условии что количество ЭДТА — достаточное для их связывания. Окрашенные катионы будут мешать анализу, но их можно удалить в форме гидроокисей, в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$ , однако одновременно происходит превращение трехвалентного хрома в хромат. При колориметрическом определении хроматов ЭДТА также играет роль восстановителя. Восстанов-

ление катализируют следовыми количествами иона марганца. В качестве промежуточного продукта при этом образуется комплекс  $Mn(III)$ —ЭДТА, который легко разлагается при кипячении. Перекись водорода усиливает поглощение, и поэтому следует строить калибровочный график с учетом поправки на ее присутствие; для этого следует проводить измерения на стандартных растворах, которые содержат  $Cr$ , ЭДТА и 1,5 мл  $H_2O_2$  в каждом 100 мл раствора.

Колориметрическую реакцию, описанную выше, изучали другие авторы [42, 51], исследовавшие в основном мешающее действие окрашенных катионов. Ден Бэф [42] считает, что отделение хрома в форме хроматов дает неудовлетворительные результаты. Небольшие количества железа (4 мг) отделяют от образовавшегося комплекса  $Cr$ —ЭДТА реакцией вытеснения раствором хлорида кальция в щелочной среде. Осадок гидроокиси железа (III) отделяют центрифугированием, а объем надосадочной жидкости перед проведением колориметрического определения доводят до метки. Другие тяжелые металлы следует осаждать тиацетамидом.

В двух других колориметрических методах определения хрома, которые заслуживают упоминания, работают при комнатной температуре. Камесвара Рао [45] использовал каталитическое действие бикарбоната при образовании комплекса  $Cr$ —ЭДТА. Подробности будут понятны из методики, которую приводит этот исследователь.

**Методика.** К кислому раствору, содержащему 1—15 мг хрома (III), добавляют 10 мл 0,3 М ЭДТА и с помощью рН-метра доводят рН до 5,3—6,0 1%-ным раствором  $NaHCO_3$ . Раствору дают постоять 10 мин. Переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют до метки водой и измеряют поглощение при 550 нм, употребляя соответствующий светофильтр. Содержание  $Cr$  находят по калибровочному графику, полученному путем анализа известных количеств  $Cr(III)$ .

Описанный метод требует очень точного контроля рН; он не применялся автором практически. Согласно Ирвингу [47], ионы  $Cr^{2+}$  оказывают аналогичный эффект, но реакция протекает в более широком интервале рН. Оптимальное течение реакции наблюдается при рН 4,5. Ионы  $Cr^{2+}$  можно легко получить *in situ*, добавляя к растворам, содержащим хром (III) и избыток ЭДТА, немного цинковой пыли.

**Методика.** К нейтральному раствору (0,03—0,19 ммоль  $Cr^{3+}$  в форме хлорида) приливают избыток (10 мл) 0,3 М ЭДТА. Затем вносят щепотку цинковой пыли (ч.д.а.) и смесь встряхивают; при этом сразу же образуется пурпурный комплекс. Через несколько минут фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Порцию раствора переносят в кю-

вету с  $l=2$  см и измеряют поглощение относительно воды при 545 нм.

## 2. Определение хрома с ДЦТА

Образование комплекса хрома с ДЦТА изучали Верма и сотр. [52]. По данным этих исследователей, комплекс образуется количественно при кипячении растворов, подкисленных серной кислотой до pH 3, в течение 10 мин. Измерения следует проводить при pH 4,7—5,0; при более низких pH начинается осаждение плохо растворимой ДЦТА. По калибровочному графику можно надежно определить 4—80 мкг Cr в 1 мл. На определение не влияют ацетаты и сульфаты. Другим преимуществом, о котором сообщают авторы, является то, что хроматы не окисляются ДЦТА даже при кипячении; это позволяет определить следовые количества трехвалентного хрома в хроматах колориметрическим методом. Халифа [53] пришел к аналогичным выводам и также сообщил, что 10-минутное кипячение обеспечивает количественное образование комплекса. Окраска различима уже при концентрации  $3 \cdot 10^{-4}\%$ . Практически, однако, чувствительность анализа равна  $6 \cdot 10^{-4}\%$ . Кроме того, автор установил, что в спектре поглощения имеется два максимума: при 390 и 540 нм. Помехи со стороны Fe и других окрашенных катионов нельзя устранить простым методом, например добавлением цианида или аскорбиновой кислоты. Селмер-Олсен [54] независимо выполнил аналогичную работу, результаты которой лишь незначительно отличаются от результатов Халифы. Селмер-Олсен принял в качестве оптимальных условий pH 4,65 (ацетатный буферный раствор) и кипячение в течение 5 мин. По его данным, этим методом можно определить хром в присутствии Cu, Co и Ni. Он определял хром при 540 нм и медь при 720 нм. Результаты анализа находят после измерений по соответствующим калибровочным графикам. Ошибка определения при данном методе около 2%. Для определения хрома и кобальта используются две аликвотные части одной и той же пробы. В одной определяют Cr+Co кипячением в присутствии ДЦТА и перекиси водорода, вторую кипятят с восстановителем, препятствующим образованию комплекса Cr(III)—ЭДТА. Оба измерения проводят при 540 нм.

Две аликвотные части одной пробы используют также для определения Cr и Ni. Первую аликвотную часть кипятят с избытком ДЦТА для определения Cr (и Ni), вторую колориметрируют относительно дистиллированной воды сразу после добавления ДЦТА. В этом случае образуется только комплекс Ni—ДЦТА. Содержание хрома и никеля находят по калибровочным графикам.



### 3. Определение хрома с другими реагентами

Дополнительное тщательное исследование Ден Бэфа и Педера [51] было посвящено условиям образования комплексов трехвалентного хрома с другими полиаминополикарбоновыми кислотами, например ДЭГТА, ДТПА, N-оксиэтилендиаминтриуксусной кислотой и НТА, и сравнению полученных результатов с результатами для ЭДТА и ДЦТА. Их результаты можно резюмировать следующим образом:

1. ДЭГТА не имеет практического значения в колориметрических методах определения хрома. Для образования комплекса  $\text{Cr(III)}-\text{ДЭГТА}$  необходимо нагревать раствор дольше 1 ч; величина поглощения меняется.

2. N-Оксиэтилендиаминтриуксусную кислоту, ДТПА и ДЦТА можно использовать для колориметрического определения хрома при тех же условиях, при каких применяется ЭДТА. Комплексы обладают постоянным поглощением в определенных интервалах pH: для комплекса  $\text{Cr}-\text{ДТПА}$  2,2—5, для комплекса хрома с N-оксиэтилендиаминтриуксусной кислотой 2,1—3,3, для комплекса  $\text{Cr}-\text{ДЦТА}$  3,6—5,6.

3. Поглощение комплексов хрома с ДЦТА и N-оксиэтилендиаминтриуксусной кислотой не зависит от содержания хлоридов, сульфатов и нитратов. Как уже указывалось ранее, некоторые помехи наблюдаются в случае ЭДТА и ДТПА.

4. НТА тоже можно применять для колориметрического определения хрома. Поглощение постоянно при pH 2—4. После обязательного нагревания и охлаждения перед самим проведением измерения раствору надо постоять в течение 20 мин (pH 2,6—3,0). Сульфаты, хлориды и нитраты не мешают. Максимальное поглощение наблюдается при 555 нм.

Авторы провели многочисленные определения хрома в присутствии 10-кратных количеств Fe, Cu, Ni и Co. Кобальт не мешает при определении с ДТПА, а железо — при определении с N-оксиэтилендиаминтриуксусной кислотой. Cu и Ni не мешают во всех трех случаях, хотя двухвалентное железо мешает (например, при применении ЭДТА). В статье приведены также результаты определения хрома в различных сплавах с ЭДТА и НТА, но без описания методик.

#### *Практическое применение*

В опубликованной литературе содержится несколько методик колориметрического определения хрома в форме комплекса  $\text{Cr}-\text{ЭДТА}$  при анализе различных объектов. Ниже приведены некоторые из них.

### 1) Определение хрома в бронзе [55]

Растворяют 0,5 г бронзы в 25 мл смеси серной и азотной кислот (60 мл  $\text{HNO}_3$  + 40 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; обе кислоты берутся в концентрации 1 : 1), нагревают до появления дыма, охлаждают, разбавляют водой до 70—75 мл и отделяют медь электролизом при 60 °С и токе 2—2,5 А. После электролиза доводят объем до 100 мл в мерной колбе. Для колориметрии отделяют пипеткой 20 мл раствора, добавляют 2 мл 5%-ного раствора ЭДТА и нейтрализуют разбавленным аммиаком, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Вновь подкисляют 5 мл 2 н. уксусной кислоты и кипятят 5 мин. Охлаждают, доводят объем до 50 мл в мерной колбе и измеряют поглощение на фотоэлектроколориметре ФЭК-М (зеленый светофильтр, кювета с  $l=5$  см).

### 2) Определение хрома по Нилишу и Бёлтцу [43]

Авторы определяли за 13 мин 0,5—1,7% хрома в сплавах с медью, не удаляя последней, по следующей методике.

В кварцевой колбе емкостью 500 мл растворяют 1 г очень мелких опилок в 40 мл смеси кислот [1200 мл  $\text{HNO}_3$ , 300 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (все кислоты предварительно разбавляют 1 : 1)], сильно нагревают для удаления серной кислоты, очень осторожно добавляют 20 мл холодной воды и 20 г тиомочевины для восстановления меди, тщательно перемешивают и после этого приливают 100 мл буферного раствора и 20 мл раствора ЭДТА, а также 10 мл вспомогательной жидкости для фильтрования и кипятят 1 мин. Быстро охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и доводят объем до метки. Часть этого раствора отфильтровывают, отбрасывая первую порцию фильтрата, а 20 мл фильтрата собирают в пробирку. Фильтрат помещают в прибор Элко II со светофильтром S 55E.

*Замечание.* Охлаждать следует очень быстро, иначе часть тиомочевины может выпасть в осадок в виде нитрата.

*Необходимые реагенты.* Буферный раствор: 200 г ацетата аммония и 60 г нитрата аммония в 1 л воды (рН 7,5).

ЭДТА: 80 г динатриевой соли в 1 л воды.

Вспомогательная жидкость для фильтрования: 10 г таблеток, суспендированных в 200 мл воды.

### 3) Определение хрома в сталях

Нордлинг [56] применил самую первую методику автора [44] для определения хрома в сталях после отделения гидроокиси железа. Его результаты находились в превосходном согласии с результатами, полученными при анализе эталонных сталей.

Тем не менее он рекомендует ускоренное определение путем прямой колориметрии хрома (без удаления железа) при pH 0,6—0,8; железо при этом одновременно восстанавливают аскорбиновой кислотой.

**Методика.** В стакане емкостью 400 мл растворяют навеску стали (1 г) в смеси 20 мл воды, 10 мл конц. HCl и 5 мл конц. HNO<sub>3</sub>. Нагревают на водяной бане, пока не прекратится взаимодействие, добавляют 20 мл конц. HNO<sub>3</sub>, переносят стакан на плитку, закрывают часовым стеклом и упаривают раствор до объема 15—20 мл. Добавляют 20 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и нагревают (дымление не должно быть длительным). Охлаждают и добавляют 100 мл горячей воды. Кипятят, чтобы растворились соли, и фильтруют через фильтр, адсорбирующий весь вольфрам, в мерную колбу емкостью 250 мл. Стакан и фильтр промывают горячей 1%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, собирая промывную жидкость в мерную колбу, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Переносят аликвотную часть (5 мл) в стакан емкостью 250 мл, содержащий 25 мл воды. Нагревают до кипения и добавляют 20%-ную NaOH до появления не исчезающего осадка. Приливают 4—5 капель H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), а затем 6 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4). После этого добавляют около 0,15 г аскорбиновой кислоты и нагревают до кипения. Переносят в мерную колбу емкостью 100 мл (имеющую дополнительную метку приблизительно при 80 мл), заранее ополоснутую горячей водой. В 10 мл горячей воды растворяют 0,9 г диатриевой соли ЭДТА и выливают этот раствор в колбу. Если сплав содержит меньше хрома (примерно 8%), то добавляют только 0,5 г ЭДТА. Разбавляют горячей водой до 80 мл и помещают колбу, не закрывая ее пробкой, на водяную баню. Через 1 мин колбу слегка прикрывают пробкой и оставляют на водяной бане еще на 30 мин. После этого колбу снимают с бани, добавляют сразу 10 мл 3%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до метки 3%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и перемешивают. Поглощение полученного раствора относительно воды измеряют при 538 нм. Можно также применять подходящий светофильтр.

Описанным методом автор проанализировал разные стали, которые содержали до 14% Ni и от 2 до 2,9% Co. Результаты были достаточно точными; кроме того, метод пригоден для определения очень небольших концентраций хрома (0,20 и даже 0,029% Cr). Молибден и вольфрам не мешают определению. Измерения можно проводить в течение двух часов после получения окрашенного раствора, но при более длительном стоянии раствор темнеет.

Температура не имеет значения, однако измерения лучше проводить при постоянной температуре.

#### 4) Определение хрома в сплавах алюминия

Нордлинг [56] рекомендует определять хром тем же самым методом, причем сплавы алюминия могут содержать также медь. Поскольку медь мешает проведению определения, автор растворял пробу во фторборной кислоте; медь при этом не растворяется, и ее можно определить отдельно [57].

**Методика.** В стакане емкостью 250 мл, закрытом часовым стеклом, растворяют 2,5 г пробы в 50 мл 30%-ной фторборной кислоты. По прекращению энергичной реакции кипятят 1 мин, фильтруют через фильтр средней плотности и промывают горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан емкостью 150 мл. В дальнейшем поступают, как описано в предыдущем параграфе.

#### 5) Определение хрома в хромовых кирпичах и шлаках

Эндо и Такаги [58] комбинируют колориметрическое определение хрома с комплексонометрическим определением Al и Fe, причем последние предварительно отделяют оксином в присутствии ЭДТА.

**Методика.** Пробу сплавляют с  $\text{KHSO}_4$ ; если в ней присутствует железо, окисляют его азотной кислотой. К раствору добавляют ЭДТА в таком количестве, чтобы связать все элементы, включая Ca и Mg, и кипятят раствор (pH 4—6) для образования комплекса Cr—ЭДТА. К раствору добавляют оксин, подщелачивают аммиаком и оставляют стоять при 80°C на 10 мин для количественного осаждения Fe и Al. Оксинаты железа и алюминия отфильтровывают и после растворения в HCl определяют комплексонометрически [59]. Избыток оксина удаляют из раствора, экстрагируя его хлороформом при pH 8; доводят pH до 3,5 и непосредственно определяют хром, измеряя поглощение в кювете с  $l=1$  см при 530 нм.

#### 6) Определение хрома в хромистых магнезитах и рудах

Пинус [60] рекомендует определять хром в указанных объектах, сплавляя пробу (0,05 г) с  $\text{KHSO}_4$ , извлекая ее горячей водой и 10 мл конц. HCl. После этого раствор разбавляют в мерной колбе до 100 мл и к 20 мл полученного раствора добавляют 2 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли; нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину и вновь подкисляют 5 мл 2н. уксусной кислоты. Поглощение измеряют после кипячения при зеленом светофильтре.

### 7) Косвенное колориметрическое определение свинца или бария

Карадаков и Венкова [61] выделяли оба металла в форме хроматов, восстанавливали последние непосредственно избытком ЭДТА при pH 3—6, добавляя в качестве катализатора соль марганца. Это дает возможность определять 0,3—21 мг Ва или 0,8—32 мг Pb в 100 мл раствора с ошибкой приблизительно  $\pm 1\%$ .

## г) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Фиолетово-красный комплекс  $Mn(III)$ —ЭДТА образуется при окислении соли марганца в присутствии ЭДТА под действием, например, сульфата церия, двуокиси свинца или висмутата натрия. Его можно вновь восстановить перекисью водорода, причем эта реакция идет и при нагревании. В щелочной среде тотчас выпадают в осадок высшие окислы марганца [62]. Хотя растворы указанного комплекса не слишком устойчивы, некоторые комплексы типа  $MnY^-$  были получены в твердом виде. Йошида [63] синтезировал калиевую соль  $KMnY \cdot 2,5H_2O$  и изучил ее физико-химические свойства. Шкрамовский и Подлахова [64] не сумели выделить свободную кислоту  $HMnY$ , но выделили соль марганца(II) состава  $Mn[MnY]_2$ . Хамм и его ученики [65] исследовали кинетику разложения комплекса  $Mn(III)$ —ЭДТА. Проведенные автором фотометрические исследования показали, что комплекс  $Mn(III)$ —ДЦТА намного устойчивее [70]. Кроме того, Хамм [66] выделил твердый комплекс состава  $KMn(ДЦТА) \cdot 2,5H_2O$ ; устойчивость последнего была изучена путем наблюдения за скоростью его разложения, а окислительные свойства — реакцией с щавелевой кислотой [67].

### 1. Определение марганца в форме комплекса $Mn$ —ЭДТА [62]

К нейтральному раствору соли марганца, помещенному в мерную колбу, добавляют 5 мл 5%-ного раствора ЭДТА, 10 мл ледяной уксусной кислоты и 0,1 г висмутата натрия. Встряхивают 2 мин, доливают до метки водой и ожидают, пока раствор не станет прозрачным (приблизительно 1 мин). После этого часть раствора переносят в измерительную кювету, например, прибора Кольмана и делают отсчет при 500 нм. В колориметре Ланге (кювета с  $l=34$  мм, зеленый светофильтр) можно определить 0,1—1,0 мг  $Mn$  в 100 мл. Из-за недостаточной устойчивости комплекса измерения рекомендуется прово-

дить в течение 5 мин. Определению мешают, вообще говоря, те же катионы, что и при определении хрома, описанном в предыдущем параграфе.

## 2. Определение марганца в форме комплекса $Mn(III)$ —ДЦТА

Комплекс  $Mn(III)$ —ДЦТА имеет такую же окраску и образуется в таких же условиях, как и комплекс, описанный выше [70]. Он устойчив в течение 15—17 мин в этих условиях; далее поглощение довольно медленно понижается. (Разложение комплекса ЭДТА начинает наблюдаться уже через 6 мин.)

## д) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Образование комплексов двухвалентной меди с ЭДТА и родственными ей соединениями приводит к усилению окраски в слабокислой среде. В щелочной среде комплексы окрашены намного слабее аммиачных комплексов меди. Поэтому кислая среда больше подходит для проведения колориметрии.

### 1. Определение меди с НТА

В кислой среде максимум поглощения комплекса  $Cu$ —НТА приходится на область 690—710 нм, в то время как в щелочной — на 640—680 нм. По Нилшу и Бёлтцу [68], поглощение растворов постоянно в области рН 3,20—6,0 и 8,65—9,50; оно не зависит от природы анионов, присутствующих в растворе. Для колориметрического определения меди можно использовать оба интервала рН. Закон Ламберта—Бера выполняется при концентрациях меди от 0,04 до 7,00 мг в 1 мл. Авторы использовали колориметр Элко II и светофильтр S 72Е для измерений в кислой среде. В щелочной среде использовали светофильтр 166.

### 2. Определение меди с ЭДТА

Голубой комплекс  $Cu$ —ЭДТА имеет плоский максимум поглощения в области 700—750 нм (Нилш и Бёлтц [69]). Поглощение зависит от рН раствора, а не от природы присутствующих кислот. Закон Ламберта—Бера при рН 4,75—6,50 выполняется для концентраций меди 0,035—3,60 мг/мл, а при рН ~ 10 для концентраций 0,08—8,00 мг  $Cu$  в 1 мл. Авторы рекомендуют этот метод для колориметрического определения меди в различных сплавах [71]. Его применяли также для определения солей меди в пектиновой кислоте [72].

### 3. Определение меди с ДЦТА

Комплекс  $\text{Cu}$ —ДЦТА имеет максимум поглощения при 720 нм и рН 5—11. Природа использованного буферного раствора не влияет на поглощение. Нилш [73] утверждает, что метод надежен для определения 20—110 мкг/мл меди. Практически идентичный метод определения применили Мартинец и Мендоса [74].

### 4. Другие методы определения меди

Спектрофотометрию применяли для изучения комплексов меди с другими соединениями, например ДЭГТА [75], *бис*-2-аминоэтиловый эфир- $\text{N,N,N',N'}$ -тетрауксусной кислотой (БАЭТА) [76] и антранилдиуксусной кислотой [77].

### е) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Голубовато-зеленый комплекс никеля с ЭДТА использовали для колориметрического определения этого элемента в больших концентрациях. Нилш и Бёлтц [78] изучили оптимальные условия для проведения этого определения. Максимум поглощения при рН 1—5 приходится на область 580—750 нм. Поглощение растворов лучше всего измерять при рН 4,55—6,82 (Элко II, светофильтр S57E). Никель можно надежно определить в концентрации от 40 до 5000 мкг/100 мл. Сообщается, что метод пригоден для определения никеля в сплавах с очень высоким содержанием этого элемента. Брейк и сотр. [79] использовали спектрофотометр фирмы «Бекман» модели В с цилиндрической 5-сантиметровой кюветой из корекса и определяли до 20 мг  $\text{Ni}$  с ошибкой  $\pm 0,1$  мг. Эти авторы рекомендуют отделять  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$  посредством ионообменника или маскировать один кобальт нитрозо- $\text{R}$ -солью. С помощью ионообменной смолы амберлит IRA-400 можно отделить вплоть до 900 мг  $\text{Fe}$ , 7,5 мг  $\text{Cu}$  и 30 мг  $\text{Co}$ . Маскирование  $\text{Co}$  нитрозо- $\text{R}$ -солью обладает преимуществами, только если кобальт содержится в небольших количествах (10—12 мг).

### ж) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА

Кислые растворы титана в присутствии ЭДТА или ДЦТА окрашиваются в ярко-желтый цвет при введении перекиси водорода. Образующийся при этом тройной пероксо-комплекс

$\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{Y}^{2-}$  устойчивее обычного пероксо-комплекса титанила. Он обладает, кроме того, более интенсивным поглощением при 370 нм. Ласснер [80] использовал пероксо-комплекс  $\text{Ti}$ —ДЦТА для колориметрии титана, главным образом когда определение проводилось в присутствии тантала и ниобия. Ниже приводится методика, предложенная автором.

**Методика.** К подкисленному ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) раствору, содержащему 1—60 мг  $\text{Ti}$ , добавляют 2 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 объемов), 10 мл 40%-ной винной кислоты, 5 мл 5%-ного раствора ДЦТА (нейтрализованного  $\text{NaOH}$ ) и 10 мл 40%-ного раствора ацетата натрия; pH раствора доводят до  $5 \pm 0,1$  разб. аммиаком и нагревают 20 мин при 60—80°C. Охлаждают и доливают до 250 мл. Поглощение измеряют в кювете емкостью 2 мл при 370 нм. При анализе смеси окислов  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$  и  $\text{Nb}$  пробы сплавляют с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . По этой методике получают удовлетворительные результаты с относительной ошибкой  $\pm 1,2\%$ .

### 3) КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

Патровский [81] определял тантал и ниобий колориметрически, используя их общую цветную реакцию с пирокатехином в присутствии ЭДТА. Комплекс, образуемый танталом при pH 2,5, имеет желтый цвет и максимум поглощения в УФ-области. Комплекс ниобия окрашен в красный цвет; его максимальное поглощение приходится на 470 нм; образование этого комплекса подавляют оксалаты. В то же время на желтый танталовый комплекс влияют тартраты. Патровскому [82] удалось показать, что существует тройной комплекс с соотношением между металлом и ЭДТА 1 : 1. До сих пор не удалось получить количественных данных о присутствии в комплексе пирокатехина: для образования комплекса требуется 1000-кратный избыток [81]. Автор изучил оптимальные условия для дифференциального определения обоих металлов в форме окислов. Подробности приведены ниже в методиках.

**Методика** (отношение окислов  $\text{Ta}$  и  $\text{Nb}$  не более чем 1 : 5). Пробу (0,2 г) нагревают с 3 г  $\text{KHSO}_4$ , смоченной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , осторожно поднимая температуру, пока не выделится вода. Затем тщательно сплавляют при температуре красного каления до получения прозрачного плава.

**Определение ниобия.** К охлажденному плаву добавляют 1 г винной кислоты и 5 мл воды и кипятят до растворения. Затем доливают водой до 25—50 мл, отбирают пипеткой столько раствора, чтобы в нем содержалось менее 0,7 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , и приливают 5 мл 0,1 М ЭДТА, 0,5 мл 5%-ной винной кислоты и 5 мл



10%-ного раствора пирокатехина. Подкисляют уксусной или муравьиной кислотой до pH 2,5 (контролировать pH!) и кипятят 30 с. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доливают до метки водой и после тщательного перемешивания измеряют поглощение при 470 нм (голубой светофильтр).

*Определение тантала.* К плаву, приготовленному, как описано выше, добавляют 1 г оксалата аммония, 5 мл воды и кипятят до растворения. По охлаждении доводят объем до 25—50 мл насыщенным раствором оксалата аммония. Определение проводят в отобранной пипеткой порции раствора (содержание  $Ta_2O_5$  не должно превышать 3 мг), добавляя 5 мл 0,1 М ЭДТА, 5 мл 10%-ного раствора пирокатехина и приблизительно 0,5 мл насыщенного раствора оксалата аммония и подкисляя уксусной кислотой до pH 2,5. После этого доливают до метки насыщенным раствором оксалата аммония, перемешивают и измеряют поглощение при 400 нм (фиолетовый светофильтр).

Автор использовал для измерений колориметр Спеккера и светофильтры Илфорд № 601—608 (в области 430—700 нм). Прибор имел дополнительные интерференционные светофильтры для длины волны 409 нм и комбинацию светофильтров UG1 и V1 для длины волны 370 нм. Автор анализировал различные искусственно составленные смеси окислов обоих металлов (10—50 мг  $Nb_2O_5$  + 50—10 мг  $Ta_2O_5$ ) и получил для обоих компонентов удовлетворительные результаты.

## и) СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА

Максимум поглощения бесцветного комплекса  $Bi$ —ЭДТА находится в УФ-области при 263,5 нм. Поглощение постоянно при pH 2—9 и эквивалентно простому 1:1-комплексу. Уэст и Колл [83] разработали простой спектрофотометрический метод определения в кислых растворах, забуференных ацетатом аммония. Кислые растворы с pH 1 более пригодны для работы, так как мешает меньшее число элементов. Из анионов мешают главным образом нитрат-ионы, а также хлориды в высоких концентрациях. Железо и медь должны отсутствовать. Авторам удалось определить висмут в присутствии свинца при их соотношении вплоть до 1:50. Если концентрация свинца более высокая, его следует осадить в виде сульфата, но при этом, разумеется, адсорбируются следы висмута. По данным авторов, измерение можно проводить в растворах с концентрацией 25 мкг/мл. Алимарин сообщил [84], что висмут можно определить непосредственно в свинце при отношении элементов вплоть до 1:500.

## к) СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И ИРИДИЯ

Для металлов платиновой группы исследованы спектры поглощения комплексов палладия с ЭДТА и НТА и иридия с ЭДТА.

Мак-Невин и Криге [85] опубликовали данные о том, что комплекс  $\text{Pd}$ —ЭДТА обладает постоянным поглощением в интервале  $\text{pH}$  5—9 с максимумом при 337 нм, а при  $\text{pH}$  раствора 1,6—2,00 — с максимумом при 377 нм. Авторы проводили измерения при обоих  $\text{pH}$ , точнее при  $\text{pH}$   $1,8 \pm 0,2$  и  $7 \pm 1$ . Для проведения определения в кислых растворах больше всего подходит концентрация  $\text{Pd}$  18—180 мкг/мл, а в нейтральных — 9—90 мкг/мл. Надежные результаты можно получить лишь в том случае, когда другие элементы платиновой группы присутствуют только в следовых количествах (меньше 1 мг). В этом случае авторы рекомендуют осажждать палладий в кислой среде диацетилдиоксимом [86] и проводить колориметрическое определение после растворения комплекса.

Комплекс  $\text{Pd}$ —НТА изучали Дезидери и Пантани [87]. Он имеет острый максимум поглощения при 360 нм, постоянный в интервале  $\text{pH}$  3—11. Авторы использовали растворы с  $\text{pH}$   $7 \pm 0,5$  и измеряли поглощение при 330 нм. Все другие элементы платиновой группы мешают определению. Эти исследователи тоже отделяли палладий диацетилдиоксимом [86].

Иридий [88] реагирует при обычных температурах, но эта реакция протекает очень медленно. Соответствующий комплекс образуется только за 24 ч. При температурах 80—90 °С на его образование требуется меньше 10 мин. Получен очень острый максимум поглощения при 313 нм в интервале  $\text{pH}$  11,5—12,6.

*Методика определения палладия* [85]. К раствору хлоридов, содержащему палладий, добавляют избыток динатриевой соли ЭДТА, доводят  $\text{pH}$  до  $7 \pm 1$  или  $1,8 \pm 0,2$  гидроокисью калия и соляной кислотой. Если используют нейтральные растворы, объем подбирают так, чтобы концентрация  $\text{Pd}$  была  $9\text{—}90 \cdot 10^{-4}\%$ , а если кислые растворы, то так, чтобы концентрация находилась в интервале  $18\text{—}180 \cdot 10^{-4}\%$ . Поглощение измеряют в кюветах с  $l=1$  см (кварцевый спектрофотометр Бекман модели DU). Поглощение кислых растворов измеряют при 377 нм, а нейтральных — при 337 нм.

*Методика определения иридия* [88]. Если присутствует значительное количество трехвалентного иридия, раствор, содержащий хлорид, нагревают на водяной бане в течение 1 ч и медленно пропускают через него ток хлора. Для удаления избытка хлора раствор кипятят 5 мин. Вносят ЭДТА в таком количе-

стве, чтобы на каждый миллимоль иридия приходилось 2 или 3 ммоль комплексона, доводят рН до 11,4—12,6 гидроокисью калия, регулируя объем раствора так, чтобы концентрация  $\text{Ir(IV)}$  была  $5\text{--}60 \cdot 10^{-4}\%$ , нагревают 10 мин на водяной бане при 80—90 °С, охлаждают до комнатной температуры и измеряют поглощение в кювете с  $l=1$  см при 313 нм.

## л) СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мищенко и Полуэктов [89] изучали спектры поглощения комплексов всех редкоземельных элементов с ЭДТА. Они установили, что максимум поглощения большинства комплексов смещается по сравнению с хлоридами в сторону более длинных волн на 1—6 нм. У некоторых элементов, однако, максимум смещается в сторону более коротких волн (например, у  $\text{Er}$ ). Поглощение растворов комплексов этилендиаминтетрауксусной кислоты 0,85—2,66 относительно поглощения хлоридов, принятого за единицу.

*Методика определения Pr, Nd и Sm в смеси с цериевой подгруппой металлов.* Снимают спектры поглощения раствора пробы в 0,1 М ЭДТА при рН 9. Поглощение измеряют при подходящих длинах волн (448 нм для Pr, 526,5 или 747,5 нм для Nd, 404 или 418 нм для Sm) и концентрацию каждого элемента находят по калибровочному графику, предварительно сделав поправки на присутствие Sm при определении Pr и на присутствие Eu при определении Sm. Чувствительность метода 0,03 мг  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  или  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в 1 мл и 0,07 мг Sm в 1 мл раствора. Ошибка менее  $\pm 10\%$ . Помехи значительно уменьшаются при добавлении нитрата аммония, если определяют Pr, Nd и Sm, или ацетата аммония, если определяют Nd.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vařák V., Šedivec V., Chem. listy, **45**, 10 (1951); Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 1076 (1950).
2. Nielsch W., Böltz G., Z. anal. Chem., **144**, 401 (1954).
3. Schwarzenbach G., Heller J., Helv. Chim. Acta, **34**, 576 (1951).
4. Nielsch W., Böltz G., Mikrochim. Acta, **1954**, 481.
5. Uzumasa Y., Nishimura M., Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 88 (1955).
6. Uzumasa Y., Nishimura M., Seo T., Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 438 (1957).
7. Hill-Cottingham D. G., Analyst, **82**, 976 (1957).
8. Hill-Cottingham D. G., Science, **84**, 43 (1957).
9. Přibil R., неопубликованные данные.

10. *Cheng K. L., Lott P.*, Anal. Chem., **28**, 462 (1956).
11. *Schneider P., Janko J.*, Chem. listy, **50**, 899 (1956); C. A., **50**, № 11, 164 (1956).
12. *Ringbom A.*, XVth IUPAC Congress of Chemistry, Lisbon, 1956; Congress Handbook, p. 188.
13. *Ringbom A., Siitonen S., Saxen B.*, Anal. Chem. Acta, **16**, 541 (1957).
14. *Poeder B. C., Den Boef G., Franswa C. E. M.*, Anal. Chim. Acta, **27**, 339 (1962).
15. *Krijn G. C., Koster A. S., Den Boef G.*, Anal. Chim. Acta, **23**, 240 (1960).
16. *Lott P. F., Cheng K. L.*, Anal. Chem., **29**, 1777 (1957).
17. *Bermejo Martinez F., Rey Mendoza R.*, Anales real Soc. Esp. Fis. y Quim., Ser. B-Quimica, **40**, 293 (1959).
18. *Bermejo Martinez F., Rey Mendoza R.*, Chemist-Analyst, **47**, 95 (1958).
19. *Bermejo Martinez F., Blas Perez A.*, Microchem. J. Symposium, vol. 2, Microchem. Technique, Interscience Publishers, 1962.
20. *Bermejo Martinez F., Paz Castro M.*, Inform. Quim. Anal. (Madrid), **13**, 1 (1959).
21. *Den Boef G., Riemersma M. F.*, Anal. Chim. Acta, **31**, 185 (1964).
22. *Dinsel D. L., Sweet T. R.*, Anal. Chem., **33**, 1078 (1961).
23. *Takama H., Ando T., Ueno K.*, Japan Analyst, **13**, 346 (1964).
24. *Nielsch W., Böltz G.*, Z. anal. Chem., **142**, 329 (1954).
25. *Schwarzenbach G.*, Helv. Chim. Acta, **32**, 839 (1949).
26. *Mori M., Shibata M., Kiyono E., Nakajima H.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 887 (1956).
27. *Moris M. L., Busch D.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5178 (1956).
28. *Přibil R., Malik J.*, Chem. listy, **45**, 237 (1951).
29. *Jean M.*, Anal. Chim. Acta, **6**, 278 (1952).
30. *Silverstone N. M., Bach B. B.*, Metallurgia, **63**, 205 (1961).
31. *Giuffrè L., Capizzi L. M.*, Ann. Chim. Roma, **51**, 558 (1961); Anal. Abs., № 1061 (1962).
32. *Goto H., Kobayashi J.*, J. Chem. Soc. Japan, **75**, 964 (1954).
33. *Přibil R.*, Komplexony v chemické analýze, Čs. Akad. Věd., 1957.
34. *Beck M. T., Seres I., Bárdi I.*, Acta Chim. Hung., **41**, 231 (1964).
35. *Bermejo Martinez F., Rey Mandoza R.*, Inform. Quim. Anal. (Madrid), **12**, 160 (1958).
36. *Jacobsen E., Selmer-Olsen A. R.*, Anal. Chim. Acta, **25**, 476 (1961).
37. *Bermejo Martinez F., Paz Castro M.*, Inform. Quim. Anal. (Madrid), **13**, 129 (1959).
38. *Cheng K. L.*, Anal. Chem., **30**, 1035 (1958).
39. *Cheng K. L., Warmuth F. J.*, Chemist-Analyst, **48**, 96 (1959).
40. *Ham R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5670 (1953).
41. *Cellini R. F., Valiente E. A.*, Anales real Soc. Espan. Fis. y Quim. (Madrid), **51B**, 47 (1955); Anal. Abs., № 2088 (1955).
42. *Den Boef G., De Jong W. J., Krijn G. C., Poppe H.*, Anal. Chim. Acta, **23**, 557 (1960).
43. *Nielsch W., Böltz G.*, Metall., **10**, 916 (1956).
44. *Přibil R., Klubalová J.*, Chem. listy, **43**, 265 (1949); Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 42 (1950).
45. *Kameswara Rao V., Sundar D. S., Sastri M. N.*, Chemist-Analyst, **54**, 86 (1965).
46. *Schwarzenbach G.*, частное сообщение.
47. *Irving H. M. N. H., Tomlinson W. R.*, Chemist-Analyst, **55**, 14 (1966).
48. *Přibil R., Šýkora J.*, Chem. listy, **45**, 105 (1951).
49. *Přibil R.*, неопубликованные данные.
50. *Přibil R., Veselý V.*, Chemist-Analyst, **56**, 51 (1967).
51. *Den Boef G., Poeder B. S.*, Anal. Chim. Acta, **30**, 261 (1964).

52. Verma M. R., Bhuchar V. M., Agrawal K. C., Sharma R. K., Mikrochim. Acta, 1959, 766.
53. Khalifa H., Roberts J. E., Khater M. M., Z. anal. Chem., 188, 428 (1962).
54. Selmer-Olsen A. R., Anal. Chim. Acta, 26, 482 (1962).
55. Горюшина В. Г., Гайлис Е. Я., Завод. лаб., 21. 642 (1955).
56. Nordling W. D., Chemist-Analyst, 49, 78 (1960).
57. Nordling W. D., Chemist-Analyst, 47, 45 (1958).
58. Endo Y., Takagi H., Japan Analyst, 9, 624 (1960).
59. Endo Y., Takagi H., Japan Analyst, 8, 495 (1959).
60. Пинус А. М., Завод. лаб., 23, 662 (1957).
61. Karadakov B., Venkova D., Godishnik Khim. Tekhnol. Inst., 10, 125 (1963); Chem. Abs., 65, 19297b (1966).
62. Přibil R., Hornychová E., Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 456 (1950).
63. Yashido Y., Ouchi A., Tsunoda Y., Kojima M., Canad. J. Chem., 40, 775 (1962).
64. Skramovský S., Podlahová J., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 1374 (1962).
65. Schroeder K. A., Hamm R. E., Inorg. Chem., 3, 391 (1964).
66. Hamm R. E., Suwyn M. A., Inorg. Chem., 6, 139 (1967).
67. Suwyn M. A., Hamm R. E., Inorg. Chem., 6, 142 (1967).
68. Nielsch W., Böltz G., Z. anal. Chem., 142, 406 (1954).
69. Nielsch W., Böltz G., Z. anal. Chem., 143, 1 (1954).
70. Přibil R., Vullterin J., Chem. listy, 48, 1132 (1954); Coll. Czech. Chem. Comm., 19, 1150 (1954).
71. Nielsch W., Erzmetall., 8, 369 (1955).
72. Kaláb M., Coll. Czech. Chem. Comm., 25, 960 (1960).
73. Nielsch W., Mikrochim. Acta, 1959, 419.
74. Bermejo Martinez F., Rey Mendoza R., Anales Fis. Quim., 40B, 299 (1959).
75. Bermejo Martinez F., Blas-Perez A. G., Anal. Chim. Acta, 27, 459 (1962).
76. Bermejo Martinez F., Blas-Perez A. G., Inform. Quim. Anal., 16, № 1 (1962).
77. Dragulescu G., Simonescu T., Menessy I., Studii si cerc. Stii. chimice, 8, 113 (1961).
78. Nielsch W., Böltz G., Anal. Chem. Acta, 11, 367 (1954).
79. Brake L. D., McNabb W. M., Hazel J. F., Anal. Chim. Acta, 19, 39 (1958).
80. Lassner E., Püschel R., Scharf R., Z. anal. Chem., 179, 345 (1961).
81. Patrovský V., Chem. listy, 52, 255 (1958); Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 1774 (1958).
82. Patrovský V., Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 1307 (1964).
83. West P. W., Coll H., Anal. Chem., 27, 1221 (1955).
84. Алимарин И. П., Головина А. П., Гибало И. М., Вестник МГУ, сер. мат., мех., астр., физ., хим., № 2, 135 (1956).
85. McNevin W. M., Kriege O. H., Anal. Chem., 26, 1768 (1954).
86. Ayres G. H., Berg E. W., Anal. Chem., 25, 980 (1953).
87. Desideri P. G., Pantani F., Talanta, 8, 235 (1961).
88. MacNevin W. M., Kriege O. H., Anal. Chem., 28, 16 (1956).
89. Мищенко В. Т., Полуэктов Н. С., ЖАХ, 17, 825 (1962).

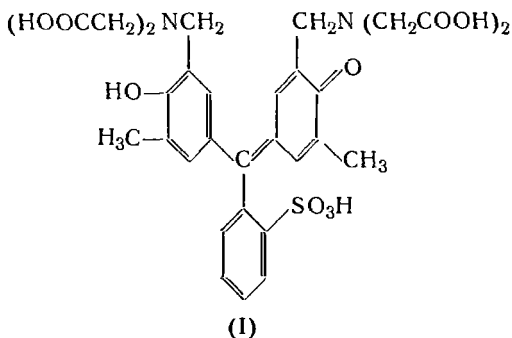
## Б. МЕТАЛЛОХРОМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ КАК КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Во введении к настоящей главе уже было указано, что металлохромные индикаторы можно считать реактивами типа ЭДТА, так как их молекулы тоже содержат  $N,N$ -бис-карбоксиметильные группы. Поэтому их можно называть окрашенными

комплексами. Цветные реакции этих соединений с различными катионами очень чувствительны, так что в 1 мл можно определить несколько микрограммов. Они играют выдающуюся роль в комплексонометрии, потому что обеспечивают очень резкие переходы окраски во всем диапазоне pH от 0 до 11. Избирательность «универсальных» индикаторов слишком мала, чтобы они могли играть какую-либо роль в колориметрии. Кроме того, образование окрашенных комплексов протекает намного сложнее. В комплексонометрии используется всегда очень маленькое количество индикатора по сравнению с количеством металла, а в колориметрии дело обстоит наоборот. Благодаря значительному числу функциональных (и комплексообразующих) групп тип комплекса часто отличается от типа 1 : 1, например образуются комплексы типа 2 : 1, 2 : 2 и т. д. Разнообразие строения этих веществ препятствует установлению какого бы то ни было простого правила, по которому можно было бы определить образование окрашенных комплексов. Это будет очевидным при описании отдельных соединений и их реакций.

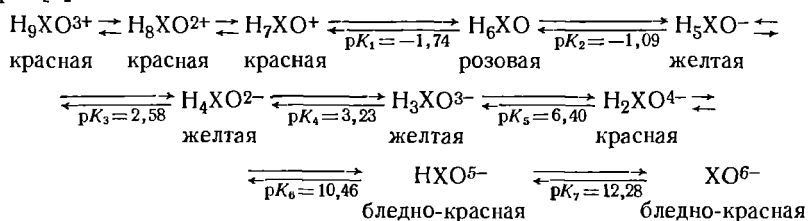
## 1. КОЛОРИМЕТРИЯ С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Ксиленоловый оранжевый — тривиальное название 3,3'-бис-[(N,N-дикарбоксиметил) - аминометил]-о-крезолсульфоталеина (I), которое получило широкое распространение.



Это соединение, впервые описанное Кёрблем, Пришибилом и Эмром [1, 2], было получено конденсацией о-крезолсульфоталеина (крезолового красного) с иминодиуксусной кислотой и формальдегидом. Оно сохраняет кислотно-основные свойства исходного соединения. Спектрофотометрически и потенциомет-

рически было установлено существование ряда окрашенных форм [3]:



Водные растворы ксиленолового оранжевого имеют желтую окраску в широком диапазоне pH (0—5,8). Реагент образует с катионами интенсивно окрашенные красные или красновато-фиолетовые комплексы, за исключением железа(III), с которым он образует комплекс голубого цвета. Устойчивость отдельных комплексов отражается также на наименьшем значении pH, при котором данный катион все еще дает с ксиленоловым оранжевым различимую окраску. Подобного рода ограничения pH приведены в табл. 20.

Таблица 20

Нижние пределы pH для реакций катионов с XO

HNO <sub>3</sub> , M	Катион	pH	Катион
1	Zr <sup>4+</sup> , Hf <sup>4+</sup>	3	Pb <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup>
0,5	Bi <sup>3+</sup>	3—4	Тяжелые редкоземельные элементы, Y <sup>3+</sup>
0,2	Fe <sup>3+</sup>	4	Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , La <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Ti <sup>3+</sup>
0,1	Th <sup>4+</sup>	5	Cu <sup>2+</sup>
0,05	Sc <sup>3+</sup>	5—5,5	Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup>

В последующих разделах будут описаны различные колориметрические реакции катионов, грубо говоря, в порядке возрастания устойчивости их комплексов, а также приведены практические применения.

### а) Цирконий

Ченг [4, 5] тщательно исследовал цветные реакции циркония с ксиленоловым оранжевым. Максимальное поглощение наблюдается в 0,15—0,25 н. растворах серной кислоты при 535 нм. В тех же самых условиях ксиленоловый оранжевый наиболее интенсивно поглощает свет с длиной волны 437 нм. Уменьшение поглощения при более высоких и более низких концентрациях

$\text{H}_2\text{SO}_4$  объясняется либо присутствием сульфат-ионов (образование комплексов), либо гидролизом циркония. Максимальную интенсивность окраски можно также достигнуть в 0,8 н. соляной или хлорной кислоте. В хлорной кислоте образование комплекса продолжается 2 ч. По данным Ченга, 1 : 1-комплекс имеет молярный коэффициент погашения 33 840. Реакция циркония в указанной среде довольно селективна. Большинство металлов в концентрации  $10^{-2}$  М не мешают анализу. Действительно мешают определению гафний, висмут, железо (III), ниобий (даже в концентрации  $10^{-3}$  М), олово (II) в концентрации  $10^{-2}$  М и молибден, тоже в концентрации  $10^{-2}$  М. Железо и висмут можно маскировать, добавляя хлорид-ион или аскорбиновую кислоту. Мешающее действие Sn (II), Nb и Mo можно устранить, повышая концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 0,3—0,5 н., но при этом несколько снижается чувствительность. Определению мешают цитраты, тартраты, фториды, фосфаты, сульфиды и, разумеется, ЭДТА и НТА. Интересно отметить, что Ченг обнаружил маскирующее действие перекиси водорода, которая при определенных условиях полностью маскирует цирконий, почти не влияя на гафний [4, 6]. Подробнее см. об этом в разделе о Hf.

Для любой колориметрической реакции важен вопрос о составе образующегося окрашенного комплекса, поглощение которого измеряется, и о влиянии различных факторов на его образование, а возможно, и состав. Предположения о составе комплекса  $\text{Zr}-\text{XO}$  и о механизме реакции его образования уточнены недостаточно. Ченг полагает, что образуется комплекс 1 : 1, но не исключает возможности образования комплексов другого состава. Бабко и Штокало [7] также считают, что при pH 2 существует 1 : 1-комплекс. Однако по мнению Будешинского [8], получается комплекс 2 : 1. Значит, согласно этим исследованиям, может существовать комплекс типа  $\text{Zr}-\text{XO}$ ,  $\text{Zr}(\text{XO})_2$  и  $\text{Zr}_2\text{XO}$ . Впоследствии эту проблему более подробно исследовали Чампион, Краузер и Кемп [9]. Тщательное изучение спектров поглощения, их изменения во времени и влияния отношения концентраций Zr и XO привели к следующим выводам: для образования комплекса оптимальна 0,2—0,5 М концентрация хлорной кислоты. Присутствие избытка металла приводит к тому, что вначале образуется 1 : 1-комплекс  $\text{Zr}-\text{XO}$ , который затем реагирует в зависимости от кислотности. Эта реакция завершается приблизительно за 2 ч. Присутствие по крайней мере двукратного избытка ксиленолового оранжевого будет приводить при указанной кислотности только к образованию комплекса 2 : 1, который не подвергается дальнейшим превращениям. Авторы приводят также коэффициенты погашения соответствующих комплексов и константы скорости реакции образования «первоначального комплекса». См. также работу [9].



### *Практическое применение*

Краткое изложение по Ченгу [10] дает пример определения Zr в высокотемпературных сплавах.

**Методика.** Растворяют при осторожном нагревании 1 г сплава в 30 мл конц. соляной и 10 мл конц. азотной кислоты. Добавляют 30 мл серной кислоты (1:1), нагревают и отдымливают несколько минут. Охлаждают и разбавляют приблизительно до 100 мл. Отделяют никель, кобальт и другие металлы электролизом на ртутном катоде при 15 А, пока проба на молибден с роданидом не станет отрицательной или слабо положительной. Осаждают цирконий и титан 10 н. NaOH и нагревают на плитке 15 мин. Фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 и 3 раза промывают горячей водой. Осадок на фильтре растворяют в горячей 0,8 н. хлорной кислоте и переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл. Охлаждают и доливают до метки 0,8 н. хлорной кислотой. Для цветной реакции берут подходящую аликвотную часть раствора. Ксиленоловый оранжевый вносят в виде 0,05%-ного водного раствора в количестве 2 мл. Поглощение измеряют при 535 нм, используя для сравнения раствор реагентов.

**Прибор.** Спектрофотометр фирмы «Кари» модели 14 с кварцевыми кюветами ( $l=1$  см).

Автор использовал описанный метод для анализа двух проб сплавов, имеющих приблизительно следующий состав: 20% Cr, 10% Co, 10% Mo, 3% Ti, 1% Al, остальное — никель. Гравиметрическим методом в сплавах было обнаружено 0,035—0,039 и 0,122—0,130% Zr, а описанным методом — 0,038 и 0,129% соответственно.

Колориметрический метод определения Zr применил также Сакаки [11] при анализе сплавов, содержавших вольфрам. Предварительно отделяя Zr с купферомом, он определял его в количествах до 0,30 мг в 100 мл.

### *Колориметрический метод определения циркония в рудах [63]*

**Методика.** Пробу (0,2—0,5 г) сплавляют в корундовом тигле с 5—10 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , извлекают плав водой (250—300 мл) и кипятят 10 мин для разложения всех остатков перекиси. Осадок отфильтровывают и промывают 5%-ным NaOH, затем растворяют в горячей 2 н. HCl и разбавляют до 250 мл этим же раствором кислоты. Аликвотную часть пробы (5—10 мл) упаривают с 5 мл конц. HCl приблизительно до 10 мл и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Добавляют 0,5 мл 0,8%-ного водного раствора XO и доливают до метки 0,5 н. HCl. Поглощение измеряют при 540 нм. Определению мешают хром, висмут, железо и фосфаты.

Ишиватари [12] разработал дифференциальный колориметрический метод определения Zr и Nb. Вначале он измерял поглощение обоих металлов в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 530—535 нм в присутствии аскорбиновой кислоты. Во второй порции раствора оба элемента маскировали фторидом. Добавление алюминия приводит к «демаскированию» одного лишь циркония, связанного в комплексе с фторидом; комплекс ниобия не разлагается. После этого добавляют ксиленоловый оранжевый и измеряют поглощение циркония. По данным автора, этот метод можно использовать для определения обоих металлов в концентрациях 10—60 мкг/25 мл. До 5 мг урана и до 1 мг железа не мешают. Метод можно также применить для определения Zr в сплавах, содержащих уран, торий, железо.

### б) Гафний

Гафний реагирует с ксиленоловым оранжевым при той же кислотности, что и цирконий. Образующийся комплекс имеет максимум поглощения при 535—540 нм. По данным Ченга [13], эта реакция намного чувствительнее в 0,3 н. хлорной кислоте. Противоположное справедливо для 0,8 н. хлорной кислоты. Комплекс образуется в 0,3 н. растворах хлорной кислоты практически мгновенно, и интенсивность его окраски, по существу, не зависит от времени, в течение которого стоит его раствор. Закон Ламберта—Бера справедлив при концентрациях Hf вплоть до 80 мкг в 50 мл. При более высоких концентрациях ксиленолового оранжевого можно определять более высокие концентрации Hf. Мешают те же металлы, что и при определении циркония. По сравнению с цирконием наблюдается больший «маскирующий» эффект сульфатов. В случае обоих металлов эффект маскирования фторидами можно устранить, добавив соль бериллия. Помимо указанного, тиогликолевая кислота несколько уменьшает поглощение растворов. Перекись водорода влияет на поглощение комплекса Hf—ХО значительно слабее, чем на поглощение комплекса циркония. Автор подробно изучил это явление, пытаясь найти условия для определения гафния в присутствии циркония. Эта очень трудная проблема все еще остается нерешенной. Действительно, Ченгу удалось определить меньшие количества гафния в присутствии циркония, используя особым образом полученную калибровочную кривую. Однако вопреки ожидаемому он установил, что большие концентрации циркония приводят к занижению результатов для гафния. Тем не менее он рекомендовал эту реакцию для определения чистоты гафния и его солей в том случае, когда для контроля имеется гафний высокой чистоты.

### *Определение гафния в высокотемпературных сплавах*

Ченг показал, что возможно практическое применение колориметрии для определения гафния при анализе никелевых сплавов, например удимета, который содержит также около 2% Al, 3% Ti, 3—5% Mo, 18—20% Cr, 16—20% Co, 1% Fe и небольшие количества C, S, B, Si, Mn и Cu.

**Методика.** Подходящую навеску пробы (1 г при содержании Hf 0,01%, 0,5 г при содержании Hf 0,05% и 0,1 г при содержании Hf 0,1—0,5%) растворяют в 15 мл конц. HCl и 5 мл конц. HNO<sub>3</sub>, нагревая на электрической плитке с закрытой спиралью. Для разрушения карбидов добавляют 2 г персульфата аммония и осторожно кипятят. Добавляют 10 мл серной кислоты (1:1) (20 мл при навеске 1 г) и упаривают, пока не начнется сильное дымление.

Упаривать следует медленно, так как происходит кристаллизация солей, и при сильном нагревании может начаться кипение, сопровождаемое толчками. По охлаждении добавляют приблизительно 75 мл воды и нагревают при перемешивании, чтобы растворились соли. Раствор переносят в электролизер и подвергают электролизу при 15—20 А, пока проба на хром не станет отрицательной. (Если добавляют 20 мл серной кислоты 1:1, объем анализируемого раствора должен быть 200 мл, в других случаях — 100 мл.) После этого анализируемую смесь кипятят на плите до исчезновения желтоватого оттенка (если только он имеется), затем охлаждают и добавляют сернистый раствор титана (40 мг) ко всем пробам и к холостой пробе, если навеска меньше 0,5 г. Раствор подщелачивают до pH 8—9, медленно при перемешивании добавляя раствор аммиака (1:1), затем осторожно нагревают на горячей плитке и дают гидроокисям осесть на дно. Осадок отфильтровывают через фильтр из бумаги ватман № 41-Н или S & S № 589-1 Н диаметром 11 см, промывают 3 раза горячим 1%-ным нитратом аммония и растворяют в 25 мл горячей 0,8 н. хлорной кислоты в стакане емкостью 50 мл. Фильтрат пропускают еще раз через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 100 мл. Стакан и фильтр обмывают 0,8 н. хлорной кислотой. Общий объем раствора в колбе должен быть 40 мл; до метки доливают водой. В мерную колбу емкостью 25 мл отбирают пипеткой аликвотную часть (20 мл), добавляют к ней 1 мл 1%-ного раствора NaCl в 1%-ной тиогликолевой кислоте и 3 мл 0,05%-ного ксиленолового оранжевого и доливают до метки водой. Поглощение измеряют при 535 нм относительно холостой пробы. Количество гафния определяют по калибровочному графику, полученному в аналогичных условиях.

### в) Торий

Красновато-фиолетовый комплекс тория с ксиленоловым оранжевым образуется в слабокислой среде при рН 2,5—3,5; эта среда, кроме того, в наибольшей степени подходит для проведения комплексометрического определения этого металла [1, 14]. Будешинский [15, 16] подробно изучил его спектр поглощения. В интервале рН 2,7—3,3 1 : 1-комплекс имеет максимум поглощения при 570 нм. Реакция имеет высокую чувствительность, позволяющую определить даже 0,4 мкг тория в 1 мл. Дальнейшие исследования Будешинского [17] показали, что существует двухъядерный комплекс  $\text{Th}_2(\text{ХО})_2$ ; он также изучил его образование и кажущиеся константы устойчивости. Для определения тория этот автор рекомендует следующую методику [15].

*Методика.* К пробе объемом 5 мл, содержащей 2—80 мкг тория, добавляют 2 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствора ксиленолового оранжевого, доводят рН до 2,7—3,3 и объем до 10 мл. Через 5 мин измеряют поглощение в 1-сантиметровых кюветах при 570 нм относительно холостой пробы, не содержащей тория. Интенсивность окраски не изменяется в течение 60 мин. Ошибка определения указанных количеств тория находится в пределах от +4,8 до -8,2%.

Колориметрическому определению мешают висмут, железо, цирконий и редкоземельные элементы. Из анионов мешают фторид, фосфат, оксалат и в относительно высоких концентрациях сульфат. Набиванец и Кубрицкая [27] изучали комплексы тория с ксиленоловым оранжевым в широком диапазоне рН. Образуется два комплекса при рН 2 и рН 4—5, максимумы поглощения которых находятся соответственно при 535 и 565 нм. Первый представляет собой 1 : 1-комплекс, второй имеет состав  $\text{Th}(\text{ХО})_2$ . Поглощение является линейной функцией концентрации в интервале 5—100 мкг Th в 25 мл для обоих комплексов.

*Замечание.* Мешающее действие фторидов было использовано Ржезачем и Дитцом [18] для косвенного их определения. Эти исследователи сообщили, что с ошибкой  $\pm 16\%$  можно определить до 200 мкг F в 50 мл раствора комплекса. Опубликованная методика предназначена для определения фтора в отходящих газах производства удобрений.

Комплекс тория с ЭДТА также дает фиолетовую окраску с ксиленоловым оранжевым при рН 5,0—5,5, если используется избыток ЭДТА или ДЦТА. Комплексы  $\text{Th}$ —ДТПА и  $\text{Th}$ —ДТГА не дают этой реакции [19]. Реакция нашла различные применения, например для определения ЭДТА (ДЦТА) в присутствии ДТПА и др. [20]. Предполагают, что окраска развивается в результате образования тройного комплекса  $\text{Th}$ —ЭДТА—ХО. Можно думать, что строгое соблюдение всех условий позволит

использовать эту реакцию и для колориметрического определения тория, так как все другие катионы будут замаскированы ЭДТА и не будут реагировать с ксиленоловым оранжевым.

### г) Ниобий

Ниобий реагирует с ксиленоловым оранжевым в растворах с рН 2,4—2,8, давая 1:1-комплекс красного цвета. Реакция очень чувствительна на Nb, однако для предотвращения гидролиза нужно добавлять винную кислоту, а это приводит при комнатной температуре к значительному снижению чувствительности. Ченг и Гойдиш [21] изучали все факторы, которые могут влиять на течение этой реакции. Они сообщают, что комплекс ниобия будет образовываться при указанной кислотности в присутствии винной кислоты, если раствор кипятить больше 7 мин. В колориметрии рекомендуется кипятить 10—15 мин. Чтобы поглощение не уменьшалось, раствор следует охлаждать медленно. Максимум поглощения комплекса находится при 535 нм. Цветной реакции мешают следующие анионы: фосфат, пиррофосфат и арсенат в больших концентрациях, а фторид даже в следах. Фторид-ион можно замаскировать, добавив соли бериллия. Все катионы, которые образуют окрашенные комплексы при указанном рН, мешают определению; к ним относятся Zr, Th, Hf, Fe и др. Четырехвалентный церий мешает по другой причине: он окисляет ксиленоловый оранжевый. Четырехвалентная платина также образует темно-красные комплексы с реагентом. ЭДТА мешает образованию комплекса лишь отчасти, а НТА, ДЦТА и ДТПА полностью предотвращают этот процесс.

Описанная реакция привлекла большое внимание, потому что ее можно проводить в присутствии тантала. Вместе с тем ряд металлов можно замаскировать, добавив комплекс ЭДТА с цинком. При рН около 3 цинк вытесняется из своего комплекса железом, торием и другими элементами, а сам он не реагирует с ксиленоловым оранжевым. Ченг провел несколько определений ниобия в присутствии 24 других широко распространенных металлов приблизительно в 7-кратном молярном избытке. В его статье приводится только способ получения калибровочной кривой, но благодаря чувствительности реакцию можно легко приспособить для анализа растворов проб.

*Методика.* В стакан емкостью 100 мл отбирают пипеткой 0—4 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора пробы, добавляют 2 мл  $10^{-3}$  М раствора ксиленолового оранжевого, 0,1 ммоль комплекса цинка с ЭДТА, 1 каплю 1 М раствора винной кислоты и 2 мл муравьиной кислоты (1:1). Доводят рН раствора до 2,7 и разбавляют приблизительно до 15—20 мл водой. Стакан покрывают часовым стеклом, кипятят на плитке 10—15 мин, снимают с плитки

и дают охладиться до комнатной температуры (нельзя для быстроты охлаждать холодной водопроводной водой). Когда смесь постепенно охладится, ее переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки водой. Поглощение измеряют при 535 нм относительно холостой пробы. Присутствие комплекса  $Zn$ —ЭДТА приводит к некоторому усилению поглощения.

Совершенно независимо от Ченга реакцию ниобия с ксиленоловым оранжевым изучали также Бабко и Штокало [22]. Некоторые из их наблюдений вызывают довольно большое недоумение. Они сообщают, что фториды, аскорбиновая, винная, лимонная и триоксиглутаровая кислоты ускоряют образование окрашенного комплекса. Комплекс имел состав  $Nb(XO)_2$  и молярный коэффициент погашения 20 000 (по Ченгу 16 000), а оптимальными условиями для его образования являлись рН 2—3 и соотношение между концентрациями ниобия и винной кислоты 1 : 30. Закон Ламберта—Бера соблюдался при концентрациях ниобия от 2 до 20 мкг в 25 мл. Метод был использован для определения ниобия в силикатах (см. ниже).

Елинсон и Победина [23] также доказали, что в противоположность наблюдениям Ченга комплекс ниобия с ксиленоловым оранжевым образуется в присутствии фторидов, оксалатов и перекиси водорода. Поглощение темно-красного комплекса в присутствии оксалатов выше, чем в присутствии фторидов или перекиси водорода. Развитию окраски способствует нагревание раствора. Максимум поглощения приходится на 570 нм. Молярное отношение компонентов в комплексе 3 : 2, так что он имеет строение  $Nb_2(XO)_3$ . Окраска устойчива даже в присутствии 20-кратного избытка оксалата. Молярный коэффициент погашения растворов, содержащих 10-кратный избыток оксалатов, равен приблизительно 14 000. Авторы применили свой колориметрический метод при анализе сплавов урана, молибдена и вольфрама.

### *Практическое применение*

Ниже будут приведены только два опубликованных в литературе метода определения ниобия; в обоих случаях речь идет об анализе очень сложных объектов. Из-за противоречивости данных желательно проверять сам принцип метода.

*Определение ниобия в сплавах с ураном, вольфрамом и молибденом [23]*

**Методика.** Навеску 0,1 г пробы растворяют в 4—5 мл конц.  $HCl$  с добавкой нескольких капель конц.  $HNO_3$ ; вносят 1 г  $(NH_4)_2SO_4$  и 1—2 мл конц.  $H_2SO_4$  и нагревают смесь, пока она

не станет прозрачной. На каждый миллиграмм пробы добавляют 1 мг оксалата аммония, охлаждают и растворяют полученную смесь в воде. Аликвотную часть, содержащую 5—80 мкг Nb, переносят в колбу емкостью 50 мл, добавляют 1 мг оксалата аммония и, если присутствует железо, 1—2 мг аскорбиновой кислоты. Разбавляют ацетатным буферным раствором (рН 3) приблизительно до 43 мл, добавляют 1 мл 0,1%-ного водного раствора ксиленолового оранжевого и доводят объем до метки буферным раствором. Нагревают на кипящей водяной бане, затем охлаждают и измеряют поглощение при 536 нм в 2-сантиметровой кювете через 40—45 мин после добавления ксиленолового оранжевого. Ниобий определяют по калибровочной кривой; чувствительность 0,1 мкг Nb/мл. Определение можно проводить в присутствии до 200 мкг железа и до 25 мкг Ta, Ti и Al, если для маскирования использовать ЭДТА. Ошибка однократного определения в пробах, содержавших 50 мкг Nb и до 10 мг U или не более чем по 5 мг Mo или W, была  $\pm 3\%$ .

#### *Определение ниобия в силикатах [22]*

Пробу, содержащую 50—300 мкг Nb, растворяют в смеси 10 мл HF с 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в платиновом тигле и кипятят до начала дымления. Обмывают стенки водой и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 30—50 мл 25%-ной HCl при нагревании, переносят в стакан и осаждают полутонные окислы избытком аммиака, пока раствор горячий. Осадок отфильтровывают и промывают 2%-ным раствором хлорида аммония (с каплей аммиака), пока фильтрат не станет давать отрицательную пробу на сульфат-ион. Осадок растворяют в 40—50 мл HCl (1:3), добавляют растертую бумагу и 100 мл горячего 3%-ного раствора танина в HCl (1:3). Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором танина в соляной кислоте, сушат и прокаливают. Остаток сплавляют с 1—2 г пиросульфата, теплый плав извлекают 25 мл 1%-ной винной кислоты и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл.

Пипеткой отбирают аликвотную часть, содержащую 5—30 мкг Nb, добавляют небольшое количество раствора аскорбиновой кислоты, 2 мл  $10^{-3}$  М раствора ксиленолового оранжевого в  $10^{-2}$  М HCl и доливают до метки (25 мл) 0,01 М HCl. Нагревают 20 мин на кипящей водяной бане, охлаждают и измеряют поглощение. Калибровочную кривую получают, используя раствор с известной концентрацией. Сплавляют 0,100 г Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с 2,5 г пиросульфата калия, постепенно повышая температуру до 400—800 °С. Плав охлаждают, растворяют в 50 мл 10%-ной винной кислоты при нагревании и затем переносят в мерную

колбу емкостью 100 мл. Раствор для проведения самого определения готовят путем соответствующего разбавления этого запасного раствора.

### д) Титан

Четырехвалентный титан дает красный комплекс с ксиленоловым оранжевым при рН 3—4,5 [24]; при граничных значениях рН комплекс имеет максимальное поглощение при 502 и 532 нм. Молярный коэффициент погашения для указанных длин волн равен 18 000 и 11 700. Окраска устойчива по крайней мере несколько часов. Заниженные результаты получаются в присутствии фторидов, фосфатов и, при более высоких концентрациях, оксалатов и тартратов. Из катионов мешают железо(III), олово(II), торий, иттрий и ванадий(IV). Отомо [24] рекомендует использовать для анализа растворов четырехвалентного титана следующую методику.

*Методика.* К раствору, содержащему менее 40 мкг Ti, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (рН 3—4,5) и 4 мл 0,001 М раствора ксиленолового оранжевого. Смесь разбавляют до 25 мл и измеряют поглощение через 30 мин при 502 или 532 нм относительно раствора холостой пробы. В практических условиях реакция не испытывалась.

В растворе с рН меньше 2 комплекс Ti—ХО нацело диссоциирует. Добавление перекиси водорода ведет к восстановлению красной окраски, что следует объяснить образованием тройного комплекса  $Ti(H_2O_2)XO$ . Предварительные эксперименты показали, что условия для его образования имеют решающее значение; особенно это касается концентраций перекиси и ксиленолового оранжевого [25]. Подробное исследование этой реакции провел Отомо [26]. По его данным, в зависимости от концентрации хлорной кислоты образуются два комплекса, которые имеют максимумы поглощения при 535 и 495 нм. При оптимальных условиях молярный коэффициент погашения при 532 нм равен 15 000. Чувствительность реакции 0,003 мкг Ti в 1 мл. Линейная зависимость достижима в интервале концентраций 7—70 мкг. Растворы, которые не содержат мешающих элементов (Bi, Fe, Ga, Pd, Th, Zr, Ti), согласно Отомо, можно анализировать по следующей методике.

*Методика.* К раствору, содержащему менее 70 мкг Ti, добавляют при температуре 25 °С 0,2—5 мл 0,3 %-ного раствора перекиси водорода, 3,5—6 мл 0,001 М раствора ксиленолового оранжевого и 2—3 мл 0,5 н. хлорной кислоты и разбавляют водой. Перемешивают и оставляют стоять приблизительно 15 мин. Поглощение измеряют при 532 нм относительно раствора холостой пробы.



Комплексы титана с ксиленоловым оранжевым изучал также Будешинский [16].

### е) Ванадий

Ванадий во всех своих валентных состояниях образует окрашенные комплексы с ксиленоловым оранжевым. До настоящего времени изучены лишь комплексы пяти- и четырехвалентного ванадия. Реакция ванадия(V) была изучена Яноушеком [28], а также Будевским и Пршибилом [29], а реакция ванадия(IV) — Отомо [30].

По данным Яноушека, пятивалентный ванадий образует с ксиленоловым оранжевым два красных комплекса. 1:1-Комплекс с максимальным поглощением при 530 нм образуется при рН 4 и избытке реагента. Избыток металла приводит к образованию 2:1-комплекса  $V_2(XO)$  с максимумом поглощения при 580 нм. Цветная реакция с одним лишь ванадием чрезвычайно чувствительна по сравнению с реакцией в присутствии перекиси водорода. В последнем случае чувствительность при 450 нм равна 0,17 мкг V/см<sup>2</sup>, а чувствительность реакции с ксиленоловым оранжевым, по данным Яноушека, равна 0,0026 мкг V/см<sup>2</sup> при 530 нм.

Большинство катионов, за исключением щелочноземельных металлов, мешают определению ванадия. Поэтому автор рекомендует поглощать все катионы, включая ванадий, ионообменной смолой катех FN чехословацкого производства, а затем избирательно элюировать ванадий 0,1%-ным раствором перекиси водорода. Сообщается, что ванадий восстанавливается смолой до  $VO^{2+}$ -иона. После разложения  $H_2O_2$  упариванием (аналогично поступают при получении калибровочного графика) ванадий определяют колориметрическим методом.

**Методика.** Раствор, содержащий 5—50 мкг ванадия, смешивают с 5 мл ацетатного буферного раствора с рН 4 и 2 мл 0,001 М раствора ксиленолового оранжевого. Доводят объем до метки в мерной колбе емкостью 50 мл, перемешивают и измеряют поглощение на колориметре, используя 2-сантиметровые кюветы, при 530 нм. Комплекс легко диссоциирует, и кривая не совсем линейна, но можно получать вполне воспроизводимые результаты, если строго соблюдать все предписания методики.

Автор использовал этот метод для определения ванадия в нефтетопливе.

Существование двух комплексов ванадия с ксиленоловым оранжевым подтверждено также Будевским и Пршибилом [29], которые использовали метод молярных отношений и измеряли поглощение при 520 и 590 нм. Первый максимум соответствует поглощению 1:1-комплекса  $V-XO$ , а второй — молярному соотношению 1:2. Молярные коэффициенты погашения, расчи-

танные для этих двух длин волн, оказались равными 20 000 (590 нм) и 13 000 (520 нм). Реакция ванадия с ксиленоловым оранжевым протекает быстро и количественно за 30 с. Окраска не меняется по крайней мере в течение суток. Оптимальны рН 3—5, а поглощение лучше всего измерять при 550 нм (изобестическая точка). Для различных тяжелых металлов было изучено влияние разных маскирующих агентов, поскольку реакция не очень селективна. Комплексы анионов ЭДТА, ДЭГТА и ТТГА полностью подавляют цветную реакцию ванадия с ксиленоловым оранжевым. Поскольку ранее [31] было проведено полярографическое исследование поведения ванадия в присутствии ДЦТА, это вещество также было изучено в качестве агента, маскирующего мешающие элементы; установлено, что оно слабо влияет на реакцию ванадия. Добавление ДЦТА маскирует большинство элементов при молярном отношении (к ванадию) вплоть до 1 : 500. Маскирующий эффект меньше только в случае галлия и тория (1 : 50) и титана и урана (1 : 15).

*Методика.* К 5—10 мл слабокислого раствора, содержащего 5—50 мкг пятивалентного ванадия, добавляют 5 мл 0,05 М раствора ДЦТА, 5 мл буферного раствора (рН 4,5) и 5 мл 0,001 М ксиленолового оранжевого и разбавляют до 50 мл. Поглощение измеряют через 10 мин при 550 нм в 5-сантиметровой кювете со светофильтром S-53 относительно ксиленолового оранжевого в той же концентрации или относительно аликвотной порции раствора, к которой вместо ДЦТА добавлена ЭДТА. Концентрация ксиленолового оранжевого в этой холостой пробе также должна быть постоянной.

*Замечание.* Важно добавлять в холостую пробу именно ЭДТА, так как она маскирует все катионы, в том числе и ванадий(V). Этим устраняются непредвиденные ошибки в калибровочном графике, вызванные присутствием неожиданных примесей в реактивах.

Ванадил-ион также образует 1 : 1-комплекс с ксиленоловым оранжевым, имеющий максимальное поглощение при 562 нм в узком интервале рН около  $2,8 \pm 0,1$ . По данным Отомо [30], его молярный коэффициент погашения равен 24 000, а константа образования  $2,8 \cdot 10^6$ . Все тяжелые металлы мешают при его определении, и только некоторые элементы можно замаскировать фторидом (Al, Cr, Th, Ti, U<sup>VI</sup>, Zr, Y). В более высоких концентрациях фториды естественно понижают экстинкцию растворов. Определению мешают также НТА, ЭДТА, оксалаты и тартраты.

*Методика.* Аликвотную часть пробы, содержащую 10—40 мкг ванадия, переносят в колбу Эрленмейера емкостью 25 мл, добавляют 1 мл 5%-ной аскорбиновой кислоты и 2 мл 0,001 М ксиленолового оранжевого. С помощью ацетатного буферного

раствора устанавливают  $\text{pH } 2,8 \pm 0,1$ , перемешивают и нагревают раствор на кипящей водяной бане 2—3 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки водой. Поглощение измеряют при 562 нм относительно холостой пробы реагентов.

### *Практическое применение*

Ниже будет описана лишь одна из методик, которая была использована Яноушеком [28] для анализа нефтетоплива.

#### *Методика определения ванадия в нефтетопливе*

На электрической плитке в платиновой чашке постепенно упаривают 25—100 г нефтетоплива, следя, чтобы оно не воспламенилось. Обуглероженный остаток прокаливают в электрической печи при  $600^\circ\text{C}$  в атмосфере  $\text{O}_2$ . Остаток растворяют в 20 мл конц.  $\text{HCl}$  и нагревают 10 мин. Добавляют несколько капель плавиковой кислоты, 2—3 капли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и упаривают до появления белого дыма. Переносят с водой в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки. Из 10 мл полученного раствора отделяют микроэлементы с помощью ионообменной смолы и элюируют ванадий 25 мл 0,5%-ного раствора перекиси водорода. Элюат упаривают с 10 мг нитрата натрия, остаток растворяют в воде и определяют ванадий, как описано выше.

Автор провел несколько контрольных анализов нефтетоплива, к которому добавлял известное количество нафтената ванадия в виде раствора в петролейном эфире. В топливе, содержащем 0,42, 1,25, 2,1, 3,9 и  $6,5 \cdot 10^{-4}\%$  V, было найдено соответственно 0,43, 1,19, 2,0, 3,7 и  $6,2 \cdot 10^{-4}\%$  металла.

### **ж) Галлий**

Цветная реакция галлия с ксиленоловым оранжевым была вначале использована для качественного обнаружения этого металла [32]; реакцию проводили в присутствии фторида и триэтанолamina для маскирования других элементов. Ахмедли и Глущенко [33] считают, что эта реакция — наиболее чувствительная на галлий; с ее помощью можно определить 0,2—1,6 мкг Ga/мл.

Отомо [34] изучил эту реакцию спектрофотометрическим методом. При  $\text{pH } 1,2\text{—}1,7$  образуется 1 : 1-комплекс с максимумом поглощения при 530 нм, а при  $\text{pH } 4,5\text{—}5,5$  — 1 : 2-комплекс с максимумом поглощения при 502 нм. Кажущийся молярный коэффициент поглощения, по данным этого исследователя, равен соответственно 22 900 и 16 000. Оба эти комплекса можно

использовать для определения галлия в концентрации до 60 мкг/25 мл. 1:1-Комплекс намного устойчивее; его окраска не изменяется в течение 6 ч при рН 1,5. Второй комплекс не изменяет своей окраски в значительной степени в течение 1,5 ч при рН 5,5. Небольшие количества фторида эффективны для маскирования алюминия, циркония и тория. Киш и Головей [35] опубликовали несколько другие данные. Они доказали, что при рН ~2 образуется 1:1-комплекс, но считают, что при рН 4—5 образуется 3:2-комплекс с максимумом поглощения при 555 нм, в то время как комплекс состава 1:1, по их данным, имеет максимум поглощения при 545 нм. Они определили, что молярные коэффициенты погашения равны соответственно 32900 и 43500. В интервале рН 1,5—2,5 можно определить от 5 до 140 мкг галлия в 25 мл. Сообщается, что небольшие количества Zn, Cd, Al, Mn, Pb, Fe, Cu, Co и Ni не мешают определению.

Дойчева и сотр. [36] тщательно исследовали эту реакцию галлия. Исключительное внимание было уделено реакции галлия при рН 2. Исходя из отношения концентраций Ga и XO, авторы пришли к выводу о существовании комплексов состава 1:1 и 1:2 при анализе кривых поглощения в области 556 и 443 нм. Первый комплекс образуется при избытке галлия, а второй — при избытке металлиндикатора. В принципе рекомендована следующая методика колориметрического определения галлия.

Раствор, содержащий галлий, нагревают при рН 2 до 70—80 °С в течение 20 мин с 10-кратным избытком индикатора и измеряют поглощение при 540 нм (изобестическая точка). Более подробно методика не описана.

### з) Индий

Комплекс индия с ксиленоловым оранжевым в ацетатном буферном растворе с рН 3,0—3,6 характеризуется изобестической точкой при 530 нм. Калибровочную кривую можно построить для растворов, содержащих вплоть до 80 мкг In в 25 мл раствора. Кадмий и хром не мешают, если их содержание меньше 1 мг; не мешает также уран при содержании до 5 мг. Небольшие количества редкоземельных металлов можно маскировать фторидом, а никель, кобальт и медь (до 1 мг) — о-фенантролином.

### и) Алюминий

Алюминий тоже дает очень чувствительную цветную реакцию с ксиленоловым оранжевым в слабокислой среде. Образующийся комплекс (или комплексы в зависимости от отношения концентраций Al:XO) не вступают в реакции замещения: на-

пример, они лишь медленно реагируют с ЭДТА. Это явление известно в комплексонометрии как «блокирование индикатора»; оно обычно делает невозможным прямое титрование данного металла. Будешинский [38] применил эту цветную реакцию для колориметрического определения содержания Al в металлическом уране (методика приведена ниже). Согласно Отомо [39], Al реагирует с ксиленоловым оранжевым в среде ацетатного буферного раствора с образованием двух красных комплексов, находящихся в равновесии друг с другом. Автор сообщает, что алюминий лучше всего определять следующим образом.

**Методика.** К раствору нитрата алюминия добавляют 10 мл буферного раствора с pH 3,4 и 2 мл 0,001 М раствора ксиленолового оранжевого. Смесь нагревают несколько минут на кипящей водяной бане, затем охлаждают, разбавляют до 25 мл и оставляют стоять приблизительно 15 мин при 25 °С. Поглощение измеряют при 536 нм (изобестическая точка) относительно холостой пробы. Закон Бера справедлив при содержании алюминия от 5 до 25 мкг в 25 мл. Авторы находят, что этот метод дает удовлетворительные результаты в отсутствие Bi, Fe, Ni, Ti, Th, V(IV), Y и Zr. Определению мешают сульфаты, фосфаты, тартраты, цитраты, фториды, НТА и ЭДТА.

Тихонов [40] считает, что колориметрия Al вышеуказанным способом недостаточно избирательна. Он использует «прочность» комплекса Al—ХО, маскируя некоторые другие элементы с помощью ЭДТА, вносимой после того, как разовьется окраска. По мнению Тихонова, для образования комплекса оптимальный pH в интервале от 3,0 до 3,5. ЭДТА несколько понижает интенсивность окрашивания, но оно стабилизируется в течение 30 мин. Разумеется, этот метод нельзя применять в присутствии элементов, которые либо блокируют индикатор (Cr, Zr, Hf, Ti), либо образуют очень слабые комплексы с ЭДТА(Be). Автор применил описанный колориметрический метод для определения Al в титановых рудах после экстракции Ti, Cr и V в виде комплексов с купфером (см. ниже).

### **Практическое применение**

Колориметрия использовалась для определения Al в трех случаях.

#### **1) Определение алюминия в металлическом уране по Будешинскому [38]**

**Методика.** Растворяют 120—130 мг урана в 2,0 мл 65%-ной  $\text{HNO}_3$  и удаляют избыток кислоты упариванием в вакууме. Получающийся нитрат уранила смывают с помощью 10 мл воды в колбу емкостью 25 мл, добавляют точно 10 мл 0,0002 М кси-

ленолового оранжевого и разбавляют до метки водой. Через 1 ч измеряют поглощение в 2-сантиметровой кювете при 555 нм относительно аналогично обработанной пробы чистого урана или урана с известным содержанием Al. Таким способом можно определить 5—80 мкг алюминия с ошибкой  $\pm 2\%$ .

*Замечание.* Аналогичный метод был использован автором для определения молибдена в металлическом уране. Поглощение измеряли при 490 нм. Метод менее чувствителен, так как в такой же навеске урана можно определить 0,1—1,2 мг молибдена. Его преимущество, вероятно, состоит в том, что мешающие элементы, например Fe, Th, Zr, Bi, Sc, Y, In, Ti, а также редкоземельные элементы можно маскировать фторидом аммония. Автор монографии полагает, что информация о маскировании Bi является ошибочной, так как, по его данным, с ксиленоловым оранжевым в присутствии фторидов можно определить даже следовые количества Bi.

## 2) Определение алюминия в титановых рудах по Тихонову [40]

*Методика.* Растворяют 1 г пробы в 30 мл HCl (1 : 1), фильтруют и промывают осадок на фильтре горячей водой. Прокаливают и сплавляют с 3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 1,5 г буры, растворяют в HCl (1 : 1) и доливают до метки в мерной колбе емкостью 250 мл. К аликвотной части объемом 5—10 мл добавляют 5—7 мл 6%-ного раствора купферона и 15 мл хлороформа. Многократно экстрагируют точно таким же образом до полного обесцвечивания органической фазы. Переносят водную фазу в мерную колбу емкостью 250 мл и доливают до метки водой. К порции пробы (5—15 мл) в мерной колбе емкостью 100 мл добавляют NaOH до pH 3,0, затем 1 мл 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, 2 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и 5 мл гликолевого буферного раствора с pH 3,0 (179 мл 1 н. HCl + 821 мл 1 н. гликоколя). Приготовленный таким образом раствор нагревают 3 мин на кипящей водяной бане, добавляют 3 мл 0,025 М ЭДТА и доливают до метки. Через 30 мин измеряют поглощение. Калибруют с раствором чистого алюминия.

## 3) Определение алюминия в почвенных вытяжках по Притчарду [41]

*Принцип метода.* Почву экстрагируют реагентом Тамма и определяют Al колориметрически при pH 3,8. Двух- и трехвалентное железо маскируют ЭДТА. Стандартный калибровочный график позволяет определять 0—60 мкг алюминия.

*Реагенты.* Растворяют 24,9 г кристаллогидрата оксалата аммония и 12,6 г кристаллогидрата щавелевой кислоты в воде и разбавляют до 1 л (так называемый реагент Тамма).

Буферный раствор с рН 3,8. Растворяют 136 г кристаллогидрата ацетата натрия в воде, доводят рН до 3,8 с помощью  $\text{HCl}$  и разбавляют до 1 л.

Ксиленоловый оранжевый. 0,15%-ный раствор индикатора в воде.

*Методика.* В течение ночи встряхивают 2,00 г почвы, просеянной через 2-миллиметровое сито, со 100 мл реагента Тамма и затем центрифугируют. Отбирают аликвотную часть объемом 25 мл и разрушают органические вещества 40 объемами перекиси водорода. Добавляют 10 мл 9 н. серной кислоты и упаривают до дымления. Раствор охлаждают, разбавляют, доводят рН приблизительно до 2 и разбавляют до 100 мл.

Аликвотную часть почвенной вытяжки, содержащей 0—60 мкг алюминия, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 25 мл буферного раствора с рН 3,8 и 10 мл 0,15%-ного раствора ксиленолового оранжевого в воде. Колбу помещают в водяную баню с температурой 40°C на 1,5 ч. По охлаждении к раствору добавляют 5 мл 0,05 М ЭДТА, разбавляют до 100 мл и оставляют стоять при комнатной температуре 1 ч. Оптическую плотность измеряют при 550 нм.

*Замечание.* Наблюдения автора монографии полностью совпадают с результатами, опубликованными Тихоновым [40] и, вероятно, в то время неизвестными автору. Но Притчард более подробно исследовал влияние железа на образование комплекса алюминия с ксиленоловым оранжевым. Железо в любых количествах значительно снижает скорость образования этого комплекса, так что необходимо нагревать раствор 1,5 ч при 40°C. При более высоких температурах развивается более интенсивная окраска, но комплекс  $\text{Al—ХО}$  менее устойчив даже в отсутствие ЭДТА. Реакция мешающего комплекса  $\text{Fe—ХО}$  с ЭДТА протекает очень быстро; 1 мг Fe полностью обесцвечивается за 1 ч, а реакция комплекса  $\text{Al—ХО}$  с ЭДТА очень медленная и дает воспроизводимые результаты. Применение аскорбиновой кислоты как восстановителя для устранения влияния железа при опытах в различных условиях, равно как и связывание железа комплексом  $\text{Hg—ЭДТА}$ , не привело к успеху.

Автор проверил предложенный метод определения алюминия в ходе анализа иллювиально-железисто-гумусовых подзолов. Одновременно аликвотную часть вытяжки используют для колориметрического определения железа с тиогликолевой кислотой.

### к) Железо и хром

Трехвалентное железо образует красновато-фиолетовый комплекс с ксиленоловым оранжевым в очень узком интервале кислотности (Ченг [42]). Оптимальной средой является 0,04—

0,06 н. хлорная или соляная кислота. При более высокой кислотности окраска быстро исчезает. Реакция весьма чувствительна и даже чувствительнее реакций с *о*-фенантролином и бато-фенантролинами. При указанной кислотности образуется комплекс состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 550 нм. Определению не мешает большое число элементов, а некоторые можно замаскировать: например, следы висмута — хлоридами, следы молибдена — перекисью водорода. Значительные помехи оказывают двух- и четырехвалентное олово, а также цирконий и гафний. Реакция, несмотря на ее чувствительность, на практике пока не применяется.

Трехвалентный хром также постепенно образует два окрашенных комплекса с максимумами поглощения при 527 и 510 нм [64]. Эта реакция тоже очень чувствительна; с ее помощью можно определить уже 0,002 мкг Сг/мл. Для комплекса состава 1 : 1 оптимален рН 1,9—2,2; в этом интервале можно определить до 30 мкг Сг в 25 мл при длине волны 527 нм. Определение нельзя проводить в присутствии НТА или ЭДТА.

Кажущаяся константа образования указанного 1 : 1-комплекса при рН 1,7 равна  $3,7 \cdot 10^3$ .

## л) Висмут

Колориметрическое определение висмута с ксиленоловым оранжевым описали почти одновременно Ченг [43] и Ониши и Ишиватары [44]. Ченг сообщает, что образуется комплекс состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 540—545 нм. Реакция протекает только в очень узком интервале рН в 0,08—0,15 н. растворах; в этом случае окраска наиболее интенсивна. Подходящей средой является хлорная кислота. Соляная кислота маскирует висмут; винная и лимонная кислоты оказывают лишь слабое влияние на реакцию, поэтому ими можно маскировать Zr, Hf, Sn и Sb. Комплекс висмута устойчив по меньшей мере в течение 1 недели. Ченг поступал по следующей методике.

**Методика.** В мерную колбу емкостью 25 мл вносят пипеткой порцию раствора, содержащую 20—100 мкг Вi (в 1 н.  $H_2SO_4$ ), добавляют 4 мл 0,05%-ного раствора ксиленолового оранжевого в 0,1 н.  $H_2SO_4$  и доводят до метки 0,1 н.  $H_2SO_4$ . Поглощение измеряют при 545 нм. Ченг установил, что молярный коэффициент погашения равен 24 000, в то время как Ониши [44], разработавший аналогичную методику определения, дает величину 16 000. Ониши использовал 0,1 н.  $HNO_3$  и определял 10—80 мкг Вi с ошибкой  $\pm 10\%$ . Небольшие количества циркония и тория маскировали фторидом, а трехвалентное железо восстанавливали аскорбиновой кислотой.



Ряд катионов, например Cu, In, Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W и Fe, сильно мешает определению висмута. Ониши и Ишиватари [45] рекомендовали предварительно отделять Bi экстракцией дитизоната хлороформом из среды, содержащей цитрат и KCN. Эти авторы главным образом изучали результаты экстракции Bi из указанной среды. Средний процент извлечения Bi при pH 9,4—10,2 был 94. Метод требует очень больших затрат времени. После экстракции хлороформом Bi переводят в водную фазу двукратной экстракцией хлороформной фазы 0,5 н. раствором  $\text{HNO}_3$ . Затем водную фазу упаривают на водяной бане, остаток растворяют в 2 мл 1,2 н.  $\text{HNO}_3$ , регулируют pH и колориметрируют висмут при 530 нм. Исследователи применили свой метод для определения висмута ( $40\text{—}150 \cdot 10^{-4}\%$ ) в металлическом алюминии, но не привели конкретных результатов. Дальнейшие подробности об их методике читатель может найти в цитируемой литературе.

### *Практическое применение*

#### *1) Определение висмута в чугунах [47]*

Навеску (0,5 г) пробы (при содержании 0,1% Bi) растворяют в 15 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 5) при нагревании и отфильтровывают осадок графита. Железо, которое присутствует в пробе, окисляют, обрабатывая фильтрат  $\text{HNO}_3$  (1 : 1), а окислы азота удаляют нагреванием. После этого разбавляют водой до 150—200 мл, добавляют 3 мл 5%-ного раствора сульфата марганца, доводят до кипения, приливают 3 мл 1 н.  $\text{KMnO}_4$  и нагревают 3—5 мин. Помещают в теплое место на 5—10 мин, затем количественно отделяют осадок  $\text{MnO}_2 + \text{Bi}$ . Осадок промывают 6—8 раз горячей водой и растворяют в 20 мл 1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей несколько капель 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Охлажденный раствор переносят в колбу емкостью 100 мл. Приливают 2 мл 5%-ной аскорбиновой кислоты и 10 мл 0,05%-ного раствора ксиленолового оранжевого в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и разбавляют до метки водой; раствор должен иметь pH приблизительно 1,4. Через 15 мин измеряют поглощение (кювета с  $l=2$  см, зеленый светофильтр) относительно холостой пробы, приготовленной из чугуна или стали аналогичного состава, но не содержащей висмута. Коэффициент вариации (серия из трех определений) 4,5%, ошибка  $\pm 2\%$ . На один анализ затрачивается около 3,5 ч.

#### *2) Определение висмута в сплавах меди [47а]*

Растворяют пробу (0,5—2,0 г) меди, латуни или бронзы в 5—10 мл азотной кислоты (1 : 1) и кипятят для удаления окислов азота. Разбавляют раствор до 50 мл, обрабатывают

5 мл 2%-ного  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и приливают раствор аммиака для осаждения алюминия. При этом соосаждается висмут. Осадок промывают раствором аммиака (1:20) и растворяют в 2—5 мл азотной кислоты (1:4). Водным раствором аммиака устанавливают рН 2,0—3,0 и вносят несколько кристаллов аскорбиновой кислоты и 0,3 мл 1%-ного раствора  $\text{NaF}$  для маскирования железа и олова. Добавляют 0,2 мл 0,08%-ного раствора ксиленолового оранжевого, разбавляют до 25 мл 0,1 н. азотной кислотой и измеряют поглощение. Содержание висмута находят по калибровочной кривой.

Реагент. Раствор ксиленолового оранжевого, 0,08%-ный, в 0,01 н.  $\text{HNO}_3$ , стабилизированный  $\text{HgI}_2$ .

### 3) Определение висмута в металлическом свинце [47а]

Пробу (1—4 г) растворяют в азотной кислоте (1:2), кипятят для удаления окислов азота, устанавливают рН раствора 2,0—3,0 и продолжают определение, как описано в пункте (2).

## м) Таллий

По данным Отомо [48], трехвалентный таллий тоже образует с ксиленоловым оранжевым комплекс состава 1:1; это можно использовать как для обнаружения, так и для колориметрического определения таллия. Для изучения главных условий автор применял следующую методику.

**Методика.** Раствор, содержащий 20—150 мкг таллия, обрабатывают 3—8 мл 2 М уксусной кислоты, добавляют 3—5 мл 0,001 М ксиленолового оранжевого и доливают до метки (25 мл) водой. Поглощение измеряют при 520 нм через 15 мин. Окраска появляется немедленно, но со временем ослабевает. Мешают катионы  $\text{Bi}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ . Торий и цирконий можно маскировать фторидом. Из анионов в основном мешают хлориды, бромиды, иодиды; фторид- и сульфат-ионы мешают в больших концентрациях.

## н) Цинк

Реакция цинка с ксиленоловым оранжевым была изучена Штудларом и Яноушеком [49]. При оптимальном рН 5,8—6,2 образуется комплекс состава 1:1. Его максимум поглощения приходится на 570 нм. Для определения константы устойчивости авторы использовали метод кривых Жоба и установили, что в буферных растворах с рН 6 (0,2 М по ацетату натрия и 0,2 М по уксусной кислоте) она равна  $1,4 \cdot 10^6$ . Рабочую пропись легко составить на основе их указаний по получению калибровочного графика.

Раствор, содержащий 0—100 мкг цинка, переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 50 мл, содержащую 10 мл ацетатного буферного раствора с рН 6, и добавляют 3 мл 0,001 М раствора индикатора. Доливают до метки и измеряют поглощение при 570 нм.

### *Практическое применение*

#### *Определение цинка в бронзах [49]*

Как и ожидалось, целый ряд металлов даже в следовых количествах (например, Al, Pb, Cu) мешает определению. Их следует отделять электролизом (Pb, Cu), другие элементы — на ионообменниках.

*Методика.* Пробу растворяют в азотной кислоте, упаривают до небольшого объема, раствор фильтруют в мерную колбу и доливают до метки водой. В надлежащей аликвотной части полученного раствора медь и свинец отделяют электролизом, а раствор вновь переносят в мерную колбу. Аликвотную часть, содержащую 20—40 мг пробы, упаривают досуха, остаток растворяют в 5 мл 2 н. соляной кислоты и разделяют на ионообменной колонке в Cl-форме (5 мл сильноосновного ионита, размер гранул 0,1—0,2 мм, скорость элюирования 1 мл/мин). Промывают колонку 50 мл 2 н. HCl. и элюируют цинк 25 мл 0,1 н. HCl. Элюат упаривают досуха. Остаток растворяют в воде и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Поглощение измеряют относительно раствора холостой пробы, обработанной, как описано выше.

Авторы применили описанный выше метод для определения очень маленьких количеств Zn в бронзе. Стандартное отклонение при содержании цинка 0,05% в 8 определениях было  $\pm 0,009\%$ , а при содержании 0,16% составляло  $\pm 0,015\%$ .

### **о) Свинец**

Этот металл в интервале рН 2,5—4,5 образует с ксиленоловым оранжевым комплекс состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 580 нм [50]. Штудлар [49] указывает длину волны 530 нм. Марченко [50] измерял поглощение при рН 4,5 и длине волны 584 нм в 5-сантиметровой кювете. Он указывает, что чувствительность реакции 5 мкг/25 мл. Небольшие количества других металлов, например Al, Bi, Cu, Zn, Hg, Sn, Be, Fe, Co и Ni, можно маскировать, внося фторид аммония вместе с аскорбиновой кислотой и ферроцианидом (?) калия. Практических примеров использования этой реакции не приведено.

### п) Другие двухвалентные металлы

Отомо [51] проводил спектрофотометрическое исследование других цветных реакций ксиленолового оранжевого с двухвалентными катионами. Поскольку условия образования комплекса практически одинаковы, нельзя ожидать, чтобы они обладали какими-либо преимуществами в сравнении с комплексами хорошо изученных реагентов на отдельные металлы. Поэтому приведены только основные данные, полученные Отомо:

Металл	Интервал концентраций, в котором соблюдается закон Ламберта — Бера (объем раствора 25 мл), мкг	Оптимальный pH	Объем 0,001 М раствора ксиленолового оранжевого, мл
Cu	13—85	5,4—5,8	2,5—5,0
Co	3—35	5,7—5,9	2,0—4,0
Ni	3—40	6,1—6,3	1,0—3,5
Mn	3—70	6,6—6,8	2,5—4,5
Fe <sup>II</sup>	5—45	5,5—6,0	4,0—5,0

Максимум поглощения комплексов находится при 580 нм, а комплексов Fe(II) — при 500 нм.

Отомо [52] исследовал также комплексы бериллия с ксиленоловым оранжевым и установил, что при pH ниже 5 образуется комплекс состава 1 : 1, а при pH выше 5 — смесь комплексов 1 : 1 и 1 : 2. Для аналитического определения оптимальным является интервал pH 5,6—6,2 (буферная система гексаметилентетрамин — хлорная кислота). Максимум поглощения находится при 495 нм. Окраска не изменяется по крайней мере в течение 24 ч; можно определять 0—6 мкг Be. Метод в некоторых условиях применим на практике, потому что ряд мешающих элементов удастся замаскировать, добавляя ЭДТА.

Очень устойчивые комплексы с ксиленоловым оранжевым образует палладий. Эти комплексы образуются в 1,1—1,7 н. растворах хлорной кислоты, т. е. в такой среде, в которой некоторые другие катионы не будут мешать. 2 : 1-Комплекс Pd—ХО имеет ярко-красный цвет (максимум поглощения при 518 нм). Отомо [52a] сообщает, что колориметрическое определение Pd возможно в области концентраций 0,2—0,4 мг/л; константа образования  $2 \cdot 10^{10}$ .

### р) Скандий, иттрий и другие редкоземельные металлы

Реакция редкоземельных элементов с ксиленоловым оранжевым обладает высокой чувствительностью, что облегчает их точное и простое комплексонометрическое определение. Изучен

подробно также спектрофотометрический метод определения. Тоносаки и Отомо [53] исследовали комплексы, образуемые церием (III), лантаном, неодимом, иттрием. Максимум поглощения при 575—578 нм обусловлен комплексами состава 1:1. При оптимальном pH 6,0—6,5 можно определить 20—100 мкг. Будешинский и Бездекова [54] изучали в основном комплексы самария, гадолиния, диспрозия и иттербия. Тщательный анализ кривых Жоба по модифицированному методу Геллера—Шварценбаха [55] позволил доказать существование для всех указанных элементов двухъядерных комплексов  $\text{Me}_2(\text{ХО})_2$  с максимумом поглощения при 570 нм. Молярный коэффициент погашения для всех них имеет порядок  $10^4$ . Для определения малейших следов редкоземельных металлов авторы рекомендуют следующую методику.

**Методика.** Редкоземельные металлы, содержащиеся в растворе в количестве 1—3 мкг, превращают в нитраты упариванием с 1 мл конц.  $\text{HNO}_3$  в вакууме. К остатку добавляют точно 4 мл 0,00002 М раствора ксиленолового оранжевого и точно 6 мл гексаминного буферного раствора с pH 5,8 (90 мг гексаметилентетрамина и 0,87 мл 0,1 н.  $\text{HNO}_3$  разбавляют до 100 мл водой), перемешивают и измеряют поглощение при 570 нм в 2-сантиметровой кювете относительно раствора холостой пробы. Окраска устойчива в закрытом пробкой сосуде в течение суток; однако она значительно изменяется при контакте с воздухом в течение 1 ч.

Аналогичные аналитические результаты получил Прайснар [56, 57]. Он рекомендует следующий метод колориметрического определения празеодима, неодима, самария и гольмия.

**Методика.** К раствору при pH 5,5 (ацетатный буферный раствор) добавляют 1,5 мл 0,05%-ного раствора ксиленолового оранжевого и доливают до 25 мл водой. Поглощение измеряют при 560 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается для концентраций 0,5—4,0 мкг/мл.

Сердюк и Смирная [58] изучали комплексы церия, лантана и иттрия. Наибольшая разница в поглощении наблюдалась у комплексов состава 1:1 при pH 6. Молярный коэффициент погашения  $33\,000 \pm 600$  для церия,  $36\,000 \pm 600$  для лантана и  $43\,000 \pm 600$  для иттрия, в то время как для ксиленолового оранжевого он равнялся  $6000 \pm 300$ . Все комплексы имели максимум поглощения при 570 нм. Реакция рекомендована для колориметрического анализа земель, содержащих церий. Закон Ламберта—Бера соблюдается вплоть до концентрации 20 мкМ.

Мунши и Дей [65] подробно изучили все методы определения редкоземельных элементов. Они определили также все данные, необходимые для колориметрического анализа. Эти данные приведены в табл. 21.

Таблица 21

## Определение редкоземельных элементов

Элемент <sup>а</sup>	Длина волны максимума, нм	Область наблюдения закона Бера, мкг <sup>б</sup>	Область эффективного определения, мкг <sup>б</sup>	Оптимальный интервал pH	Чувствительность <sup>в</sup>	Молярный коэффициент погашения <sup>г</sup>
Y	580	3,0—89	7,5—50	4,7—5,5	0,015	22 500
La	580	4,2—132	10,0—75	4,8—5,3	0,022	20 500
Ce	585	5,5—140	12,5—75	4,8—5,3	0,023	21 000
Pr	585	5,7—140	12,5—75	4,8—5,3	0,028	17 500
Nd	580	3,0—145	7,5—75	4,7—5,4	0,014	35 000
Sm	585	2,5—150	7,5—100	4,8—5,3	0,007	55 000
Eu	585	3,7—152	7,5—100	4,8—5,3	0,016	34 500
Tb	580	4,5—157	10,0—100	4,8—5,4	0,026	22 500
Dy	580	4,7—162	10,0—100	4,7—5,3	0,020	29 000
Ho	580	4,0—165	10,0—100	4,7—5,5	0,016	36 500
Er	580	4,2—167	10,0—100	4,7—5,4	0,013	44 000
Tm	580	3,2—167	10,0—100	4,7—5,4	0,010	50 000
Yb	580	5,0—172	12,5—112	4,7—5,4	0,021	24 000

<sup>а</sup> Только для трехзарядных катионов<sup>б</sup> При окончательном объеме раствора 25 мл.<sup>в</sup> В микрограммах элемента на 1 см<sup>2</sup> при оптической плотности 0,001 (по определению Сенделла).<sup>г</sup> В л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> для 1 : 1-комплекса.

**Методика.** К раствору, содержащему около 25 мкг редкоземельных элементов, добавляют 7,5 мл 0,01%-ного раствора ксиленолового оранжевого, устанавливают pH 5 и доливают до 25 мл водой. Через 30 мин измеряют поглощение при 580—585 нм.

Аналогичным образом строят калибровочный график по известным количествам редкоземельных элементов.

Цветная реакция скандия с ксиленоловым оранжевым была изучена Конковой [59]. Оптимальным является pH 2,6 (ацетатный буферный раствор); образуется комплекс состава 1 : 1 с молярным коэффициентом погашения 29 410.

**Методика.** К раствору, содержащему 4—90 мкг скандия, добавляют, предварительно установив pH, 3,5 мл 0,03%-ного раствора ксиленолового оранжевого и измеряют поглощение при 556 нм через 10 мин после внесения реагента.

Когда определяют 20 мкг скандия в присутствии 10 мкг кальция, магния и лантана и (или) 0,05 мкг железа, ошибка

(при предварительном восстановлении аскорбиновой кислотой) составляет в среднем 2%. Определению мешают оксалаты, фториды, фосфаты.

### с) Уран

Четырехвалентный уран образует с ксиленоловым оранжевым очень устойчивый комплекс с интенсивной окраской. Этот комплекс изучал Будешинский [60]. Комплекс имеет состав 2 : 2 и максимум поглощения при 530 нм. Оптимум pH приходится на интервал 1,2—1,6. Авторы установили, что его кажущаяся константа устойчивости равна  $1,4 \cdot 10^{69}$ . Колориметрическое определение четырехвалентного урана можно провести, даже когда  $U^{VI}$  присутствует в соотношении ( $U^{VI}/U^{IV}$ ) вплоть до 2500 : 1.

**Методика.** К раствору (5 мл), содержащему 2—80 мкг  $U^{4+}$ , добавляют точно 2 мл 0,005 М ксиленолового оранжевого, устанавливают pH 1,2—1,6 и доводят объем до 10 мл. Поглощение измеряют через 5 мин в 1-сантиметровой кварцевой кювете при 570 нм. Раствор сравнения (без урана) необходимо готовить точно таким же образом.

Этого вопроса коснулся также Отомо [61], причем он получил результаты, которые в значительной степени отличаются от описанных выше. Отомо сообщает, что в оптимальном интервале pH  $3,6 \pm 0,1$  образуется комплекс состава 1 : 2 с максимумом поглощения при 568 нм. Среди испытанных 26 катионов мешают Al, Bi,  $Cr^{III}$ , Cu, Fe, Pd, Th, Ti, Zr и  $V^{IV}$ . Нежелательно также присутствие ряда анионов, например фосфатов, фторидов, тартратов, цитратов, оксалатов, а также ЭДТА и НТА.

### г) Плутоний

Все трансурановые элементы в четырехвалентном состоянии реагируют с ксиленоловым оранжевым, подобно урану. В опубликованной литературе имеется только одна работа Милюковой и Немодрука [62] по колориметрическому определению четырехвалентного плутония в присутствии шестивалентного.

**Методика.** К раствору, содержащему 1—12 мкг Pu(IV), добавляют 0,14 мл 0,001 М раствора ксиленолового оранжевого и доводят до конечного объема (3 мл) азотной кислотой так, чтобы ее концентрация была 0,1 н. Поглощение измеряют в 1-сантиметровой кювете при 560 нм, используя в качестве холостой пробы 0,1 н.  $HNO_3$ . Концентрацию Pu находят по калибровочному графику. Суммарное содержание плутония,  $Pu(IV) + Pu(VI)$ , определяют, восстанавливая аликвотную порцию раствора путем упаривания с 0,25—0,30 мл 30%-ной  $H_2O_2$ . Остаток растворяют в  $HNO_3$  и вновь упаривают. Наконец, его растворяют в 0,1 н.  $HNO_3$  и колориметрируют, как описано выше.

## у) Фториды

На стр. 215 в разделе, посвященном торию, уже упоминалось о косвенном колориметрическом определении фторидов. Тот же принцип, основанный на реакции фторидов с различными окрашенными комплексами ксиленолового оранжевого, был использован также другими исследователями. Уменьшение поглощения по сравнению с исходной величиной происходит во всех случаях. Лианг [66] использовал комплекс ксиленолового оранжевого со скандием, Шимицу [67] — с алюминием, а Валах [68] — с цирконием. Для сравнения приведены все три метода.

*Методика Лианга [66].* Смешивают 10 мл пробы, содержащей до 50 мкг фторида, с 0,5 мл «скандиевого реагента», добавляют 2 мл буферного раствора (рН 2,5—3,5) и измеряют поглощение при 560 нм в 1-сантиметровой кювете. Скандиевый реагент состоит из 100 мл 0,1%-ного раствора  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  в 5%-ной  $\text{HNO}_3$  и 25 мл 0,001 М ксиленолового оранжевого.

Буферный раствор представляет собой смесь 1 М уксусной кислоты с 1 М аммиаком (1 : 1).

*Методика Шимицу [67].* К раствору пробы добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (рН 3,4), 3,5 мл 0,0002 М раствора алюминия и 1,5 мл 0,0001 М ксиленолового оранжевого. Смесь нагревают на водяной бане 3 мин, затем охлаждают до 25°С водой, дают постоять 140 мин и после этого измеряют экстинкцию относительно воды при 551 нм. По этой методике можно определить 0,2—1,0 · 10<sup>-4</sup>% фтора.

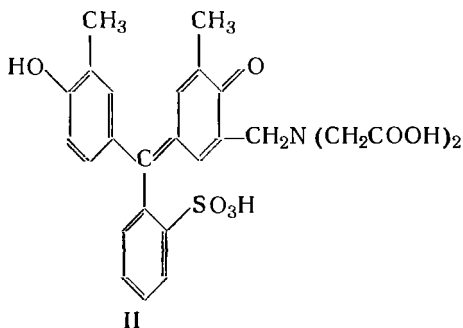
*Определение фтора в пресной воде [68].* Если ожидается, что проба воды содержит приблизительно 1 · 10<sup>-4</sup>% F, в мерную колбу емкостью 50 мл отбирают пипеткой 10 мл пробы, добавляют 10 мл раствора хлорида циркония и нагревают 20 мин при 60°С. Дают охладиться за 40 мин, затем добавляют 2 мл 0,2%-ного раствора ксиленолового оранжевого и доливают до метки водой. Поглощение измеряют через 1 ч при 540 нм относительно пробы, приготовленной по такой же методике, но содержащей 20 мкг фтора в 50 мл. Результат находят по соответствующему калибровочному графику.

*Реагенты.* Растворяют 30,0 мг  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  приблизительно в 40 мл дистиллированной воды, после чего смешивают с охлажденной смесью 500 мл конц.  $\text{HCl}$  и 400 мл воды. Объем раствора доводят до 1000 мл. Поскольку в растворах циркония могут протекать реакции полимеризации, рекомендуется хранить запасной раствор при температуре ниже 20°С.

*Общие замечания.* Ксиленоловый оранжевый был впервые предложен в качестве металлохромного индикатора для комплексонометрического титрования [1, 2, 69, 70]. Позже была доказана возможность его использования для систематического



определения катионов [71]. Уже со времени синтеза этого реагента [1, 2] из результатов хроматографических исследований было известно, что он, вероятно, не является чистым веществом и что он может разлагаться. Автор монографии установил, что при очень длительном стоянии растворы ксиленолового оранжевого теряют свои металлохромные свойства, если не считать способности реагировать с медью. На этом основании был сделан вывод, что происходит частичное декарбоксилирование, которое можно вызвать искусственно путем частичного окисления твердой двуокисью свинца [72]. Олсен и Марджрум [73] обнаружили, что поступающий в продажу препарат ксиленолового оранжевого содержит три компонента: ксиленоловый оранжевый, вещество неизвестного состава и так называемый семиксиленоловый оранжевый (II) SXO, имеющий строение:



Дробной кристаллизацией ксиленолового оранжевого (фирма «Хемапол», г. Прага) из 30%-ного раствора ацетата натрия и раствора спирта получают чистый SXO в твердом состоянии (после осаждения бутанолом). Расчетами по кривой нейтрализации тринатриевой соли был найден молекулярный вес, равный 594; эта цифра хорошо согласуется с теоретической величиной (598). Авторы также подробно исследовали образование комплексов SXO с Zr и установили, что в зависимости от кислотности образуются комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1. При 20-кратном избытке индикатора относительно Zr образуется еще один комплекс с двумя или, возможно, большим числом молекул SXO. Эти же исследователи считают, что SXO гораздо более чувствительный реагент, чем XO. Молярный коэффициент погашения комплекса циркония с семиксиленоловым оранжевым в присутствии большого избытка последнего равен 59 000. Ченг [4, 5] сообщает цифру 33 840, а Бабко и Василенко [74] — 52 000 для комплекса циркония с ксиленоловым оранжевым. Это расхождение может быть объяснено различной степенью чистоты реагента, использованного при исследовании.

Тщательное исследование чистоты ксиленолового оранжевого было проведено Мураками, Иошино и Харасавой [75]. Они повторили синтез ксиленолового оранжевого, а также разработали метод выделения семиксиленолового оранжевого. Перекристаллизацией из полярных растворителей, например спирта, кетона или эфиров, их разделить нельзя. Осаждение из растворов ацетата натрия спиртом приводит к частичному разложению ХО, в результате чего получается вещество, не имеющее свойств металлохромного индикатора. Разделение на колонке с целлюлозой (вымывание бутанолом, насыщенным 10%-ной уксусной кислотой) дает в отдельных порциях элюата сначала белое вещество, которое не было идентифицировано, затем креоловый красный, ионы натрия, SXO, ХО и иминодиуксусную кислоту. Сообщается, что последние фракции особенно трудно-разделимы. Авторы использовали спектры поглощения чистых веществ и их молекулярные веса для расчета состава поступающих в продажу препаратов. Их методом установлено, что японский препарат ксиленолового оранжевого (дотит ХО фирмы «Дойиндо», Япония) содержит 36,3% ХО и 17,2% SXO в форме тринатриевых солей. Оба вещества могут содержать также 30—50% иминодиуксусной кислоты.

Эти факты имеют большое значение. Они объясняют, почему при исследовании отдельных комплексов ксиленолового оранжевого сталкиваются с отсутствием закономерности в отношении состава, молярного коэффициента погашения, положения максимумов поглощения, устойчивости комплексов и т. д. Другими словами, колориметрические методики, разработанные различными исследователями, могут и не иметь теоретической ценности, потому что при исследованиях, возможно, применялись разные вещества неизвестного и неодинакового состава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Körbl J., Přibil R., Emr A., Chem. listy, **50**, 1440 (1956).
2. Emr A., Körbl J., Přibil R., пат. СССР 89388.
3. Řenak B., Körbl J., Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 797 (1960).
4. Cheng K. L., Talanta, **2**, 61 (1959).
5. Cheng K. L., Talanta, **2**, 266 (1959).
6. Cheng K. L., Anal. Chim. Acta, **28**, 41 (1963).
7. Бабко А. К., Штокало М. И., Укр. хим. журн., **27**, 5, 566 (1961).
8. Buděšinský B., Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 1858 (1963).
9. Champion P. M., Crowther P., Kemp D. M., Anal. Chim. Acta, **36**, 413 (1966).
10. Cheng K. L., Talanta, **2**, 184 (1959).
11. Sakaki T., Nippon Kinzoku Gakkaishi, **29**, 151 (1965).
12. Ishiwatari N., Japan Analyst, **11**, 1283 (1962), Anal. Abs., **11**, № 1697 (1964).
13. Cheng K. L., Anal. Chim. Acta, **28**, 41 (1963).
14. Přibil R., Kóros E., Magyar Kém. Folyoirat, **64**, 55 (1958).

15. *Buděšinský B.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 231 (1961).
16. *Buděšinský B.*, *Jaderná Energie*, **9**, 166 (1963); *Anal. Abs.*, **11**, № 2141 (1964).
17. *Buděšinský B.*, *Z. anal. Chem.*, **188**, 266 (1962).
18. *Řezáč Z.*, *Dietz J.*, *Z. anal. Chem.*, **186**, 424 (1962).
19. *Příbil R.*, *Veselý V.*, *Talanta*, **9**, 939 (1962); **10**, 899 (1963).
20. *Příbil R.*, *Veselý V.*, *Chemist-Analyst*, **56**, 51 (1967).
21. *Cheng K. L.*, *Goydich B. L.*, *Talanta*, **9**, 987 (1962).
22. *Бабко А. К.*, *Штокало М. И.*, *ЖАХ*, **17**, 1069 (1962).
23. *Елинсон С. В.*, *Победина Л. И.*, *ЖАХ*, **18**, 734 (1963).
24. *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1577 (1963); *Anal. Abs.*, **12**, № 1676 (1965).
25. *Příbil R.*, неопубликованные данные.
26. *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1347 (1963); *Anal. Abs.*, **12**, № 612 (1965).
27. *Набиванец Б. И.*, *Кубрицкая Л. Н.*, *Укр. хим. журн.*, **29**, 1198 (1963).
28. *Janoušek J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 2972 (1962); *Anal. Abs.*, **10**, № 4252 (1963).
29. *Budevsky O.*, *Příbil R.*, *Talanta*, **11**, 1313 (1964).
30. *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 137 (1963); *Anal. Abs.*, **12**, 1262 (1964).
31. *Příbil R.*, *Kopanica M.*, *Sbornik I Celostatni konference anal. chemiků (Collection Ist All-State Working Conf. Anal. Chemists)*, pp. 74—81, Prague, 1953.
32. *Příbil R.*, *Kapanica M.*, *Mikrochim. Acta*, **1962**, 29.
33. *Akhmedli M. K.*, *Glushchenko E. L.*, *Zhur. anal. Khim.*, **19**, 556 (1964); *Anal. Abs.*, **12**, № 4458 (1965).
34. *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 624 (1965).
35. *Куш П. М.*, *Головей М. И.*, *ЖАХ*, **20**, 794 (1965).
36. *Doicheva R.*, *Popova S.*, *Mitropolitska E.*, *Talanta*, **13**, 1345 (1966).
37. *Ishiwatari N.*, *Nagai H.*, *Toita Y.*, *Japan Analyst*, **12**, 603 (1963); *Anal. Abs.*, **12**, 577 (1965).
38. *Buděšinský B.*, *Zhur. anal. Khim.*, **18**, 1071 (1963); *Anal. Abs.*, **11**, № 4854 (1964).
39. *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 809 (1963); *Anal. Abs.*, **11**, № 4194 (1964).
40. *Тухонов В. Н.*, *ЖАХ*, **20**, 941 (1965).
41. *Pritchard D. T.*, *Analyst*, **92**, 103 (1967).
42. *Cheng K. L.*, *Talanta*, **3**, 147 (1959).
43. *Cheng K. L.*, *Talanta*, **5**, 254 (1960).
44. *Onishi H.*, *Ishiwatari N.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1581 (1960); *Anal. Abs.*, **8**, № 3237 (1961).
45. *Onishi H.*, *Ishiwatari N.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **8**, 753 (1961).
46. *Набиванец Б. И.*, *Кубрицкая Л. Н.*, *Укр. хим. журн.*, **29**, 1198 (1963).
47. *Амшеева А. А.*, *Безуглый Д. В.*, *ЖАХ*, **19**, 97 (1964).
- 47а. *Данилова В. Н.*, *Марченко П. В.*, *Завод. лаб.*, **28**, 654 (1962).
48. *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1054 (1965); *Anal. Abs.*, **13**, № 5443 (1966).
49. *Študlar K.*, *Janoušek I.*, *Talanta*, **8**, 203 (1961).
50. *Марченко П. В.*, *Укр. хим. журн.*, **30**, 224 (1964).
51. *Otomo M.*, *Japan Analyst*, **14**, 45 (1965); *Anal. Abs.*, **13**, № 6068 (1966).
52. *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 730 (1965).
- 52а. *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 889 (1963).
53. *Tonosaki K.*, *Otomo M.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1683 (1962); *Anal. Abs.*, **11**, № 2636 (1964).
54. *Buděšinský B.*, *Bezděková A.*, *Z. anal. Chem.*, **196**, 172 (1963).
55. *Buděšinský B.*, *Z. anal. Chem.*, **195**, 244 (1963).

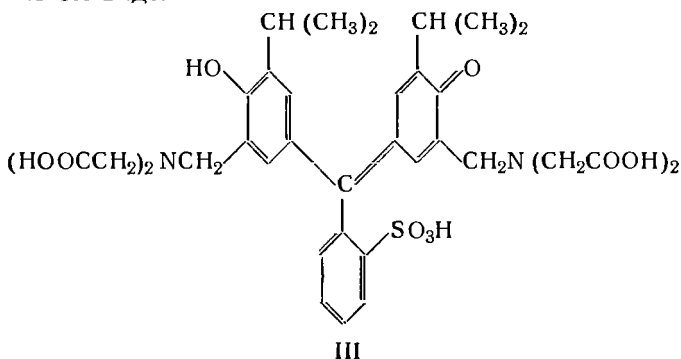
56. *Prajsnar D.*, Chem. Analityczna, **6**, 885 (1961).
57. *Prajsnar D.*, Chem. Analityczna, **8**, 71 (1963).
58. *Сердюк Л. С., Смирная В. С.*, ЖАХ, **19**, 451 (1964).
59. *Конкова О. Б.*, ЖАХ, **19**, 73 (1964).
60. *Buděšínský B.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **27**, 226 (1962).
61. *Otomo M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 140 (1963); Anal. Abs., **11**, № 1275 (1964).
62. *Милюкова М. С., Немодрук А. А.*, Радиохим., **8**, 246 (1966).
63. *Лукьянов В. Ф., Князева Е. М.*, ЖАХ, **16**, 248 (1961).
64. *Toposaki K., Otomo M., Tanaka K.*, Japan Analyst, **15**, 683 (1966).
65. *Munshi K. N., Dey A. K.*, Chemist-Analyst, **53**, 105 (1964).
66. *Shui-Chieh Hung, Hsin-Chien Teng, Shu-Chuan Liang*, Acta Chim. Sinica, **30**, 452 (1964); Anal. Abs., **13**, № 639 (1966).
67. *Shimizu M., Hiroaki Igaku*, **15**, 389 (1963); Chem. Abs., **61**, 13861a; Anal. Abs., **11**, № 1389 (1964).
68. *Lalach R.*, Talanta, **8**, 443 (1961).
69. *Körbl J., Přibil R.*, Chemist-Analyst, **45**, 102 (1956).
70. *Körbl J., Přibil R.*, Chem. Ind. (London), 1957, 233.
71. *Přibil R.*, неопубликованные данные.
72. *Přibil R.*, Talanta, **3**, 200 (1959).
73. *Olson D. C., Margerum D. W.*, Anal. Chem. **34**, 1299 (1962).
74. *Бабко А. К., Василенко В. Т.*, Укр. хим. журн., **26**, 514 (1960).
75. *Murakami M., Yoshino T., Harasawa S.*, Talanta, **14**, 1293 (1967).

## СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

76. *Champion P. M., Crowther P., Kemp D. M.*, Complex formation of zirconium and hafnium with Xylenol Orange, Anal. Chim. Acta, **36**, 413 (1966).
77. *Pao Yun Hsü*, Application of Xylenol Orange to photometric analysis, Hue Hsueh Tung Pao, 1964, 542; Chem. Abs., **62**, 9749a.
78. *Mukherji A. K.*, Simultaneous spectrophotometric determination of thorium and the rare earths with Xalenol Orange, Microchem. J., **11**, 243 (1966); Anal. Abs., **14**, № 6033 (1967).
79. *Yoshida H.*, Spectrophotometric determination of rare earth elements in thorium by Xylenol Orange, Japan Analyst, **13**, 203 (1964); Chem. Abs., **61**, 1264a; Anal. Abs., **13**, № 2270 (1966).
80. *Орловский С. Т., Куты П. П.*, Укр. хим. журн., **29**, 209 (1963).
81. *Studlar K.*, Photometric determination of cerium and lanthanum with Xylenol Orange, Coll. Czech. Chem. Comm., **29**, 1499 (1964); Chem. Abs., **61**, 6378g; Anal. Abs., **12**, № 5079 (1965).
82. *Тихонов А. А., Тимофеева Н. И.*, ЖАХ, **21**, 289 (1966).
83. *Takahashi K.*, Spectrophotometric determination of rare earths with Xylenol Orange; Japan Analyst, **13**, 343 (1964); Chem. Abs., **61**, 1263h.
84. *Кумок В. И., Серебренников В. В.*, ЖНХ, **11**, 90 (1966).
85. *Kung Mei-Ling*, Colorimetric determination of small amounts of scandium, Hua Hsueh Hsueh Pao, **29**, 223 (1963); Chem. Abs., **59**, 8121b.
86. *Ni Che-Ming, Liang Shu-Chuan*, Separation and determination of microgram amounts of scandium and thorium. 5,7-Dichloro-8-quinolinol and Xylenol Orange as reagents, Hua Hsueh Hsueh Pao, **30**, 296 (1964); Chem. Abs., **61**, 11327ig; Anal. Abs., **12**, № 5072 (1965).
87. *Miyajima T.*, Rapid determination of zinc in aluminium alloys with Xylenol Orange, Japan Analyst, **13**, 257 (1964); Chem. Abs., **61**, 33c.
88. *Otomo M.*, Spectrophotometric determination of cadmium with Xylenol Orange, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 504 (1964); Chem. Abs., **61**, 7688e; Anal. Abs., **12**, № 3769 (1965).
89. *Ермолаев Н. П., Коваленко Г. С., Крот Н. Н., Блохин В. И.*, ЖАХ, **20**, 1306 (1965).

## 2. КОЛОРИМЕТРИЯ С МЕТИЛТИМОЛОВЫМ СИНЕМ

Метилтимоловым синим (МТС) называют 3,3-бис-[N,N-ди-(карбоксиметил)аминометил] тимолсульфоталеин (III). Он был предложен в качестве металлохромного индикатора Кёрблем и Пришибилом [1]. Подобно ксиленоловому оранжевому, его можно получить конденсацией тимолсульфоталеина с формальдегидом и иминодиуксусной кислотой по реакции Манниха. МТС был синтезирован Кёрблем [2] в кристаллическом хроматографически чистом виде.



Кристаллическая натриевая соль МТС представляет собой черный порошок, хорошо растворимый в воде, но не растворимый в абсолютированном спирте. Ее водные растворы менее устойчивы, чем растворы ксиленолового оранжевого. МТС обладает свойствами кислотно-основного индикатора с тремя областями изменения окраски. Кислые растворы, имеющие желтую окраску до pH 6,5, становятся бледно-голубыми при pH 6,5—8,5 и затем серыми при pH 10,7—11,5. Растворы имеют темно-голубой цвет при pH выше 12,7. Это кажущееся аномальное поведение можно объяснить наличием водородных связей и попеременным образованием симметричных и асимметричных депротонированных форм индикатора [3]. Как и в случае ксиленолового оранжевого, растворы МТС будут красными при отрицательных значениях pH в результате присоединения дополнительного числа протонов (вероятные формы  $H_8X^{2+}$  и  $H_9X^{3+}$ ).

Кёрбл и Какач [4] изучили спектрофотометрическими и потенциометрическими методами кислотно-основные свойства метилтимолового синего и определили последние три константы диссоциации, соответствующие депротонированным формам  $H_3X^{3-}$ ,  $H_2X^{4-}$ ,  $HX^{5-}$  и  $X^{6-}$ :

$$pK_4 = 7.2; \quad pK_5 = 11.5; \quad pK_6 = 13.4$$

Авторы цитируемой статьи тщательно обосновали существование отдельных форм индикатора как результат изменений в резонансной системе красителя и, кроме того, привели соответствующие структурные формулы.

Значения первых четырех констант диссоциации, т. е. констант диссоциации  $H_6X$ ,  $H_5X^-$ ,  $H_4X^{2-}$  и  $H_3X^{3-}$ , привел в своей более поздней статье Терешин [5] без описания эксперимента ( $pK_1-pK_4$  равны 3,0, 3,3, 3,8 и 7,4 соответственно).

Комплексы метилтимолового синего с ионами металлов имеют темно-синий цвет. При титровании металлов в кислой среде наблюдаются очень четкие изменения цвета ( $pH$  0—6,5), которые покрывают весь видимый спектр света. Уже это обстоятельство создает базу для использования реагента в колориметрии [1].

В щелочной среде ( $pH$  10,7—11,5), в которой завершается комплексометрическое титрование, происходит резкое изменение цвета из голубого в серый; в такой среде возможно определение некоторых тяжелых металлов, но главным образом щелочноземельных катионов: кальция, стронция, бария и магния. Эта среда была также выбрана для колориметрического определения, например магния [6].

Если рассматривать избирательность метилтимолового синего, то по своим свойствам он весьма напоминает уже описанный ксиленоловый оранжевый. Правильный подбор  $pH$  и маскирующего агента позволяет значительно повысить избирательность определения в случае некоторых элементов (Zr, Hf, Th). В последующем разделе будет дан обзор отдельных методов определения с метилтимоловым синим и, где возможно, приведены практические примеры.

### а) Цирконий

Первая работа по изучению комплексов циркония с метилтимоловым синим была опубликована Лукьяновым и Князевой [7]. Они сообщили, что в 0,2—1,0 н. соляной кислоте комплекс образуется почти мгновенно и остается устойчивым в течение нескольких дней. Максимум поглощения находится при 580 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается для концентраций 10—100 мкг в 25 мл. Определению не мешают довольно многие катионы, даже если их концентрация в 10 раз выше концентрации циркония. Висмут и железо мешают анализу, но последнее можно замаскировать, восстанавливая аскорбиновой кислотой. Кроме того, мешают титан и четырехвалентное олово в концентрациях свыше 100 мкг. Авторы использовали этот метод для определения циркония в сплавах титана, содержащих медь (см. ниже).

Бабко и Василенко [8], сравнивая различные реагенты на цирконий, пришли к заключению, что при его определении наиболее чувствительны метилтимоловый синий и ксиленоловый оранжевый. Они предпочитали использовать эти соединения, а не *п*-нитрофенилпирокатехин и фенилфлуорон. В ходе дальнейших исследований в этой области [9] авторы опять-таки выбрали из 18 испытанных реагентов для колориметрического определения 100—200 мкг Zr в 0,1—0,5 г силикатов метилтимоловый синий и ксиленоловый оранжевый. Они тщательно исследовали основные условия для колориметрии Zr: оптимальный интервал pH и влияние маскирующих агентов на поведение Al, Ti и других элементов [10].

В обзоре цветных реакций, составленном Тихоновым [11], в качестве оптимального для образования комплекса циркония с метилтимоловым синим указан интервал pH 1,6—3,3; максимум поглощения находится при 580 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается при концентрациях  $3 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-6}$  М. Мешают сульфаты, фториды и др. Цвет растворов со временем изменяется, и для измерений следует использовать свежеприготовленные растворы. ЭДТА и НТА оказывают неблагоприятный эффект.

Для хлорной кислоты Ченг [12] указывает в качестве оптимальных 0,8—1,0 н. концентрации. В зависимости от соотношения Zr:МТС образуются два комплекса: красный и фиолетовый. При избытке реагента образуется комплекс состава 1:1, а в растворах с избытком циркония, согласно результатам анализа кривых Жоба, — комплекс состава 2:1. Они имеют максимумы поглощения при 580 и 600 нм. Константа образования комплекса состава 1:1 в 1,0 н.  $\text{HClO}_4$  (по Ченгу)  $1 \cdot 10^5$ , а молярный коэффициент погашения в той же среде 21 700. Чувствительность ( $\log I_0/I=0,001$ ) дана величиной 0,004 мкг Zr/см<sup>2</sup>. Определению препятствуют ЭДТА, фториды, цитраты и перекись водорода. Ченг детально обсуждает возможность определения циркония в присутствии гафния. Ниже для сравнения приведены данные о кислотности сред, оптимальных для развития окраски комплексов Zr и Hf с обоими индикаторами:

	Оптимальная нормальность $\text{HClO}_4$	
	Zr	Hf
Ксиленоловый оранжевый	0,5—1,0	0,2—0,4
Метилтимоловый синий	0,3—1,2	0,001

Итак, наибольшие отличия в оптимальной кислотности наблюдаются в случае метилтимолового синего. В частности именно по этой причине Ченг пытался установить условия опре-

деления циркония в присутствии гафния. В его статьях читатель найдет описание того, почему ему не удалось разработать такую методику [12].

### *Практическое применение*

#### *1) Определение циркония в сплавах, содержащих медь и титан [7]*

*Методика.* Растворяют 0,2 г пробы в конц. HCl, разбавляют и к аликвотной порции раствора добавляют хлорид алюминия и перекись водорода. Осаждают аммиаком цирконий и алюминий, являющийся коллектором, и фильтруют. Осадок растворяют в HCl и упаривают приблизительно до 1 мл. Переносят в мерную колбу, добавляют 2 мл 0,1%-ного раствора метилтимолового синего и доливают до 25 мл 0,5 н. HCl. Поглощение измеряют при 580 нм. Удовлетворительные результаты получены при анализе сплавов, содержащих 0,05—0,90% Zr.

#### *2) Определение циркония в силикатах [9]*

*Методика.* Пробу (0,1—0,5 г), содержащую 100—200 мкг циркония, разлагают 5 мл конц. серной кислоты и 10—20 мл\* плавиковой кислоты. Нагревают до появления белого дыма, затем, если имеется остаток, разлагают его дополнительным количеством кислот. Наконец, приливают 15 мл HCl (1 : 1), разбавляют водой и нагревают, пока раствор не станет прозрачным. После этого фильтруют, осадок прокалывают и сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в 1 н. HCl и соединяют с фильтратом. Затем раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки. К аликвотной части, содержащей 10—20 мкг Zr, добавляют 2 мл свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты (чтобы восстановить железо), 1 мл 0,05%-ного раствора метилтимолового синего (или ксиленолового оранжевого) и измеряют интенсивность окраски на фотоэлектроколориметре ФЭК М-57 со светофильтром № 6/584 (или № 5/536 в случае ксиленолового оранжевого).

### **б) Гафний**

Гафний и метилтимоловый синий образуют в растворах с pH 3 комплекс состава 1 : 2, который при увеличении кислотности превращается в 1 : 1-комплекс [12]. Максимум поглощения комплекса в 0,001 н. хлорной кислоте находится при 590 нм, а его молярный коэффициент погашения 18 000. Чувствительность ( $\log I_0/I=0,001$ ) равна 0,01 мкг Hf/см<sup>2</sup>. При более высоких концентрациях реактива поглощение ослабляется, что можно объяснить образованием новых комплексов.



Ранее упоминалось о возможностях использования этой реакции для определения циркония в присутствии гафния и наоборот. Другие исследователи не заинтересовались колориметрическим определением гафния, и, насколько я знаю, описываемый метод не нашел практического применения.

### в) Торий

Цветная реакция тория с метилтимоловым синим и ксиленоловым оранжевым была изучена Отомо [13]. При pH 2 образуется комплекс состава 1 : 1 (автор установил это по кривым Жоба для длин волн 560, 570 и 600 нм). С увеличением pH 1 : 1-комплекс превращается в комплекс с соотношением металла к индикатору 1 : 2. Это видно из кривых Жоба при pH 4,3 и 5,5, полученных при 570 и 590 нм. Было установлено, что кажущаяся константа образования этого голубого 1 : 2-комплекса при ионной силе 0,1 и pH 5,5 равна  $3,5 \cdot 10^{15}$ . Чувствительность реакции значительна ( $0,006$  мкг Th/см<sup>2</sup>), но меньше чувствительности реакции с ксиленоловым оранжевым ( $0,003$  мкг/см<sup>2</sup>). Молярный коэффициент погашения при 568 нм 39400 (в реакции с ксиленоловым оранжевым он равен при 568 нм 77 000). По данным автора, в условиях образования 1 : 2-комплекса можно надежно определить  $0,4\text{—}4,0 \cdot 10^{-4}\%$  (с ксиленоловым оранжевым можно  $0,2\text{—}2,8 \cdot 10^{-4}\%$ ).

Тихонов [11] приводит следующие данные об оптимальных условиях колориметрирования тория с метилтимоловым синим: pH 2,9—5,8, максимум поглощения при 580—595 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается при  $3 \cdot 10^{-6}\text{—}3 \cdot 10^{-5}$  М концентрациях. Василенко и Шаня [14] тоже доказали существование 1 : 2-комплекса с максимумом поглощения при 580 нм и молярным коэффициентом погашения 50 000. При определении тория в ацетатном буфере (pH 5) получается 5%-ная ошибка. Перед определением рекомендуется нагревать раствор до 50 °С. Уран не мешает определению тория.

### г) Ниобий

Цветная реакция ниобия с метилтимоловым синим впервые упоминается в работе Ченга [15]. При нагревании слабых растворов, содержащих ниобий, винную кислоту и реагент, образуется красный комплекс. Ласснер [16] установил, что если растворы ниобия с pH 3—5, содержащие перекись водорода (пероксонниобат), обработать метилтимоловым синим, то образуется комплекс с интенсивной синей окраской. Однако эта реакция протекает очень медленно и завершается при обычной температуре за 30—50 мин; при нагревании она ускоряется. Голубая

окраска образуется также в присутствии ЭДТА и ДЦТА. Автор использовал ДЦТА для маскирования мешающих элементов и разработал очень селективный метод определения Nb, позволяющий определить 5 мкг этого металла при предельном разведении 1 : 800 000. Он продолжил исследование свойств комплекса в дальнейшей работе [17]. Комплекс имеет красный цвет при рН 1,0—3,5, но при дальнейшем увеличении рН становится голубым. Тантал не дает этой реакции. Цветную реакцию ниобия можно объяснить образованием тройного комплекса МТС : Nb :  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ласснеру и Пюшелю [18] не удалось приспособить эту реакцию для колориметрического определения Nb при одновременном маскировании других элементов различными комплексообразующими веществами. ДЦТА меньше других мешала определению. Это можно объяснить тем, что желтый комплекс ДЦТА : Nb :  $\text{H}_2\text{O}_2$  приблизительно столь же устойчив, как и комплекс с метилтимоловым синим, так что между двумя комплексами устанавливается равновесие. Чувствительность цветной реакции намного снижается. ДЭГТА, ЭДТА и ДТПА оказывают значительно больший маскирующий эффект при этой реакции. НТА подавляет реакцию нацело.

В более позднем исследовании, проведенном Елинсоном и Мирзояном [40], была изучена цветная реакция Nb с метилтимоловым синим в присутствии комплексообразующих анионов, например фторидов, оксалатов и тартратов. В присутствии этих веществ Nb и метилтимоловый синий образуют комплекс состава 1 : 1, который имеет максимум поглощения при 560 нм. Очень интересная реакция протекает в присутствии оксалатов. Окраска устойчива при соотношении Nb :  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  вплоть до 1 : 30, но начинает понемногу ослабевать при повышении концентрации оксалат-иона до 1 : 80, более высокие количества оксалатов (100 мг) значительно ослабляют интенсивность окрашивания. Молярный коэффициент погашения при 30-кратном избытке оксалата аммония 13 000. Чувствительность реакции 0,1 мкг/мл. Закон Ламберта—Бера соблюдается при концентрациях 5—50 мкг Nb в 50 мл. Мешают тантал (в количестве, превышающем 30 мкг), алюминий, титан и ванадий. Авторы использовали эту реакцию в практических целях (см. ниже).

*Замечание.* Заслуживает внимания сравнение реакции Nb с ксиленоловым оранжевым и метилтимоловым синим. Первая реакция чувствительнее второй. Разница становится более наглядной, например, в случае таллия (III), который в микрограммовых количествах дает резко положительную реакцию с ксиленоловым оранжевым и при той же кислотности совсем не реагирует с метилтимоловым синим [20]. По данным Ченга [15], оксалаты, как и НТА, полностью подавляют реакцию ниобия

с ксиленоловым оранжевым, а ЭДТА подавляет ее частично. Никаких помех не наблюдается, если метилтимоловый синий использовать в цветной реакции вместе с  $\text{H}_2\text{O}_2$  [17, 18].

### *Практическое применение*

*Определение ниобия в вольфраме, уране и сплавах урана [19]*

**Методика.** В кварцевом стакане сплавляют 100 мг пробы с 0,5 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и несколькими каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пока не получится прозрачный плав, охлаждают, добавляют 100 мг  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и затем (порциями) воду и нагревают до кипения. Разбавляют до 100 мл водой в мерной колбе. К аликвотной части, содержащей 5—100 мкг Nb и 10 мг U, добавляют 5 мг оксалата аммония. После этого вносят 50 мг  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и 0,2 мл 0,025 М ЭДТА и разбавляют буферным раствором с pH 2 до 45 мл, после чего приливают 2 мл 0,1%-ного раствора метилтимолового синего и разбавляют до 50 мл буферным раствором. Нагревают на водяной бане 15 мин и через 50 мин проводят измерение при 540 нм. Ошибка определения равна 2% для сплавов, содержащих 1% ниобия.

### **д) Титан**

Метилтимоловый синий предложен для колориметрического определения Ti Пак Ду Воном [19]. В растворах с pH 3,0 образуется комплекс состава 1:1 с максимумом поглощения при 600 нм. Молярный коэффициент погашения 11 000. Автор изучал в основном влияние на комплексообразование pH, концентрации реагента и процессов гидролиза. Многие катионы не мешают определению в отличие от анионов оксалата, цитрата, фосфата и хлорида. Тихонов [11] также сообщает, что для образования 1:1-комплекса оптимальны pH в интервале 2,0—3,6.

Ласснер и Пюшель [17], исследовавшие тройные пероксо-комплексы с метилтимоловым синим, предположили, что существует также комплекс МТС:  $\text{H}_2\text{O}_2$ : Ti. При pH 2,0—3,5 в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  развивается фиолетовая окраска, но она изменяется на синюю при pH выше 3,5.

### **е) Галлий**

Окрашенные комплексы галлия с метилтимоловым синим изучали Тоносаки и Сакаи [20]. При pH 1,5—1,8 образуется комплекс состава 1:1 с максимумом поглощения при 565 нм; его кажущийся молярный коэффициент погашения 17 700. При pH 4,5—5,5 образуется комплекс состава 1:2, который имеет

максимум поглощения при 515 нм. Кажущийся молярный коэффициент погашения этого комплекса 11 200. Для определения галлия можно использовать оба комплекса. Закон Ламберта—Бера соблюдается для 1:1-комплекса при концентрациях от 7 до 84 мкг в 25 мл, а для комплекса состава 1:2 — при концентрациях 7—70 мкг в 25 мл. Среди анионов мешает оксалат, а кроме него, ЭДТА и НТА, которые, однако, в основном ограничивают образование комплекса. 1:1-Комплекс образуется при комнатной температуре за 40—60 мин, а 1:2-комплекс — за 20—40 мин.

Тихонов [11] пишет, что оптимальным для образования комплекса галлия с индикатором является рН 1,7—3,8; он считает, что образуется комплекс состава 1:1. Для определения галлия подходят  $3 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$  М концентрации. Ахмедли и Глушенко [21] также находят метилтимоловый синий наиболее подходящим реагентом на галлий после ксиленолового оранжевого.

## ж) Алюминий

Комплексы алюминия с метилтимоловым синим были тщательно изучены Мальковой, Медведевой и Яцимирским [22]. Для доказательства существования комплексов состава 1:1 и 1:2 были использованы диаграммы «оптическая плотность—состав» при некоторых длинах волн, а также дифференциальные спектральные кривые соответствующих растворов. Эти же исследователи открыли различные продукты кислотной диссоциации 1:1-комплекса и определили некоторые константы равновесий этих комплексов.

Условия для колориметрического определения алюминия уточнил Тихонов [23]. Они состоят в следующем: оптимум рН 3—4, максимальное поглощение при 585—590 нм. Молярный коэффициент погашения 19 000. Указанные условия приводят к образованию комплекса состава 1:1.

*Методика.* К раствору, содержащему около 20 мкг Al, в мерной колбе емкостью 100 мл добавляют 1 мл 0,1%-ного раствора метилтимолового синего и необходимое количество глицина или ацетатного буферного раствора. Нагревают 3 мин на водяной бане, затем охлаждают, добавляют 3 мл 0,0025 М ЭДТА и доливают до метки. Измеряют поглощение в 3-сантиметровых кюветах, используя зеленый светофильтр. Определению мешают следующие металлы (в скобках дано отношение концентраций металла и алюминия): Ni (2,5:1), Cu (3,5:1), Ga (1:10), Zr (1:3,5), Cr (2,5:1), Ti (1:2), V<sup>V</sup> (1:10) и Fe (3:1).

Авторы использовали описанный метод на практике для определения алюминия в металлическом титане (см. ниже).

### *Практическое применение*

#### *Определение алюминия в металлическом титане [24]*

**Методика.** Растворяют 0,5 г металла в 30 мл  $\text{HCl}$  (1:1), разбавляют, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл. Аликвотную часть (50 мл) подкисляют азотной кислотой и экстрагируют 20—25 мл 6%-ного раствора купферона в хлороформе, чтобы количественно отделить Fe, Ti, V и Zr, присутствующие в растворе. После экстракции раствор должен быть прозрачным (бесцветным). Далее определение продолжают, как было описано выше.

### **з) Железо**

Трехвалентное железо дает два комплекса с метилтимоловым синим в зависимости от кислотности [25]. В 0,07—1,00 М хлорной кислоте образуется комплекс состава 1:1 с максимумом поглощения при 580 нм. В растворах с pH 4,5—5,5 образуется комплекс состава 1:2 с максимумом поглощения при 520 нм (в обоих случаях измерения проводили относительно холостой пробы с реагентами). Закон Ламберта—Бера соблюдается при концентрациях 5—50 мкг Fe/25 мл. Кажущиеся молярные коэффициенты погашения, вычисленные по максимумам поглощения, равны соответственно 15 000 и 14 000. Чувствительность реакции, согласно определению Сенделла, равна 0,004 мкг Fe/см<sup>2</sup> при 580 нм и 0,005 мкг Fe/см<sup>2</sup> при 520 нм. Комплексы образуются почти мгновенно и устойчивы не менее 4 ч.

**Методика.** К раствору подходящей концентрации, помещенному в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 0,08 М хлорную кислоту для установления необходимого pH или ацетатный буферный раствор с pH 5,0, затем 2,5—3,5 мл 0,001 М метилтимолового синего, доводят до метки и через 30 мин измеряют поглощение при 580 или 520 нм. Из 25 катионов, влияние которых изучал автор, мешали следующие: Bi, Ga, In, Tl, Th, U, VV и Zr(Hf). Двухвалентные катионы и некоторые редкоземельные элементы не мешают; не мешают также анионы: хлорид, сульфат, нитрат или небольшие количества фторида, тартрата, цитрата и фосфата. Однако оксалаты, НТА и ЭДТА тормозят образование комплекса, даже если они присутствуют в следовых количествах.

Тихонов [11] приводит в качестве оптимального значения pH для образования комплекса состава 1:1 интервал 2,0—2,7 и сообщает, что максимум поглощения наблюдается при длине волны 620 нм.

### и) Ртуть

Метилтимоловый синий образует с ртутью(II) хелат состава 1 : 1 при pH 6; этот комплекс имеет максимум поглощения при 630 нм и молярный коэффициент погашения 10 000 [26]. Калибровочный график для 2—30 мкг Hg в буферном растворе гексамин — азотная кислота (содержит 60% гексамина) представляет собой прямую.

*Методика.* Смешивают раствор, содержащий 0,025—0,0750 мг Hg, с 5 мл  $10^{-4}$  М метилтимолового синего и 1 мл буферного раствора. Доводят объем до метки 25 мл и дают постоять 30 мин. Поглощение измеряют при 630 нм в кювете с  $l=1$  см. Мешают почти все металлы. Помехи со стороны Zn, Cu, Fe и Pb в количестве 25 вес. % ртути можно учесть, вычитая поглощение, обусловленное этими металлами в присутствии тиосемикарбазида, маскирующего ртуть [27], из поглощения в отсутствие тиосемикарбазида. Хлориды в небольших концентрациях можно маскировать 1,5 мл 0,01 М нитрата серебра.

### к) Редкоземельные элементы

Было установлено, что метилтимоловый синий, как и ксиленоловый оранжевый, — превосходный комплексонометрический индикатор на редкоземельные элементы в среде, забуференной гексаметилентетрамином (pH 5,0—5,5).

Ожидалось поэтому, что его будут использовать для колориметрического определения следовых количеств редких земель. Однако из-за относительно высокого оптимума pH (5,5—6,5) при таких определениях мешают все другие металлы даже в следовых количествах. Простой колориметрический метод может тем не менее оказаться ценным в сочетании с ионообменным разделением.

#### *Лантан*

Теоретические аспекты применения метилтимолового синего исследовали Будешинский и Антонеску [28]. Для доказательства существования комплекса с максимумом поглощения при 600 нм при оптимальном pH 5,54 был использован метод Жоба с непрерывным изменением. Авторы предположили, что существует двухъядерный комплекс  $\text{La}_2\text{Y}_2$  или  $\text{La}_2\text{Y}_2(\text{OH})_2$ , и доказали его существование.

Комплекс  $\text{La}_2\text{Y}_2$  существует в интервале pH 5,71—6,70; предполагается, что при pH 10,0—11,81 он превращается в комплекс  $\text{La}_2\text{Y}_2(\text{OH})_2$  в результате гидролиза. Читатель найдет в цитированной литературе математический анализ экспериментальных данных.

Аналитическая сторона этой реакции лантана изучена Окада, Канеко и Госеки [29]. Эти исследователи сообщили, что при рН выше 5,9 существует комплекс с метилтимоловым синим состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 613 нм. Молярный коэффициент погашения 25 000. Закон Ламберта—Бера применим при концентрациях вплоть до 110 мкг Ла в 25 мл.

*Методика.* К пробе, содержащей 0—110 мкг лантана, в мерной колбе емкостью 25 мл добавляют 2,5 мл 0,05 %-ного раствора метилтимолового синего. Устанавливают рН  $6,4 \pm 0,05$  20 %-ным раствором гексамина и аммиаком и доливают до метки водой. Поглощение измеряют через 10 мин при 610 нм относительно холостой пробы.

Определению мешают цитрат, оксалат, фторид, фосфат, большинство катионов тяжелых металлов, Be, Cr, Fe, Al, Th и редкоземельные металлы. Сердюк и Смирная [30] провели аналогичное исследование и сообщили следующие результаты: комплекс имеет состав 1 : 1, оптимальный рН 6,5, молярный коэффициент погашения 17 000, константу устойчивости  $8,1 \pm 0,9 \cdot 10^7$ .

### Церий

Трехвалентный церий реагирует с метилтимоловым синим подобно лантану. Он тоже образует комплекс состава 1 : 1 при оптимуме рН 6,5; максимум поглощения находится при 600 нм [30]. Молярный коэффициент погашения 21 000. Приведена константа устойчивости, равная  $7,0 \pm 0,4 \cdot 10^7$ .

### Иттрий

Голубой комплекс иттрия с метилтимоловым синим образуется при рН выше 5,3 и имеет максимум поглощения при 610 нм. Молярный коэффициент погашения  $\sim 25\,000$ , а закон Ламберта—Бера соблюдается при концентрациях вплоть до 110 мкг Y/25 мл [29]. Принцип определения тот же, что и при определении лантана, мешают те же самые металлы.

Сердюк [30] сообщает следующие данные о комплексе иттрия: оптимальный рН 6,5, максимум поглощения при 600 нм, молярный коэффициент погашения 17 000 и константа устойчивости комплекса состава 1 : 1  $1,2 \pm 0,1 \cdot 10^7$ . Терешин [5] сообщил, что комплекс имеет состав 1 : 1 при рН около 4,0, но содержит не более 2,5 экв ионов водорода в расчете на 1 экв реагента. При рН 7 комплекс имеет состав  $Y_2H_2X_2^{4-}$  (формула метилтимолового синего  $H_6X$ ), а при рН 10 —  $Y_2X_2^{6-}$ . Избыток иттрия при рН 7 дает двухъядерный комплекс  $Y_2X$ , но в более щелочной

среде он превращается в  $Y_2(OH)_mX^{n-}$ . При избытке реагента и рН 4 получается комплекс с соотношением  $X : Y = 1$ .

Авторы подсчитали также брутто-константы нестойкости комплексов  $Y_2H_2X^{2-}$  и  $Y_2X_2^{6-}$ :  $pK$  равны соответственно  $50,4 \pm 0,6$  и 37. Приведены значения констант диссоциации первого комплекса:  $pK_1^H = 8,0$  и  $pK_2^H = 9,5$ .

### ***Иттербий***

Ахмедли и Грановская [31] изучали комплексы этого редкоземельного элемента с метилтимоловым синим, пирокатехиновым фиолетовым и арсеназо I и доказали, что он образует со всеми этими веществами комплексы состава 1 : 1. Комплекс с метилтимоловым синим образуется при оптимальном значении рН 6—8; его максимум поглощения находится при 650 нм. Молярный коэффициент погашения (при рН 6) 21 000. Закон Ламберта—Бера соблюдается для концентраций 10—100 мкг Yb в 25 мл. Средняя ошибка определения 1,9%.

### ***Практическое применение***

В опубликованной литературе имеется только две статьи о применении метилтимолового синего для анализа сплавов.

#### ***1) Определение лантана (иттрия) в медно-бериллиевых сплавах [32]***

Растворяют 1 г пробы, содержащей 2% Be и 0,3% Co, подходящим способом (к примеру, в HCl и HNO<sub>3</sub>) и отдымливают с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Раствор сплава в 70 мл 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> подвергают электролизу в течение 1 ч с ртутным катодом, чтобы отделить Cu и Co. Следы меди, остающиеся после электролиза (меньше 3 мкг), маскируют тиомочевинной, а следы Be — ацетилацетоном. Лантан (иттрий) определяют колориметрически, как описано в предыдущих разделах [29]. Коэффициенты вариации равны 4,2% для лантана и 3,1% для иттрия.

#### ***2) Определение иттрия в сплавах Fe—Cr—Al и Ni—Cr [33]***

Растворяют 0,1—1,0 г пробы в HCl (1 : 1) и HNO<sub>3</sub>; железо, никель и хром отделяют электролизом на ртутном катоде. Аликвотную часть переносят в стакан емкостью 100 мл, добавляют определенное количество раствора ацетилацетона и метилтимоловый синий, устанавливают рН смеси  $6,4 \pm 0,05$  с помощью аммиака и гексаминового раствора, переносят в мерную колбу



емкостью 25 мл и доливают до метки чистой водой. Поглощение измеряют через 20 мин при 610 нм. При 0,1—1,0%-ном содержании иттрия коэффициент вариации равен 4,8%.

### л) Магний

Голубой комплекс Mg с метилтимоловым синим был изучен Меткалфом [34]. Он образуется при оптимуме pH 10,4—11,3 в аммиачных буферных растворах. Чувствительность реакции значительна; согласно данным Сенделла, она составляет 0,0016 мкг/см<sup>2</sup>, т. е. молярный коэффициент погашения равен 15 200. И в этом случае образуется комплекс состава 1:1 с максимумом поглощения при 610 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается при концентрациях вплоть до 100 мкг в 100 мл. В водно-спиртовой среде (1:1) для образования комплекса состава 1:1 требуется 50%-ный избыток реагента. Небольшие количества Co, Ni, Cd, Zn и Cu можно маскировать цианидом калия, а железо — восстановлением аскорбиновой кислотой. Если железо присутствует в значительных количествах, его следует предварительно отделить изобутилацетатом. Помехи со стороны марганца можно устранить, осаждая его в виде двуокиси после окисления персульфатом аммония.

*Методика.* Слабокислый раствор, содержащий магний, разбавляют до 10 мл (если присутствует железо, добавляют 0,1 г аскорбиновой кислоты). Приливают 5 мл 0,1 М цианида калия и перемешивают. Затем добавляют 5 мл буферного раствора, перемешивают, приливают 5 мл 0,15%-ного раствора метилтимолового синего и перемешивают. Добавляют 50 мл метанола и разбавляют до 100 мл. Оптическую плотность измеряют относительно холостой пробы в 1-сантиметровой кювете при 610 нм.

*Реагенты.* Буферный раствор (pH 10,8). Растворяют 17,5 г хлорида аммония в 80 мл воды, добавляют 142 мл раствора аммиака (плотность 0,88) и разбавляют водой до 250 мл.

Раствор метилтимолового синего (0,15%-ный). Растворяют 0,15 г реагента в 5 мл воды и доводят объем раствора до 100 мл метиловым спиртом. Этот раствор следует приготавливать каждый день.

Маекава и Като [35] предложили, грубо говоря, те же самые условия колориметрирования магния. Комплекс образуется в водно-метанольной среде при оптимальном интервале pH от 9,3 до 10,4; его максимум поглощения находится при 610 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается вплоть до 100 мкг Mg, если к анализируемому раствору добавлять 5 мл 0,15%-ного раствора метилтимолового синего.

### **Практическое применение**

#### **Определение магния в железе и сталях [35]**

**Методика.** Разлагают 0,2—1,0 г пробы 5—20 мл смеси хлорной и азотной кислот и упаривают, пока хлорная кислота не начнет энергично дымить. Отфильтровывают графит и двуокись кремния и отделяют мешающие элементы электролизом на ртутном катоде в разбавленной хлорной кислоте. Добавляют 3 мл HCl, осаждают гидроокиси водным раствором аммиака (1:1) и фильтруют. Теперь добавляют 2 мл 10%-ного раствора KCN и разбавляют смесь точно до 100 мл водой. Отбирают аликвотную часть (10 мл) и добавляют 5 мл буферного раствора с pH 10,8, а также 5 мл 0,15%-ного раствора метилтимолового синего, затем разбавляют точно до 100 мл метиловым спиртом. Поглощение измеряют при 610 нм относительно холостой пробы с реагентами.

На проведение этого анализа необходимо затратить приблизительно 80 мин. Авторы испытали методику при анализе проб различных сталей, содержащих 0,5 и 1,5% Ni или 1% Cr (содержание Mg колебалось от 0,002 до 0,079%). Были получены весьма удовлетворительные результаты.

#### **м) Фториды**

Хлучан и Майер [36] предложили косвенный метод определения фторидов после реакции с торием. Об уменьшении концентрации тория свидетельствует метилтимоловый синий. В качестве реагента исследователи применяли нитрат тория с индикатором. Поскольку точный состав метилтимолового синего гарантировать невозможно, метод приготовления реагента должен быть эмпирическим: раствор нитрата тория смешивают с индикатором, чтобы максимальное поглощение смеси приходилось на 580 нм. Другими словами, чтобы присутствовал только комплекс состава 1:1, нужно использовать небольшой избыток метилтимолового синего. Другие подробности можно уяснить из нижеследующего.

**Реагенты.** Раствор нитрата тория. Растворяют 0,147 г  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 250 мл дистиллированной воды, подкисленной по преимуществу 0,1 н. HCl до обесцвечивания добавленного индикатора (2,4-динитрофенол).

**Метилтимоловый синий.** Растворяют 0,19 г индикатора в 250 мл воды, подкисленной, как и при приготовлении раствора нитрата тория. Ряд мерных колб емкостью по 50 мл последовательно наполняют раствором нитрата тория (0,00—5,00 мл)

и раствором метилтимолового синего (5,00—1,00 мл). Каждую колбу доливают до метки 0,1 н.  $\text{HCl}$  и измеряют поглощение при 580 нм. Смесь с максимальным поглощением используют в дальнейшем в качестве реагента. Используя этот метод, авторы установили, что наиболее пригодна смесь 2,35 мл  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  с 2,65 мл метилтимолового синего. Раствор можно хранить, так как он устойчив не менее 2 месяцев.

Калибровочная кривая, полученная с помощью стандартных растворов, нелинейна, так что ее следует строить на основании экспериментальных данных с тем, чтобы она охватила область до 100 мкг F.

К раствору, содержащему 0—100 мкг фторида, добавляют 1,00 мл 1 н.  $\text{HCl}$  и в мерной колбе разбавляют до 50 мл дистиллированной водой, подкисленной 0,1 н.  $\text{HCl}$  (при подкислении в качестве индикатора используют 2,4-динитрофенол). Затем добавляют точно 3,00 мл реагента, перемешивают и измеряют поглощение при 580 нм. Авторы проверили свой метод на растворах фторидов после отгонки плавиковой кислоты с паром в приборе собственной конструкции.

Ухлирж [37] изучал влияние сульфатов и фосфатов на определение фторидов по этой методике. Он для начала предположил, что следы серной и фосфорной кислот могут переходить в дистиллят при отгонке плавиковой кислоты. Результаты для F могли бы оказаться завышенными, так как известно, что торий реагирует с сульфатами и фосфатами. Были использованы искусственно составленные пробы и установлено, что в растворе пробы объемом 100 мл определению фтора не мешают 1 мг сульфат-иона и 0,1 мг фосфат-иона.

Он установил, что при перегонке фторидов (вплоть до 50 мг) из среды, содержащей 65% серной или 85% фосфорной кислоты в аппарате Хакбея [38] или в аппарате, частично модифицированном Колкинсом [39], в дистиллят переходят незначительные количества серной кислоты. Это были следовые количества, находящиеся в допустимых пределах — не более 0,2 мг  $\text{SO}_4^{2-}$  в 100 мл. В дистилляте было немного больше  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 0,4 мг  $\text{PO}_4^{3-}$ /100 мл. Поскольку для колориметрического определения используется только аликвотная часть дистиллята, помехами, которые могут вызвать эти количества, можно пренебречь.

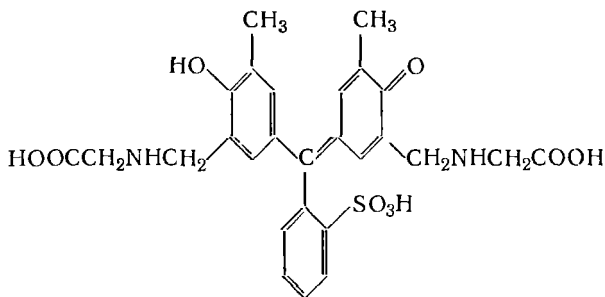
#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Körbl J., Přibil R., Chem. listy, 51, 1061 (1957); Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 873 (1958).
2. Körbl J., Coll. Czech. Chem. Comm., 22, 1789 (1957).
3. Körbl J., Přibil R., Chem. and Ind. (London), 1957, 233.

4. *Körbl J., Kakáč B.*, Chem. listy, **51**, 1680 (1957); Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 889 (1958).
5. *Терешин Г. С., Рубенштейн А. Р., Тананаев И. В.*, ЖАХ, **20**, 1082 (1965).
6. *Metcalfe J.*, Analyst, **90**, 409 (1965).
7. *Лукьянов Е. Ф., Князева Е. М.*, Завод. лаб., **26**, 263 (1960).
8. *Бабко А. К., Василенко В. Т.*, Укр. хим. журн., **26**, 514 (1960).
9. *Бабко А. К., Василенко В. Т.*, Завод. лаб., **27**, 640 (1961).
10. *Бабко А. К., Василенко В. Т.*, Укр. хим. журн., **27**, 396 (1961).
11. *Тихонов В. Н.*, ЖАХ, **21**, 1172 (1966).
12. *Cheng K. L.*, Anal. Chim. Acta, **28**, 41 (1963).
13. *Ototo M.*, Japan Analyst, **14**, 229 (1965); Chem. Abs., **63**, 15fg (1965).
14. *Василенко В. Д., Шаня М. В.*, ЖАХ, **20**, 636 (1965).
15. *Cheng K. L., Goydich B. L.*, Talanta, **9**, 987 (1962).
16. *Lassner E.*, Chemist-Analyst, **51**, 14 (1962).
17. *Lassner E., Püschel R.*, Mikrochim. Acta, **1964**, № 5, 753.
18. *Lassner E., Püschel R.*, Mikrochim. Acta, **1963**, № 5/6, 950.
19. *Park Doo Won, Lee Cheong Nam*, Daehan Hwahak Hwojee, **7**, 299 (1963); Chem. Abs., **61**, 6392a.
20. *Toposaki K., Sakai K.*, Japan Analyst, **14**, 495 (1965); Chem. Abs., **63**, 7641g.
21. *Ахмедли М. К., Глищенко Э. Л.*, ЖАХ, **19**, 556 (1964). Anal. Abs., **12**, № 4458/9 (1965).
22. *Малькова Т. В., Медведева Н. Д., Яцимирский К. Б.*, ЖНХ, **9**, 2347 (1964).
23. *Тихонов В. Н.*, ЖАХ, **21**, 275 (1966).
24. *Тихонов В. Н., Гранкина М. Я.*, Завод. лаб., **32**, 278 (1966).
25. *Toposaki K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 425 (1966); Chem. Abs., **65**, 1371d.
26. *Iritani M., Miyahara T.*, Japan Analyst, **12**, 1183 (1963).
27. *Körbl J., Přibil R.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **22**, 1771 (1957).
28. *Buděšinský B., Antonescu E.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **28**, 3264 (1963).
29. *Okada H., Kaneko K., Goseki S.*, Japan Analyst, **12**, 822 (1963); Chem. Abs., **60**, 1110d; Anal. Abs., **12**, 582 (1965).
30. *Сердюк Л. С., Смирная В. С.*, ЖАХ, **20**, 161 (1965).
31. *Ахмедли М. К., Грановская П. Б.*, Азерб. хим. журн., **5**, 105 (1965).
32. *Kaneko K., Okada H., Goseki S.*, Japan Analyst, **12**, 850 (1963); Anal. Abs., **12**, № 583 (1963).
33. *Okada H., Kaneko K., Goseki S.*, Japan Analyst, **12**, 822 (1963); Chem. Abs., **61**, 33h; Anal. Abs., **12**, № 582 (1965).
34. *Metcalfe J.*, Analyst, **90**, 409 (1965); Chem. Abs., **63**, 10672c.
35. *Maekawa S., Kato K.*, Japan Analyst, **16**, 422 (1967).
36. *Hlucháň E., Mayer J.*, Chem. Zvesti, **17**, 569 (1963).
37. *Uhřir Z.*, Chem. Zvesti, **18**, 756 (1964).
38. *Huckbay W. H., Welch E. T., Meller V. V.*, Anal. Chem., **19**, 154 (1947).
39. *Calkins R. C.*, Anal. Chem., **34**, 837 (1962).
40. *Елинсон С. В., Мирзоян Н. А.*, ЖАХ, **21**, 1436 (1966).

### 3. КОЛОРИМЕТРИЯ С ГЛИЦИНКРЕЗОЛОВЫМ КРАСНЫМ

Глицинкрезоловый красный ГКК, 3,3-ди-(N-карбоксиметил-аминометил)-о-крезолсульфоталеин (IV), был предложен в качестве весьма избирательного индикатора для комплексонометрического определения меди [1]. Его можно синтезировать в виде натриевой соли путем конденсации крезолового красного с глицином и формальдегидом.



IV

Из-за отсутствия одной карбоксиметильной группы в боковой цепи ГКК его способность образовывать внутрикомплексные соединения по сравнению с аналогичным по строению метилтимоловым синим настолько уменьшена, что с ним реагирует только медь, которая дает интенсивно окрашенный красный комплекс. Другие катионы либо не реагируют вовсе, либо реагируют только в незначительной степени. Разница становится очевидной при сравнении молярных коэффициентов погашения, найденных для некоторых из этих комплексов Будешинским [2]: Cu, 11600; Co, 1590; Ni, 2060; Mn, 1510; Cr, 1570; Fe, 2120;  $\text{UO}_2^{2+}$ , 1570.

К настоящему времени ГКК применяется для колориметрического определения меди, галлия и железа.

### а) Медь

Комплексы меди с ГКК были подробно изучены Будешинским [2]. Циклический комплекс, который, вероятно, имеет состав  $\text{L}_2\text{H}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ , образуется при оптимальном pH 5 (L — анион ГКК). Этот исследователь определил также константы ассоциации и устойчивости комплекса меди. Максимум поглощения при pH 5 находится при 570 нм; молярный коэффициент погашения 11 600. Автор использовал эту реакцию для колориметрического определения меди в уране (см. ниже).

Дегучи [3] рекомендует при колориметрическом определении меди измерять поглощение при 550 нм. Закон Ламберта—Бера соблюдается для концентраций 1—16 мкг/5 мл слабокислого раствора. Автор получил значительно больший молярный коэффициент погашения, чем Будешинский, — 17 600. Al, Co, Zn, Mn, Pb, Cd, Ba, Sr и Mg не мешают при определении меди по этому методу, если они присутствуют в избытке вплоть до 100-кратного (см. «Практическое применение»)

### Практическое применение

#### Определение меди в металлическом уране [2]

**Принцип.** Си экстрагируют в форме пиридинового комплекса с бромидом меди(I) хлороформом и колориметрируют после разложения. Уран удерживают в растворе, добавляя к нему карбонат аммония.

**Методика.** Растворяют 250 мг металлического урана в  $\text{HNO}_3$  и удаляют избыток последней, нагревая в вакууме. Остаток растворяют в 10 мл дистиллированной воды и добавляют 5 мл 1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 1 мл пиридина и 1 мл восстанавливающего раствора (1 М  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + 2$  М  $\text{KBr}$ ). После этого экстрагируют 3—5 мин 10 мл хлороформа, экстракции повторяют дважды и в то же самое время добавляют 1 мл пиридина. Тщательно отделяют хлороформную фазу, упаривают досуха на водяной бане и растворяют сухой остаток в 6 мл ацетатного буферного раствора с pH 5,00 (в 1 л растворяют 0,24 г ледяной уксусной кислоты и 1,27 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). К полученному раствору добавляют 4 мл 0,0002 М ГКК, тщательно перемешивают и измеряют поглощение в кювете с  $l=1$  см при 570 нм относительно раствора холостой пробы, приготовленного таким же методом. Автор приводит результаты 10 определений меди при ее содержании от 4 до 76 мкг. Ошибка была в пределах от —13,9 до +5,5%.

### б) Галлий

Галлий дает интенсивно окрашенный в красный цвет комплекс в слабокислой среде (Киш и Онищенко [4]). Реакция обладает значительной чувствительностью: 0,05 мкг/мл при предельном разведении  $1:2 \cdot 10^7$ . Закон Ламберта—Бера применим для концентраций 0,2—3,0 мкг/мл. Комплекс имеет два максимума поглощения: при 413 и 534 нм. Молярный коэффициент поглощения при pH 4 25000. Zn, Cd, Hg, Pb, Y, Ag, Tl,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ , Th,  $\text{As}^{\text{III}}$ , Sb,  $\text{U}^{\text{VI}}$ , Mo и W не мешают, как и 15 исследованных анионов. Определение Ga можно провести и в присутствии ограниченных количеств некоторых других металлов при отношении концентраций  $\text{Me}:\text{Ga}$  вплоть до приведенных в скобках величин: Al (5:1), In или Sc (10:1), Zr (25:1), U (50:1), Fe (150:1) после восстановления аскорбиновой кислотой, Cu (150:1) после восстановления  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Co или Ni (150:1) и Mn (1000:1).

Авторы использовали этот метод для определения Ga в металлическом цинке и в окиси цинка (см. ниже).

### Определение галлия в металлическом цинке и окиси цинка [4]

**Методика.** Растворяют 0,1—0,2 г пробы в 10—20 мл HCl (1:1), добавляют 1 мл 2%-ного раствора NaCl и упаривают до суха на водяной бане. Остаток растворяют в воде, добавляют 2 мл 0,1%-ного водного раствора ГКК и разбавляют до 25 мл буферным раствором с pH 4. Через 15 мин измеряют поглощение при 536 нм. Относительная ошибка  $\pm 1\%$ .

### в) Железо

Образование комплекса двухвалентного железа с глицин-крезоловым красным было использовано Сакаи [5] для его колориметрического определения. Сообщается, что при pH 5,2 образуется комплекс состава 1:3 с кажущейся константой образования  $2,3 \cdot 10^{15}$ . Молярный коэффициент погашения  $3,4 \cdot 10^4$ , а чувствительность реакции 0,003 мкг Fe/см<sup>2</sup> (при оптической плотности 0,001). Определению не мешает значительное число катионов.

**Методика.** К пробе, содержащей 2,80—40 мкг Fe<sup>II</sup>, добавляют 0,7 мл 5%-ного раствора дитионата натрия, затем 8 мл 10%-ного гексаминного буферного раствора (pH 5,2, смесь гексаметилентетрамина, нитрата калия и азотной кислоты) и 3,5 мл 0,001 М ГКК и разбавляют до 20 мл. Нагревают раствор до 60°C 15 мин, охлаждают и разбавляют до 25 мл. Измеряют поглощение относительно холостой пробы при 515 нм.

**Замечание.** Указанный метод приведен в основном для иллюстрации поведения реагента; сам по себе он не имеет такого значения, как другие методы определения Fe.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

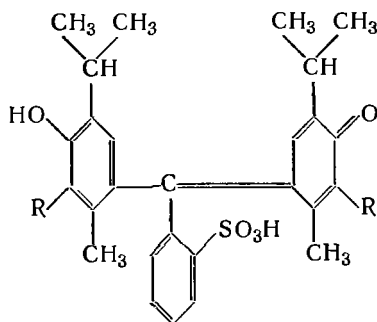
1. Körbl J., Svoboda V., Terzijská D., Přibil R., Chem. Ind., 1957, 1624.
2. Buděšinský B., Gurovič J., Coll. Czech. Chem. Comm., 28, 1154 (1963).
3. Deguchi M., Yamamoto K., Kagaku Keisatsu Kenkyusho Hokokku (Rep. Sci. Pol. Res. Inst.), 16, 196 (1963); Anal. Abs., 12, № 1623 (1965); Chem. Abs., 60, 13967b.
4. Киш П. П., Онищенко Ю. К., Журн. ВХО, 10, 477 (1965).
5. Sakai T., Nippon Kagaku Zasshi, 87, 372 (1966); Chem. Abs., 65, 2995f (1966).

## 4. КОЛОРИМЕТРИЯ С ПРОЛИНТИМОЛОВЫМ СИНЕМ

Кох, Свобода и Кёрбл [1] изучали поведение других пяти производных метилтимолового синего, в которых обе иминодиуксусные группы были замещены на остатки различных аминокислот.

В частности, было установлено, что глицинтимоловый синий (Va) особенно полезен при комплексонометрическом определении меди [2], причем его можно также использовать для ее колориметрического определения. Наиболее чувствительным реагентом на медь считается пролентимоловый синий (Vб).

Комплекс с медью образуется в оптимальном диапазоне pH 4,9—5,4; он чрезвычайно устойчив и имеет максимум поглощения при 595 нм; его молярный коэффициент погашения 19 600. Это соединение можно использовать для определения вплоть до 25 мкг Си в 25 мл раствора. Небольшие количества двухвалентных металлов не мешают. Трехвалентное железо в концентрации до  $10^{-2}\%$  можно маскировать фторидами. Авторы рекомендуют этот, хотя и не легко доступный, реагент для определения Си в биологическом материале.



Va, R =  $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$  глицинтимоловый синий

Vб, R =  $-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{---} \diagdown \\ \diagdown \text{---} \diagup \end{array} \text{COOH}$  пролентимоловый синий

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

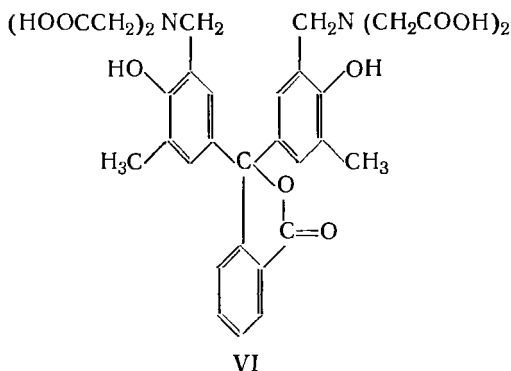
1. Koch M., Svoboda V., Körbl J., Talanta, 5, 141 (1960).
2. Körbl J., Kraus E., Přibil R., Chem. listy, 51, 1809 (1957); Coll. Czech. Chem. Comm., 23, 1219 (1958).

## 5. КОЛОРИМЕТРИЯ С ФТАЛЕИН-КОМПЛЕКСОНОМ

Комплексообразующий агент фталеин-комплексон (металл-фталеин, *o*-крезолфталеин-комплексон или фталеиновый фиолетовый) представляет собой 3,3-бис-[N, N-ди-(карбоксиметил)ами-



нометил]-о-крезолфталеин (VI). Он был синтезирован Шварценбахом и сотр. [1] и предложен в качестве комплексонометрического индикатора для определения щелочноземельных металлов. Его свойства как индикатора неудовлетворительны, особенно при титровании стронция и бария [2].



Этот реагент, образующий комплексы в щелочной среде с другими металлами, применяли для комплексонометрического определения кадмия и марганца [3]. Его цветные реакции с щелочноземельными металлами исследовали также Эми, Тои и Уэда [4].

Крезолфталеин-комплексон был предложен Поллардом и Мартином [5] в качестве колориметрического реагента на щелочноземельные металлы. Описаны только оптимальные условия определения.

Кальций: рН 10,15, длина волны 575 нм, пригоден для определения вплоть до 1 мг Са на 1 л.

Стронций: рН 10,6, длина волны 575 нм, пригоден для определения стронция в концентрации 0—2,8 мг/л.

Барий: рН 11,3, длина волны 575 нм, пригоден для концентрации Ва в пределах 0—5 мг/л.

Единственным вероятным практическим применением, по-видимому, было описанное Стерном и Льюисом определение Са в сыворотке крови [6].

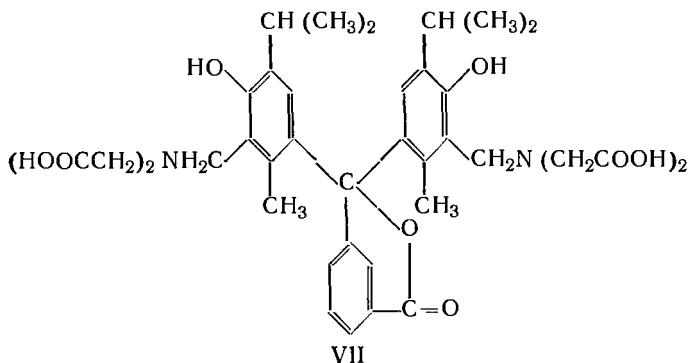
Само вещество независимо от того, используется ли оно как индикатор или как колориметрический агент, не может конкурировать с рядом других веществ, выпускаемых в настоящее время в качестве аналитических реактивов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderegg G., Flaschka H., Saliman R., Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta*, **37**, 113 (1954).
2. Korbl J., Přibil R., *Chim. listy*, **51**, 1804 (1957); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 1213 (1958).
3. Belcher R., Leonard M. A., West T. S., *Chem. and Ind.*, **1958**, 128; *Anal. Abs.*, **5**, № 3588 (1958).
4. Emi K., Toei K., Wada T., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **78**, 974 (1957); *Chem. Abs.*, **52**, 11648f; *Anal. Abs.*, **5**, № 1790 (1958).
5. Pollard F. H., Martin J. V., *The Analyst*, **81**, 348 (1956).
6. Stern J., Lewis W. H. P., *Clin. Chim. Acta*, **2**, 580 (1957); *Anal. Abs.*, **5**, № 1592 (1958).

## 6. КОЛОРИМЕТРИЯ С ТИМОЛФТАЛЕКСОНОМ

Тимолфталексон (тимолфталейн-комплексон), или 3,3-бис-[N,N-ди-(карбоксиметил)тимолфталейн] (VII), был впервые описан и предложен для использования в качестве комплексонометрического индикатора на щелочноземельные металлы Кёрблем и Пршибилом [1]. Главным его преимуществом наряду с четкими переходами окраски (из ярко-синего в дымчато-серый) является возможность маскирования железа в больших концентрациях или алюминия триэтаноламином, в то время как это неосуществимо для ряда других индикаторов [2]. Он является также превосходным индикатором на марганец [3].



Свойства комплекса кальция с тимолфталексоном тщательно изучили Бездекова и Будешинский [4]. Они сообщают, что комплекс имеет состав 2:2 при pH 11,26—11,50. Молярные коэффициенты погашения щелочноземельных металлов с тимолфталексоном (ТФК) имеют следующие значения:

Ca	Sr	Ba	Mg
40 600	34 500	42 500	27 870

Они были измерены при рН 11,6 и 600 нм при концентрациях металла  $4 \cdot 10^{-5}$  М и индикатора  $8 \cdot 10^{-5}$  М.

а) Колориметрическое определение Са в отсутствие других щелочноземельных металлов может быть проведено при рН  $11,6 \pm 0,1$  и концентрации Са от 0,16 до 1,6 мкг/мл. Относительная ошибка определения в присутствии приблизительно такого же количества редкоземельных элементов 2—8%.

б) Колориметрическое определение редкоземельных элементов. Прайснер [5, 6] изучал цветные реакции тимолфталексона с редкоземельными элементами (Pr, Nd, Sm, Gd, Ho и Yb). Все комплексы имеют максимум поглощения в одной и той же области при 595—594 нм. Эти редкоземельные металлы можно определять при рН 9,5—11,0. Закон Ламберта—Бера соблюдается для всех элементов в области концентраций 0,5—4,5 мкг/мл при концентрации ТФК 40 мкг/мл.

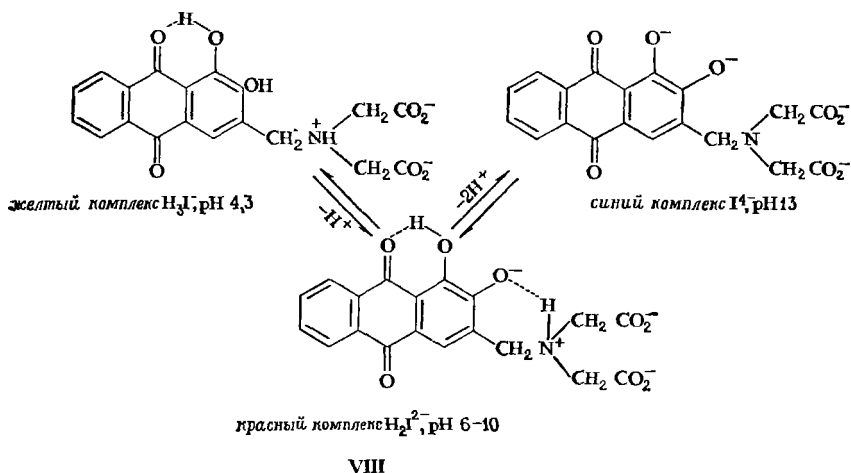
Помехи вызывают фосфаты, цитраты (свыше 100 мкг/мл), иминодиуксусная кислота (25 мкг/мл) и ЭДТА (1 мкг/мл).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Körbl J., Přibíl R.*, Chem. listy, **51**, 1804 (1957); Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 1213 (1958).
2. *Přibíl R., Körbl J., Kysil B., Vobora J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 1799 (1959).
3. *Přibíl R., Kopanica M.*, Chemist-Analyst, **48**, 35 (1959).
4. *Bezděková A., Buděšinský B.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **30**, 818 (1965).
5. *Prajsner D.*, Chem. Analytyczna, **7**, 861 (1962).
6. *Prajsner D.*, Chem. Analytyczna, **11**, 1111 (1966).

## 7. КОЛОРИМЕТРИЯ С АЛИЗАРИН-КОМПЛЕКСОНОМ

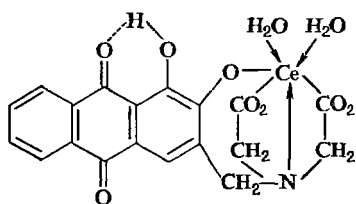
Ализарин-комплексон, 3-[ди-(карбоксиметил)-аминометил]-1,2-диоксикантрахинон (VIII), или 1,2-диоксикантрахинонил-3-метиламино-N,N-диуксусная кислота, был впервые получен Белчером, Леонардом и Уэстом [1]. Они синтезировали его путем конденсации ализарина с формальдегидом и иминодиуксусной кислотой по реакции Манниха. Препарат был рекомендован для комплексонометрического определения Zn, Pb и Co в качестве индикатора [1], для косвенного комплексонометрического определения пентавалентного молибдена [2] и для колориметрического определения тория [3].



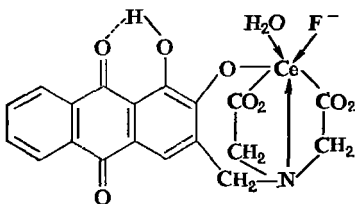
Ализарин-комплексон  $\text{H}_4\text{I}$  имеет четыре способных к ионизации протона и, следовательно, ведет себя подобно кислотно-основному индикатору. Его растворы имеют желтый цвет при pH меньше 5, красный — при pH 6–10 и голубой — в сильнощелочной среде. Кривые поглощения индикатора имеют две четкие изобестические точки при 370 и 452 нм в щелочной и нейтральной средах. Максимум поглощения желтой  $\text{H}_3\text{I}^-$  и красной  $\text{H}_2\text{I}^{2-}$  форм находится при 423 и 520 нм. Комплексы тория и редкоземельных элементов с этим агентом (ализарин-комплексон), например, имеют красный цвет и максимумы поглощения около 500 нм. Ализарин-комплексон (АЛК) не имеет значительных преимуществ ни как индикатор, ни как колориметрический агент перед другими реагентами, применяющимися в настоящее время.

### 1) Определение фтора с комплексом АЛК—Се

При более подробном изучении цветных реакций АЛК Белчер и сотр. [4, 5] открыли интересную реакцию. Окрашенные в красный цвет комплексы церия, лантана, празеодима и до некоторой степени самария дают в дальнейшем с фторид-ионами растворимые в воде голубые комплексы. Эту реакцию следует считать единственной цветной реакцией фторид-иона. Поэтому она стала основой для определения следов фторидов [5], а также для их колориметрического определения. Леонард и Уэст [3] объяснили образование голубого комплекса АЛК—Се превращением его в тройной комплекс со следовыми количествами фторид-иона. Нормальный комплекс АЛК—Се имеет строение IX, а тройной — строение, показанное формулой X.

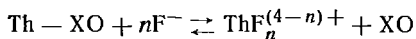


IX



X

Тройной комплекс имеет, таким образом, состав 1:1:1, что особенно благоприятно для колориметрического определения фтора, так как в косвенных методах на каждую выделяющуюся молекулу хромофора приходится несколько связываемых ионов фтора, например:



Следует помнить, что при небольшом избытке фторид-ионов над стехиометрическим количеством происходит разложение комплекса и образование нерастворимого  $\text{CeF}_3$ . Авторы подробно объясняют образование подобных окрашенных тройных комплексов низшими лантанидами (элементы с порядковыми номерами 57—59) и некоторую тенденцию к образованию таких комплексов высшими лантанидами (элементы с порядковыми номерами 63—68) исходя из их электронной конфигурации.

Продолжая исследование, Белчер и Уэст [6] подробно изучили все оптимальные условия образования этого тройного комплекса. Их результаты можно подытожить следующим образом.

**Влияние pH.** Кривые поглощения смесей  $5 \cdot 10^{-4}$  М АЛК и  $5 \cdot 10^{-4}$  М нитрата церия (АЛК в небольшом избытке) показывают, что для этой реакции оптимальны pH 5,0—5,2. Оба комплекса, красный АЛК—Ce и голубой АЛК—Ce—F, при pH ниже 3,5 сильно диссоциируют и поглощают при той же длине волны, что и свободный АЛК (430 нм). Батохромное смещение максимумов поглощения для обоих комплексов происходит при pH 3,5—6; спектр комплекса АЛК—Ce практически не изменяется в интервале pH 6—12, в то время как у комплекса АЛК—Ce—F наблюдается значительное гипсохромное изменение максимума поглощения. Это может быть связано с гидролизом комплекса АЛК—Ce—F. Фторид-ион комплекса замещается водой, так что образуется простой комплекс АЛК—Ce.

**Устойчивость.** Ни тот, ни другой комплекс не образуются мгновенно, но коль скоро они образовались, они остаются устойчивыми в течение нескольких дней; время, подходящее для измерения поглощения после смешивания реагентов, приведено при описании отдельных методик (см. ниже).

**Концентрация фторидов.** Условием любой колориметрической реакции является соблюдение закона Ламберта—Бера в определенном интервале концентраций. В данном случае положение несколько осложняется из-за необходимости соблюдать стехиометрическое соотношение (отношение АЛК:Се должно быть 1:1). Кроме того, концентрация фторид-иона должна быть низкой по сравнению с концентрацией реагента. Это обусловлено тем, что, как уже упоминалось, в присутствии избытка фторид-ионов окраска бледнеет.

Авторы разработали в целом четыре варианта определения различных концентраций фторидов. Основные условия и показатели приведены в табл. 22.

Таблица 22

**Условия определения фтора с ализарин-комплексом (при pH 5,0—5,2 и конечном объеме 100 мл)**

Методика	Фтор, мкг	Концентрация АЛК—Се, М (в скобках дан объем реагента, мл)	Длина волны, нм	Интервал концентраций <sup>а</sup> , мкг	Максимальная концентрация фтора, мкг
А	5—50	0,0005 (10)	610	5—35	50
Б	50—500	0,005 (10)	620	50—275	400
В	100—1000	0,005 (25)	620	100—550	800
Г	200—1600	0,01 (25)	630	200—800	1600

<sup>а</sup> Интервал концентраций, в котором функция линейна.

Поскольку при практическом применении описанные авторами методики подверглись лишь несущественным изменениям, ниже будут процитированы прописи из оригинальной работы.

**Реагенты.** 0,0005 М раствор ализарин-комплексона. Суспендируют 192,5 мг ализарин-комплексона в свежеприготовленной дистиллированной воде и добавляют минимальное количество 2 н. раствора гидроокиси натрия, чтобы произошло полное растворение твердого вещества. Осторожно добавляют разбавленную соляную кислоту, пока фиолетовая окраска раствора не изменится на красную (pH 5—6), и разбавляют до 1 л.

Более концентрированные, например 0,005 М, растворы готовят, пропорционально увеличивая количество реагента. Для того чтобы обеспечить полное растворение, рекомендуется перемешивание магнитной мешалкой. Можно быть уверенным в полном растворении, если перед осторожным добавлением соляной кислоты окраска раствора в колбе будет именно фиолетовой; во

время добавления соляной кислоты раствор следует тщательно перемешивать или встряхивать.

0,0005 М раствор нитрата церия(III). Готовят раствор аммонийцерий(IV) нитрата (приблизительно 55 г/л) и титруют его стандартным раствором соли Мора, используя ферроин в качестве индикатора. Этот запасной раствор разбавляют, чтобы получить точно 0,1 М раствор. Отбирают соответствующую аликвотную часть запасного раствора, восстанавливают церий до трехвалентного состояния, обрабатывая избытком свежеприготовленного раствора аскорбиновой кислоты, и доливают до метки. 0,005 М раствор нитрата церия(III) готовят аналогичным образом.

Буферный раствор с рН 5,0—5,2. Растворяют 100 г  $\text{NaOOCCH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде и добавляют 11 мл ледяной уксусной кислоты (рН 5,2). Разбавляют до 1 л.

Стандартный раствор фторида. Растворяют 221,1 мг фтористого натрия «BDH» в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 100 мкг F. Более разбавленные растворы, например, содержащие в 1 мл 5 и 50 мкг F, можно получить дальнейшим разбавлением.

*Методика А.* 5—50 мкг фторида (610 нм). В мерные колбы емкостью 100 мл отбирают пипеткой аликвотные порции (1—10 мл) раствора, содержащего фторид в концентрации 5 мкг/мл, в каждую колбу добавляют 10 мл 0,0005 М раствора ализарин-комплексона и 2 мл буферного раствора с рН 5,0—5,2, затем приливают по 10 мл 0,0005 М раствора церия(III) (при этом колбу вращают, чтобы струя реагента попадала в образуемую жидкостью воронку). Содержимое каждой колбы разбавляют до 100 мл и выдерживают 10 мин. Одновременно с другими растворами готовят раствор сравнения, который не содержит фторид-иона.

Оптическую плотность (0,02—0,52) измеряют при 610 нм в 4-сантиметровой кювете, сравнивая растворы, содержащие фторид-ион, с раствором церий(III)—ализарин-комплексон. Кривая линейна в интервале концентраций от 5 до 35 мкг, но ее наклон очень незначительно снижается при концентрации 50 мкг.

*Методика Б.* 50—500 мкг фторид-иона (620 нм.) В мерные колбы емкостью 100 мл пипеткой отбирают аликвотные порции (1—10 мл) раствора, содержащего 50 мкг/мл фторид-иона. В каждую колбу добавляют пипеткой по 10 мл 0,005 М раствора ализарин-комплексона и 4 мл буферного раствора (рН 5,0—5,2), а затем по 10 мл раствора 0,005 М по церию(III). При добавлении последнего раствора колбу вращают, чтобы раствор церия попадал в воронку, образуемую содержимым колбы. Растворы в каждой колбе разбавляют до метки и отстаивают в сторону на 90 мин. Одновременно с другими растворами готовят раствор сравнения, не содержащий фторид-иона.

Оптическую плотность (0,027—0,32) растворов, содержащих фторид-ион, измеряют относительно раствора сравнения, содержащего церий(III) и ализарин-комплексон, при 620 нм в кюветах с  $l=2$  мм. Кривая линейна в интервале концентраций от 50 до 275 мкг; линейность слегка нарушается при 400 мкг.

*Методика В.* 100—1000 мкг фторид-иона (620 нм). В мерные колбы емкостью 100 мл отбирают пипеткой аликвотные порции (1—10 мл) раствора, содержащего 100 мкг F на 1 мл, в каждую колбу добавляют пипеткой по 25 мл 0,005 М раствора ализарин-комплексона и 5 мл буферного раствора с pH 5,0—5,2 и после этого по 25 мл 0,025 М раствора церия(III). Далее поступают, как описано в методике Б.

Оптическую плотность (0,04—0,66) измеряют, как и выше, при 620 нм в кюветах с  $l=2$  мм. Кривая линейна в интервале 100—550 мкг; линейность лишь слегка нарушается при 800 мкг.

*Методика Г.* 200—1600 мкг фторид-иона (630 нм). В мерные колбы емкостью 100 мл отбирают аликвотные порции (2—16 мл) раствора фторид-иона с концентрацией 100 мкг/мл пипеткой. В каждую колбу вносят пипеткой по 25 мл 0,01 М раствора ализарин-комплексона и 10 мл буферного раствора с pH 5,0—5,2; затем добавляют по 25 мл 0,01 М раствора церия(III). Далее поступают, как в методике Б.

Оптическую плотность (0,134—1,085) измеряют, как описано выше, при 630 нм в 2-миллиметровых кюветах. Кривая линейна в интервале 200—800 мкг.

*Помехи.* Белчер и Уэст провели подробное исследование помех. Механизм реакции, т. е. одновременное взаимодействие трех компонентов раствора, может нарушаться по следующим причинам:

- а) В результате образования устойчивых комплексов с фторидами, которые будут препятствовать образованию глубокого комплекса АЛК—Ce—F.
- б) В результате образования гораздо более устойчивых комплексов АЛК—Me. При этом поглощение при 620 нм будет увеличиваться или уменьшаться в зависимости от молярного коэффициента погашения продукта и длины волны. Можно ожидать, что висмут (не упомянутый в работе) будет сильно мешать реакции трехвалентного церия, так как он вытесняет церий из его комплекса с АЛК.
- в) В результате образования очень устойчивых комплексов трехвалентного церия, что должно приводить к уменьшению поглощения во время окончательного измерения.

Авторы исследовали мешающее действие почти всех катионов по единой стандартной методике (500 мкг F и соотношение металл:фтор 1:1). Существенные положительные ошибки по-



лучались в присутствии следующих металлов: Co, Cd, Cu, Cr, Fe(II), Fe(III), Ni, Pb, Zn.

Заметные положительные ошибки вызывали Al, Hg<sup>(I)</sup>, Hg<sup>(II)</sup>, Mn и V<sup>(IV)</sup>. В присутствии бериллия получаются значительные отрицательные ошибки.

Ошибка приблизительно в 10% обусловлена присутствием Ca или боратов. Большие концентрации сульфат- и фосфат-ионов тоже приводят к отрицательным ошибкам.

Для устранения помех авторы предложили использовать следующие маскирующие агенты. Так, KCN количественно связывает Cu, Co и Hg, но не может полностью предотвратить помех со стороны Mn, Cd и Zn.

Сульфид натрия снимает действие Cd, Zn и Pb, а 2,3-димер-каптопропанол (BAL) устраняет помехи, вызываемые Ni и Pb. Помехи со стороны некоторых металлов нельзя устранить простым маскированием; их необходимо удалять из раствора экстракцией подходящим методом. Например, Al, Fe, V и Be или Ca можно экстрагировать хлороформом в форме оксихинолятов. Авторы видят дальнейшее усовершенствование метода в применении ионообменных смол, которые будут отделять катионы от фторид-иона. Хотя описанный метод колориметрического определения фтора достаточно чувствителен, как это будет видно из методик, его тем не менее можно улучшить путем экстракции голубого комплекса АЛК—Ce—F. На эту возможность указали Леонард и Уэст [3]. Комплекс можно экстрагировать амилловым спиртом, содержащим трибутиламин. Присутствие амина необходимо для образования соли или для вытеснения молекул воды из координационной сферы (см. комплекс X). Поскольку комплекс церия не переходит при экстракции в органическую фазу, облегчается отделение фторидного комплекса от комплекса АЛК—Ce и даже от комплексов других металлов. При этом, понятно, увеличивается чувствительность реакции.

Джонсон и Леонард [7] избирательно экстрагировали комплекс разбавленным раствором трибензиламина в смеси амилловый спирт—бутанол. Фтор соответственно определяют при 580 нм. Фториды можно определить в интервале концентраций от 0,25 до 7 мкг в 150 мл воды. Метод применяли для дистиллятов из 60%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Он пригоден для определения следовых количеств фтора в твердых пробах. «Церий-ализариновая» реакция на фтор и аналогичная реакция с лантаном, о которой речь пойдет далее, уникальны по своему механизму. Поэтому неудивительно, что на них сразу обратили внимание. Ямамура и сотр. [8] повторно исследовали все экспериментальные условия. Они установили, что комплексы АЛК—Ce и АЛК—Ce—F недостаточно устойчивы в водных растворах и не могут обеспечить надежного определения фтора. Положение можно улучшить,

добавляя смешивающиеся с водой органические растворители. Этому требованию удовлетворяют ацетон и ацетонитрил. Поглощение обоих фторсодержащих хелатов и холостой пробы с реагентами в среде ацетонитрил—вода устанавливается за 20 мин и остается постоянным в течение 24 ч. В одной воде минимальное поглощение обоих комплексов наблюдается через 30 мин, что приводит к необходимости тщательно контролировать время уравнивания окрасок. Наиболее подходящая концентрация ацетонитрила 20%. При этом, кроме того, значительно повышается чувствительность реакции: в среде, содержащей ацетонитрил, она равна 0,0014 мкг/см<sup>2</sup>, а в одной воде — 0,0023 мкг/см<sup>2</sup>. Добавление ацетонитрила приводит также к смещению максимумов поглощения комплексов АЛК—Се и АЛК—Се—F в сторону более длинных волн. В воде они находятся соответственно при 500 и 555 нм, а в 20%-ном растворе ацетонитрила — при 538 и 568 нм. Разница в положении максимумов невелика, но вполне достаточна, если определение фтора проводить относительно «холостой пробы с реагентами».

Комплекс АЛК—Се—F имеет довольно большой максимум поглощения в ультрафиолетовой области спектра. В 20%-ном метаноле он находится при 281 нм и сопровождается падением поглощения при 325 и 258 нм. Максимум при 281 и минимумы при 325 и 258 нм пропорциональны концентрации фтора (например, при содержании 5—25 мкг F в 25 мл). Очень высокая чувствительность на фтор получается при измерении разницы между поглощением при 281 нм и поглощением в каждой из двух «прозрачных» зон.

Ямамура считает, что ультрафиолетовая область спектра непригодна для колориметрического определения фтора, так как в этой области наблюдается сильное поглощение нитратами и другими широко распространенными веществами.

Он изучил также влияние pH, температуры и ацетатов на образование комплексов АЛК—Се и АЛК—Се—F. Ямамура сообщает, что оптимальным является интервал pH 4,1—4,6 (по данным Белчера и Уэста, интервал pH 5,0—5,2). Изменение температуры в пределах 15—45 °C не влияет на окончательную величину поглощения. Ацетат-ион оказывает не только буферное действие: он влияет также на скорость образования комплекса АЛК—Се—F. Это объясняется тем, что координационная сфера содержит по крайней мере одну молекулу воды (см. формулу IX), которая замещается на ацетат-ион, гораздо быстрее вытесняющийся фторид-ионом. В отсутствие ацетата голубой комплекс АЛК—Се—F образуется постепенно и неколичественно. Такого рода способность к катализу наводит на мысль, что по крайней мере одно «вакантное» место в комплексе Се<sup>III</sup>—АЛК занято ацетат-ионом. Ценность вклада, внесенного Ямаму-

рой, состоит в том, что он нашел более эффективный состав по сравнению с составом исходного реагента.

Ямамура использовал реагент с соотношением Се:АЛК 1:2,5. Этот реагент дает устойчивое поглощение при рН 4,0—4,2 после реакции с F. При рН 4,4 чувствительность несколько ниже, но при этой кислотности допустимы более высокие концентрации сульфатов и фосфатов. Этот реагент более чувствителен, чем исходный 1:1-реагент, к помехам со стороны катионов. Реагент с соотношением Се:АЛК 2:1 менее чувствителен к помехам катионов, чем 1:1-реагент; это доказали также Гринхаф и Рили [9] для «лантанового реагента». Ямамура использовал свой модифицированный реагент для определения фтора в морской воде (см. ниже).

## 2) Определение фтора с комплексом АЛК—La

Мы кратко упомянули в предыдущем разделе о «цветной реакции фторидов», которую дает ализарин-комплексон с La и Pr. Белчер и Уэст провели сравнительное исследование [10] тройных комплексов АЛК—La—F и АЛК—Pr—F. Реакция, приводящая к образованию комплекса, содержащего празеодим, в водной среде менее чувствительна, чем реакция с церием, а реакция с лантаном чувствительнее лишь на 8%.

На чувствительность реакции с лантаном очень сильно влияет добавление ацетона. Добавление 25% ацетона является оптимальным при рН 4,3 (см. ниже методику Б).

При более подробном изучении спектров поглощения было установлено, что тройной комплекс АЛК—La—F обладает в водной среде значительным поглощением в ультрафиолетовой области. Максимум поглощения приходится на 281 нм при оптимальном интервале рН 5,0—5,2. Этот метод оказался на 200% чувствительнее исходного, в котором использовали трехвалентный церий. Лантановый метод нашел применение также при анализе различных материалов, содержащих фтор, и поэтому ниже будет полностью процитирован соответствующий текст.

*Методики (калибровочные графики).*

*Методика А.* Водный раствор (620 нм). В мерную колбу емкостью 100 мл отбирают пипеткой 10 мл 0,0005 М раствора ализарин-комплексона и затем добавляют 2 мл буферного раствора с рН 5,0—5,2 и 1—10 мл стандартного раствора фторид-иона. Наконец, при непрерывном перемешивании содержимого колбы путем ее вращения вливают 10 мл 0,0005 М раствора нитрата лантана и разбавляют до метки. Аналогично готовят раствор сравнения, который содержит все реагенты, за исключением фтора. Растворы отстаивают в сторону по крайней мере на 1,5 ч и измеряют оптическую плотность растворов, содержащих фто-

рид, в 10-миллиметровых кюветах (кварц, при 281 нм, 1-миллиметровая щель; стекло, при 620 нм, 0,05-миллиметровая щель) относительно раствора сравнения.

*Методика Б.* 25%-ный раствор ацетона. Поступают так же, как и выше, но используют 2 мл буферного раствора с рН 4,3 и приливают 25 мл ацетона после добавления раствора лантана.

*Ход определения.* Берут аликвотную часть раствора, содержащую 5—35 мкг (по методике Б—5—30 мкг) фторид-иона не более чем в 78 мл раствора, и проводят определение по методике А.

*Замечание.* При каждодневных определениях нет необходимости использовать спектроскопически чистые соли. Можно брать обычный шестиводный кристаллогидрат нитрата лантана, но необходимо установить его титр по ЭДТА, потому что соль может иметь переменный состав.

Исследование ализарин-комплексона — лантанового реагента на фтор продолжили Гринхаф и Рили [9]; они уделили особое внимание определению фтора в морской воде. Их выводы можно подытожить следующим образом:

а) Комплексы АЛК—La и АЛК—La—F в растворах, не содержащих солей, образуются почти мгновенно. Они устойчивы в течение нескольких суток. При искусственном добавлении солей [11] окраска образуется постепенно, но на ее устойчивость присутствие солей не влияет.

б) Когда используется среда с ацетоном (не менее 12 об. %), оптимальными для этой реакции являются, по-видимому, рН 4,45—4,85. Было установлено, что рН буферных растворов несколько уменьшается в присутствии солей и к холостой пробе с реагентами необходимо добавлять точное количество уксусной кислоты, чтобы рН растворов, содержащих и не содержащих соли, были одинаковы.

в) Состав реагента существенно влияет на конечную оптическую плотность. Использование 2 мл 0,002 М АЛК-комплексона даст максимальное поглощение после добавления 2 мл 0,004 М лантана при определении 25 мкг F в 25 мл. Реагент имеет соотношение АЛК:La, равное 1:2; конечная концентрация La должна быть приблизительно 0,003 М.

г) Было установлено, что водные растворы ализарин-комплексона стареют: на это указывало уменьшение их оптической плотности. Например, для раствора недельной давности поглощение 25 мкг F в 5 мл уменьшается с 0,585 до 0,528. Поскольку оптическая плотность холостой пробы с реагентами постоянна, авторы рекомендовали использовать специальный реагент, содержащий АЛК—La, ацетон и буферную смесь. Такого рода реагент можно хранить и использовать в течение одной недели.

### *Практическое применение*

Колориметрическое определение фтора с АЛК было использовано при анализе различных материалов. Из-за характера помех, которые были рассмотрены на предыдущих страницах, внимание первоначально было сконцентрировано на анализе химически сравнительно простых объектов, например воды, воздуха, содержащего следы HF, фторорганических материалов, растительных и других биологических материалов. При анализе более сложных объектов, таких, как руды, силикаты и др., первым этапом, скорее всего, будет отделение фтора путем, к примеру, перегонки, микродиффузии по Конвею, использования ионообменников и т. д.

Методики, опубликованные до настоящего времени, основываются большей частью на тщательном изучении методов, впервые использованных Белчером и Уэстом; они отличаются обычно только некоторыми деталями, например способом приготовления реагента, данными об устойчивости, оптимальном интервале pH, помехами со стороны некоторых компонентов. Все это весьма обычно для большинства новых методов, заслуживающих внимания.

#### *1) Определение фтора в воде по способу Ямамуры [8]*

**Методика.** К нейтрализованной пробе добавляют в перечисляемом порядке 2 мл буферного раствора с pH 4, 5 мл 0,001 М раствора нитрата церия, 10 мл ацетонитрила или ацетона и 5 мл 0,001 М ализарин-комплексона. Перемешивают, вращая колбу, и разбавляют до 50 мл водой. Через 20 мин измеряют оптическую плотность при 617 нм относительно холостой пробы с реагентами. Содержание F находят по калибровочному графику, построенному по данным, полученным таким же методом для растворов, содержащих 5, 10, 15, 20 и 25 мкг F.

**Замечание.** Ямамура описал [8] также два «сложных фторидных реагента», содержащих все перечисленные выше компоненты; эти реагенты пригодны для анализа сравнительно большого числа проб. Устойчивость таких растворов по данным автора составляет 2—5 сут.

Аналогичную задачу пытались решить Гринхаф и Рили [9], используя ализарин-комплексон — лантановый реагент для определения фтора, а также Мураками и Уэсуги [12].

#### *2) Определение фтора в фосфатных рудах*

Шафер [13] предложил определять содержание F и P с помощью очень интересного способа разложения проб. Тонкоизмолотый образец (0,05 г) встряхивают в воде с катионообмен-

ной смолой зеокарб 225 (10 г, Н-форма); в результате фторид и фосфат переходят в раствор, и их можно колориметрически определить в фильтрате. Фосфат-ион определяют в виде желтого фосфомолибдата ванадия, а фторид-ион — в виде комплекса  $АЛК—Se—F$ . Продолжительность встряхивания и температура зависят от природы анализируемой пробы. Большое число подобных рода образцов разлагаются количественно при встряхивании в течение 2 ч при 80 °С, для других требуется 16-часовое встряхивание. Подробное описание методики выходит за рамки этой книги, и поэтому мы отсылаем читателя к цитированной литературе.

### Другие методы

Ранее мы говорили, что ализарин-комплексонный метод применяли для анализа весьма разнообразных материалов; он основан на специальной подготовке проб, как это было, например, описано в предыдущих разделах. Отдельные применения метода по своему характеру очень специфичны и представляют интерес только для узкого круга читателей. Поэтому они не будут здесь рассматриваться; читатель может взять справку в списке цитированной литературы, который приведен в конце главы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belcher R., Leonard M. A., West T. S.*, J. Chem. Soc., 1958, 2390, Anal. Abs., 6, № 819 (1959).
2. *Headridge J. B.*, Analyst, 85, 379 (1960).
3. *Leonard M. A., West T. S.*, J. Chem. Soc., 1960, 4477.
4. *Leonard M. A.*, Ph. D. Thesis, Brimingham Univ., 1959.
5. *Belcher R., Leonard M. A., West T. S.*, Talanta, 2, 92 (1959).
6. *Belcher R., West T. S.*, Talanta, 8, 853 (1961).
7. *Johnson C. A., Leonard M. A.*, J. Pharm. Pharmac., 13 (Suppl.), 164T—168T (1961); Anal. Abs., 9, № 2748 (1962).
8. *Yamamura S. S., Wade M. A., Sikes J. H.*, Anal. Chem., 34, 1308 (1962).
9. *Greenhalgh R., Riley J. P.*, Anal. Chim. Acta, 25, 179 (1961); Anal. Abs., 9, № 1247 (1962).
10. *Belcher R., West T. S.*, Talanta, 8, 863 (1961); Anal. Abs., 9, № 2750 (1962).
11. *Lyman J., Fleming R. H.*, J. Marine Research, 3, 134 (1940).
12. *Murakami T., Uesugi K.*, Japan Analyst, 14, 235 (1965); Anal. Abs., 13, № 7160 (1966).
13. *Schafer H. N. S.*, Anal. Chem., 35, 53 (1963).

### СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jeffery P. G., Williams D.*, The determination of fluorine in deposit-gauge samples, Analyst, 86, 590 (1961); Anal. Abs., 9, № 1476 (1962).
2. *Frere F. J.*, Microdiffusion method for the determination of fluorides, Microchem. J., 6, 167 (1962); Anal. Abs., 10, № 128 (1963).
3. *Buck M.*, Determination of small contents of fluorine in plants, Z. anal. Chem., 193, 101 (1963); Anal. Abs., 10, № 5288 (1963).

4. *Hall R. J.*, Spectrophotometric determination of submicrogram amounts of fluorine in biological specimens, *Analyst*, **88**, 76 (1963); *Anal. Abs.*, **10**, № 5289 (1963).
5. *Weinstein J. H., Mandl R. H., McCune D. M., Jacobson J. S., Hitchcock A. E.*, Semiautomated method for the determination of fluorine in air and plant tissue, *Contr. Boyce Thompson Inst.*, **22**, 207 (1963); *Anal. Abs.*, **11**, № 2395 (1964).
6. *Brunzie G. F., Pflaum R. T.*, Direct spectrophotometric determination of fluorine ion, *Proc. Iowa Acad. Sci.*, **69**, 186 (1963); *Anal. Abs.*, **11**, № 2537 (1964).
7. *Ross J. M., Wade R. H., Benedict H. M.*, Rapid field method for determination of fluorine in plants, *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, **46**, 907 (1963); *Anal. Abs.*, **12**, № 249 (1965).
8. *Bäumler J.*, Micro fluorine determination in biological material, *Chimia*, **18**, 218 (1964); *Anal. Abs.*, **12**, № 5289 (1965).
9. *Bäumler J., Glinz E.*, Determination of fluoride in the microgram range, *Mittell. Lebensmitt. Hyg., Bern*, **55**, 250 (1964); *Anal. Abs.*, **12**, № 6710 (1965).
10. *Onoe T., Shimada H.*, Decimilligram analysis of fluorine in organic compounds, *Rep. Sankyo Res. Lab.*, **17**, 82 (1965); *Anal. Abs.*, **13**, № 6877 (1966).
11. *Buck M., Strastmann H.*, Determination of very small fluoride concentrations in the atmosphere, *Brennstoff-chem.*, **46**, 231 (1965); *Anal. Abs.*, **13**, № 7148 (1966).

## Глава 6

# ЭДТА КАК МАСКИРУЮЩИЙ РЕАГЕНТ В КОЛОРИМЕТРИИ

## ВВЕДЕНИЕ

Применение ЭДТА в качестве маскирующего агента в колориметрии стало уже предметом бесчисленного множества статей. Поэтому трудно дать законченную картину или классифицировать весь материал по единой простой системе. Чешское издание этой книги, написанное в 1957 г., было посвящено описанию отдельных определений в соответствии с реагентами, которые в них использовались. Этот метод не удовлетворяет современному уровню; это относится и к описанию определений отдельных элементов в порядке увеличения устойчивости их комплексов с ЭДТА. Такой подход привел бы к тому, что по соседству оказались бы такие элементы, как Ag, Be и Mg, у которых очень мало общего в отношении методов их анализа. Поэтому элементы, расположенные в периодической таблице рядом друг с другом или часто встречающиеся совместно, будут описаны в соответствующей последовательности. В то же самое время будут предприняты усилия, чтобы такое же условие, насколько это возможно, выполнялось для колориметрических реагентов. Таким образом, я попытаюсь избежать описания отдельных реагентов в большом числе разделов и повторения уже известных фактов.

Принципы маскирования, которые используются в колориметрии, главным образом те, что связаны с экстракцией хелатов, заслуживают подробного теоретического объяснения. Математическая обработка всех функций, которые имеют отношение к делу, позволила бы нам лучше всего понять истинное положение вещей, но такая возможность появляется лишь в редких случаях. Очень интересные примеры приведены в превосходной книге, написанной Рингбомом [1]. Однако в большинстве примеров нельзя получить математическое решение проблемы, особенно если не все физико-химические константы известны (в случае недавно предложенных реагентов), например когда неизвестны коэффициенты распределения, состав и константы устойчивости соответствующих хелатов,  $\alpha_{\text{H}}$ -функции реагентов, произведения растворимости нерастворимых хелатов и т. д.





условиях, например при кипячении в течение 2—3 мин; поэтому помехи, которые оно вызывает, устранить полностью невозможно.

## 1. Определение ртути по Вашаку и Шедивцу [2]

*Принцип метода.* Из среды, забуференной уксусной кислотой и ацетатом натрия, дитизон в  $\text{CCl}_4$  экстрагирует только ртуть, если присутствует достаточное количество ЭДТА (или, кроме того,  $\text{KSCN}$ , чтобы связать следы  $\text{Ag}$ ). Раствор, содержащий дитизон и дитизонат ртути, колориметрируют непосредственно.

*Методика.* К 50—100 мл раствора, помещенного в делительную воронку емкостью 150 мл, который содержит до 50 мкг  $\text{Hg}$ , добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора (1 н.  $\text{CH}_3\text{COOH} + 1$  н.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) и избыток ЭДТА, чтобы связать мешающие элементы, и затем экстрагируют точно 20 мл раствора дитизона. Хорошо встряхивают в течение 30 с, сливают слой четыреххлористого углерода через маленький бумажный фильтр в мерную колбу и измеряют поглощение, используя оранжевый светофильтр. Калибровочный график строят на основе данных, которые получают по такой же методике.

*Замечание.* Используя оранжевый светофильтр (максимум поглощения при 620 нм), измеряют поглощение неизрасходованного дитизона. Если нужно измерять непосредственно поглощение оранжевого дитизоната ртути, то следует использовать зеленый светофильтр (максимум поглощения при 500 нм).

*Приготовление раствора дитизона.* Дитизон недостаточно устойчив в присутствии атмосферного кислорода и всегда содержит небольшие количества продукта окисления, дифенилтиокарбодиазона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}(\text{S})\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ . Реагент очищают, встряхивая его раствор в хлороформе с разб. раствором аммиака; при этом продукт окисления и следы дитизонатов металлов остаются в хлороформном растворе, а чистый дитизон превращается в аммониевую соль. После отделения водный аммиачный слой подкисляют серной кислотой, а дитизон экстрагируют четыреххлористым углеродом. Стандартный запасной раствор используют для приготовления раствора для колориметрии, разбавляя его  $\text{CCl}_4$  так, чтобы в 100 мл содержалось 0,75 мг дитизона. Вашак и Шедивец рекомендуют заливать его сверху слоем разбавленного раствора ЭДТА. При этом обезвреживаются следы металлов, извлекаемых из стекла.

Авторы тщательно проверили свой метод, определяя  $\text{Hg}$  в присутствии  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Sb}$ , и получили очень хорошие результаты; только при сравнительно высоких концентрациях меди (отношение  $\text{Hg}:\text{Cu}$  около 1:600) результаты были завышенными (на 1—5%).

## 2. Определение ртути в присутствии меди

Большие количества меди постепенно экстрагируются дитизоном даже в присутствии избытка ЭДТА, так что для ртути будут получаться неправильные результаты. Фридеберг [6] проводил одновременное колориметрическое определение Hg, Ag и Cu с дитизоном и рекомендовал экстрагировать Hg сначала из кислой среды в присутствии ЭДТА. Экстракт, содержащий дитизонат Hg и небольшие количества дитизоната меди, разлагают HCl. Вся ртуть и следы меди переходят при этом в водную фазу. Затем устанавливают нужный pH и второй раз экстрагируют Hg из раствора ЭДТА. Этот метод позволяет определить Hg в присутствии 10000-кратного избытка Cu.

*Методика.* Раствор, содержащий ЭДТА (в количестве 2 экв. по отношению к меди), экстрагируют при pH 2 несколько раз раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$  (13 мг/л), пока последний экстракт не будет иметь зеленый цвет. Объединенные экстракты встряхивают дважды с 3 мл 6 н. HCl, доводят pH водного экстракта до 1,5—2, добавляют 1 мл 0,01 н. ЭДТА, экстрагируют дитизоном и проводят колориметрическое определение. Дальнейшие подробности о последовательном определении Ag и Cu, Hg и Cu, основанном на экстракции и реэкстракции соответствующих дитизонатов, читатель найдет в цитированной литературе.

Ямамура [7] видоизменил метод Фридеберга, проводя первую экстракцию в присутствии ЭДТА и лимонной кислоты раствором дитизона в ксилоле (хлорацетатный буферный раствор). Дальнейший ход анализа (реэкстракцию ксилольной фазы один раз 6 н. HCl и один раз 3 н. HCl, последующую промывку экстрактов водой (2·10 мл), установление pH  $2,75 \pm 0,1$  аммиаком, повторную экстракцию Hg в присутствии ЭДТА 0,0011 %-ным раствором дитизона в  $\text{CCl}_4$ ) автор обосновывал следующим образом. При высокой концентрации сопутствующих элементов количество ЭДТА в растворе может оказаться недостаточным из-за ее ограниченной растворимости в подкисленном растворе. Лимонная кислота частично заменяет ЭДТА. Ксилол легче воды, поэтому отделять водную фазу и промывать ксилольные растворы дитизонатов проще: нет необходимости в большом числе делительных воронок. Автор испытал свой метод определения ртути в материалах, содержавших также Fe, Ni, Cr, Al и U.

Влияние меди изучали также Като, Такеи и Окагами [8]. Они подчеркивают, что Cu нельзя замаскировать при pH ниже 4. Экстракция к тому же замедляется в присутствии 0,01 М ЭДТА, но не ДЦТА.

*Замечание.* Кроме влияния катионов на экстракцию Hg дитизоном, были исследованы и другие эффекты. Например, при определении ртути в процессе электролиза NaCl необходимо

восстанавливать свободный хлор  $\text{NaHSO}_3$ . Вместе с тем Авая [9] рекомендует количественно окислять одновалентную ртуть в электролитическом едком натре смесью  $\text{HCl}-\text{HClO}_3$ .

Производные дитизона, например динафтилтиокарбазон и *о*, *о'*- или *п*, *п'*-диметилдитизон (ди-*о* или ди-*п*-толуилтиокарбазон), имеют почти такую же чувствительность, как и дитизон, но они более избирательны по отношению к ртути. Применение *о*, *о'*-диметилдитизона позволяет маскировать более высокие количества  $\text{Cu}$  с помощью ЭДТА при  $\text{pH}$  1—3 [10]. Согласно Такеи [11], 30 мкг  $\text{Hg}$  можно количественно экстрагировать при  $\text{pH}$  2—7 в присутствии не более 20 мг  $\text{Pb}$  и 200 мг  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ , не прибегая к маскированию. Хлориды не мешают в концентрации вплоть до 1,5 М, если экстракцию проводить при  $\text{pH}$  выше 3,5. С помощью ЭДТА можно маскировать 100-кратный избыток меди.

Еще более перспективно в некоторых отношениях применение динафтилтиокарбазона [12]; при этом можно не маскировать  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  в количествах вплоть до 200 мг каждого металла.

Этот же реагент имеет преимущества при маскировании меди, но он уступает диметильному производному. Как и в случае дитизона, нужно маскировать  $\text{Bi}$  с помощью ЭДТА. Реагент чувствительнее по отношению к  $\text{Hg}$ , чем *о*, *о'*-производное. Введение *п*-метильных групп в *п*, *п'*-производном приводит к повышению чувствительности в отношении ртути, цинка, кадмия и свинца, но избирательность в отношении ртути остается неизменной [13].

### **Практическое применение**

Определение следов ртути имеет большое значение при решении задач здравоохранения. Ртуть следует определять везде, где она может накопиться в опасных для людей количествах (прежде всего на горнорудных и химических предприятиях). Окружающая среда также нуждается в охране от действия довольно летучей ртути и ее соединений. Таким образом, анализировать приходится весьма различные объекты, например воздух, минеральное сырье, которое трудно разложить, растительные или животные материалы, кровь, мочу, органы человека после вскрытия или биопсии. Ртуть обычно присутствует в небольших количествах, и из-за ее летучести пробы необходимо обрабатывать осторожно; поэтому такие определения требуют больших затрат труда и времени. Провести анализ проб воздуха или промышленных выбросов довольно просто. Анализ обычно заключается в улавливании ртути из отходящих газов азотной кислотой и т. д. При анализе некоторых видов минерального сырья достаточно нагревать пробы надлежащим образом и улавливать

пары ртути на золотой крышке. Другой метод состоит в осторожном разложении пробы кислотами. Озоление органических веществ также требует большой осторожности. Получающиеся в итоге растворы всегда содержат другие металлы, которые были в пробе (железо из проб крови и другие микроэлементы, присутствующие после разложения, например ткани печени и т. д.).

Ртуть, естественно, известна также как каталитический яд и как вещество, оказывающее вредное влияние на качество некоторых материалов (например, на металлический селен). Аналитический контроль за содержанием Hg абсолютно необходим во всех таких случаях. Там, где предполагается присутствие других металлов, лучше всего маскировать их с помощью ЭДТА. Несколько примеров приведено ниже.

### *Определение ртути в рудах по Патровскому [14]*

**Методика.** К пробе (0,5—1,0 г) добавляют 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , осторожно нагревают и добавляют 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Упаривают на песчаной бане до небольшого объема, разбавляют 5 мл воды и фильтруют. Фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки. К аликвотной части раствора, содержащей около 15 мкг Hg, добавляют 5—10 мл 0,1 М ЭДТА, затем 5—10 мл 20%-ного раствора KSCN, чтобы связать Ag, и устанавливают pH 2—3 с помощью ацетата натрия. Экстрагируют 15 мл 0,001%-ного раствора дитизона, встряхивая 1 мин. Органическую фазу встряхивают с 10%-ным аммиаком (два раза порции по 15 мл), содержащим несколько капель ЭДТА, фильтруют и измеряют поглощение при 490 нм относительно холостой пробы.

### *Определение ртути (0,005—0,1%) в рудах типа тетраэдрита*

**Принцип метода.** Гашек [15] рекомендует предварительно отгонять Hg из среды, содержащей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и HCl. Hg определяют в дистилляте с дитизоном.

**Методика.** К 1 г пробы в высоком стакане емкостью 250 мл приливают небольшое количество воды, перемешивают, затем вносят 20 мл царской водки и осторожно упаривают на водяной бане до половины исходного объема. Переносят в колбу для перегонки емкостью 250 мл, стакан обмывают 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и сливают кислоту в колбу для перегонки. Содержимое колбы отгоняют в колбу емкостью 100 мл до появления белого дыма и затем по каплям добавляют 30 мл HCl (1:1) и 0,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ . Вся операцию (добавление по каплям и перегонку) следует проводить в течение 45 мин; температура отгоняемого пара

должна быть 110—130 °С. Соединительную трубку и холодильник ополаскивают дистиллированной водой, собирая промывные воды в мерную колбу, и доливают до метки.

В делительную воронку емкостью 250 мл наливают 50 мл ацетатного буферного раствора (1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ +1 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), 10 мл 0,1 н. ЭДТА и аликвотную часть (1—5 мл) дистиллята. В приготовленном таким способом растворе растворяют 2 г мочевины, 0,2 г хлоргидрата гидроксиламина и дают постоять 2 мин. Доводят объем раствора до 100 мл (рН должен быть 3,4—4,6), добавляют 5 мл  $\text{CCl}_4$  и встряхивают 1 мин. Отделяют органическую фазу, в водную фазу вносят пипеткой точно 20 мл раствора дитизона (см. ниже) и встряхивают 45 с. После разделения фаз отфильтровывают органический слой через фильтр диаметром 11 см (с белой лентой) в 2-сантиметровую кювету (первые несколько миллилитров раствора отбрасывают), плотно закрывают кювету крышкой и сравнивают этот раствор с  $\text{CCl}_4$  в колориметре при длине волны 620 нм.

Калибровочный график получают, используя растворы хлорной ртути, содержащие 0, 0,01, 0,015, 0,02 и 0,025 мг Hg, которые вносят пипеткой в смесь 50 мл ацетатного буферного раствора, 10 мл ЭДТА и 0,25 мл HCl (1:1).

*Раствор дитизона.* Растворяют 3,75 мг дитизона в 500 мл  $\text{CCl}_4$ , фильтруют в делительную воронку емкостью 1000 мл, содержащую 200 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и несколько кристалликов сульфата натрия. Энергично встряхивают 10 мин и повторяют всю операцию. Органическую фазу фильтруют через фильтр с синей лентой в бутыл из темного стекла со стеклянной притертой пробкой; сверху наливают приблизительно 100 мл 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей несколько кристалликов сульфата натрия.

*Замечание.* Сравнив с двумя другими колориметрическими методами — с диэтилдитиокарбаматом меди и с так называемым меркупралем (комплексом меди с тетраэтилтиурамдисульфидом), авторы пришли к выводу, что дитизиновый метод самый точный и дает наиболее воспроизводимые результаты.

### *Определение ртути (и серебра) в соединениях урана*

*Принцип метода.* Метод, рекомендованный Маречекон и Сингером [16], представляет собой модифицированный метод Фридеберга [6]. Медь вначале связывают ЭДТА, а Hg и Ag экстрагируют вместе дитизоном. Органическую фазу обрабатывают водным раствором аммиака для удаления избытка дитизона. Раствор дитизонатов ртути и серебра обрабатывают NaCl и колориметрируют при 620 нм (выделившийся дитизон эквивалентен содержанию серебра), а затем при 485 нм. Поглощение в последней полосе соответствует первоначально присутствовавшему

дитизонату ртути и несвязанному дитизону. При работе по этой методике необходимо иметь два калибровочных графика для экстинкции несвязанного дитизона при 620 и 485 нм. Для колориметрического определения наиболее благоприятны концентрации ртути от 0 до 20 мкг (2-сантиметровая кювета).

**Методика.** В делительную воронку емкостью 50 мл помещают 10—15 мл раствора урана, содержащего до 3 г U и не более 1%  $\text{Cl}^-$ -ионов, и добавляют 1 мл 2%-ного раствора ЭДТА. Доводят pH до 3 аммиаком (1:1) или 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и затем экстрагируют 5 мл 25 мкМ дитизона (маленькими порциями) до появления устойчивой зеленой окраски при встряхивании в течение 1 мин. Водную фазу промывают 5 мл  $\text{CCl}_4$ , экстракты соединяют и трижды промывают (10 мл) водным раствором аммиака (1+300). После этого экстрагируют смесью 1 мл 0,03 н.  $\text{HCl}$  и 1,5 мл 20%-ного  $\text{NaCl}$ . Органическую фазу переносят в мерную колбу на 25 мл (водную фазу еще раз промывают  $\text{CCl}_4$ ), доливают до метки и измеряют экстинкцию в 2-сантиметровой кювете при 485 и 620 нм.

Авторы сообщают, что по этой методике можно определить  $1 \cdot 10^{-4}\%$  Hg или Ag в уране и его соединениях.

### *Определение ртути в металлическом селене*

Метод, разработанный Поллоком [17], напоминает только что описанный. Колориметрическое определение проводят с раствором дитизона в хлороформе, а следы всех других элементов маскируют ЭДТА. Согласно результатам, полученным автором, данным методом можно определить 0,28—9,79 мкг Hg в 0,5 г селена.

Подробности читатель найдет в цитированной работе.

### *Определение ртути в активированном угле*

При синтезе винилхлорида из ацетиленов и хлористого водорода в качестве катализатора используется активированный уголь, содержащий 8—10 вес. %  $\text{HgCl}_2$ . Ховден [18] сообщил, что содержание ртути в катализаторе варьирует от нуля до величин, которые превышают исходные. Поэтому существенно иметь быстрый и надежный метод определения Hg. Ховден пытался использовать различные способы разложения пробы, например сжигание в бомбе Парра, окисление дымящей серной кислотой и персульфатом и метод Шенигера [19, 20]. Все эти методы дают заниженные результаты для ртути. Экстракция ацетоном также оказалась неудовлетворительной. Вместе с тем Ховден полагает, что экстракция с помощью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  или отгонка ртути из кварцевого прибора дает хорошие результаты. Эти методы тре-

буют больших затрат времени, равно как и окисление царской водкой и перекисью водорода, которое использовали Шинглиар и Капишинская [21] при гравиметрическом определении Hg в указанных катализаторах. Гораздо более удобен метод прямой экстракции с использованием ЭДТА, который позволяет за 30 мин полностью экстрагировать ртуть из маленьких проб активированного угля. Это интересный пример использования ЭДТА одновременно как реагента для экстракции, так и для маскирования, что можно применить в принципе и в других случаях. Поэтому мы приводим здесь методику.

**Методика.** В центрифужной пробирке смешивают 20—30 мг измельченного в порошок катализатора с 5 мл 0,1 М ЭДТА и 15 мл буферного раствора с pH 10 (70 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 610 мл 12 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и экстрагируют, встряхивая 30 мин. После центрифугирования отбирают пипеткой 5 мл надосадочной жидкости в мерную колбу на 100 мл. Доливают до метки и в аликвотной части этого раствора определяют ртуть с дитизоном. Метод пригоден для определения ртути в отработанном катализаторе. Конкретных результатов авторы не приводят [18].

### *Определение ртути в растениях*

Ртутьорганические соединения используются для опрыскивания садов, а аэрозольные препараты — для обработки томатов в теплицах, так что имеется определенная опасность загрязнения продукции следами ртути\*. Самая большая трудность при определении низких концентраций ртути (до 25 мкг в 50 г растительного сырья) состоит в минерализации пробы. Пиккард и Мартин [22] провели критическую оценку старых способов озоления. Растительное сырье (плоды, бобы кофе) окисляли серной и азотной кислотами в тщательно контролируемых условиях. Во время экстракции ртути дитизоном для маскирования всех других микроэлементов использовали ЭДТА и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Раствор дитизоната ртути исследовали спектрофотометрически при 490 нм. Извлечение ртути из искусственно составленных проб было очень хорошим; можно определять вплоть до  $0,5 \cdot 10^{-4}\%$  ртути при навесках 50 г.

### *Определение ртути в органах человека и в крови*

Этот анализ очень важен при исследовании органов человека или мочи. Процесс озоления необходимо проводить так, чтобы

---

\* В СССР подобного рода методы защиты растений не практикуются. Ртутьорганические препараты разрешено применять в СССР только для протравливания семенного материала при посеве зерновых. — *Прим. перев.*



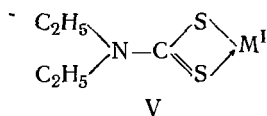
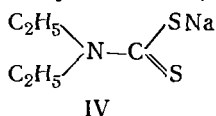
не происходило потерь ртути. Озоленный материал всегда содержит другие элементы, которые при использовании дитизионового метода следует маскировать. Подробное исследование этой задачи провели Микеттукова и Кацл [23].

Для озоления применяли серную, а затем азотную кислоты. Чтобы предотвратить потери ртути, озоление проводят в колбе, снабженной соответствующим холодильником. Разложение заканчивали обработкой перманганатом калия, а окислы азота количественно разлагали, добавляя мочевины. Определения опять-таки проводили в присутствии ЭДТА путем экстракции дитизионом. По данным авторов, можно определить вплоть до 0,2 мкг Hg в 1 г крови или органа.

Хамагучи, Курода и Хосохара [24] исследовали возможность соосаждения Hg с теллуrom из биологических проб при восстановлении хлористым оловом в присутствии винной кислоты и солянокислого гидроксилamina. Отделение Hg из озоленных проб изучали с помощью изотопа  $^{203}\text{Hg}$ . Определение заканчивали с дитизионом в присутствии ЭДТА. Метод позволяет определять  $1 \cdot 10^{-4}\%$  Hg при навесках в 1 г. Сообщается, что при этом нет необходимости в полном разложении органического вещества, как этого требуют обычные методы.

## 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ (NaДДК)

Диэтилдитиокарбамат натрия (IV), называемый также купра-лем, использовал уже Делепен [25] в 1908 г. Это соединение и большое число его производных образуют нерастворимые в воде комплексы (V) с большинством катионов; эти комплексы растворимы в неполярных растворителях (хлороформ, эфир,  $\text{CCl}_4$ , этилацетат, бутилацетат).



Коричневая соль меди дает наиболее интенсивную окраску. Даже следы этого металла окрашивают органические растворители в интенсивный желтый или желтовато-коричневый цвет.

Боде [26—29] уделил большое внимание реакциям NaДДК. Он исследовал не только условия экстракции отдельных карбаматов, но и влияние комплексообразующих агентов, например цианида калия и ЭДТА. На рис. 21, заимствованном из его работы [27], показаны возможности этого реагента в сочетании

с ЭДТА и другими комплексообразующими агентами. Вместе с тем многие карбаматы представляют собой белые или слегка желтоватые осадки, которые, будучи растворенными в органических растворителях, несколько не увеличивают поглощения

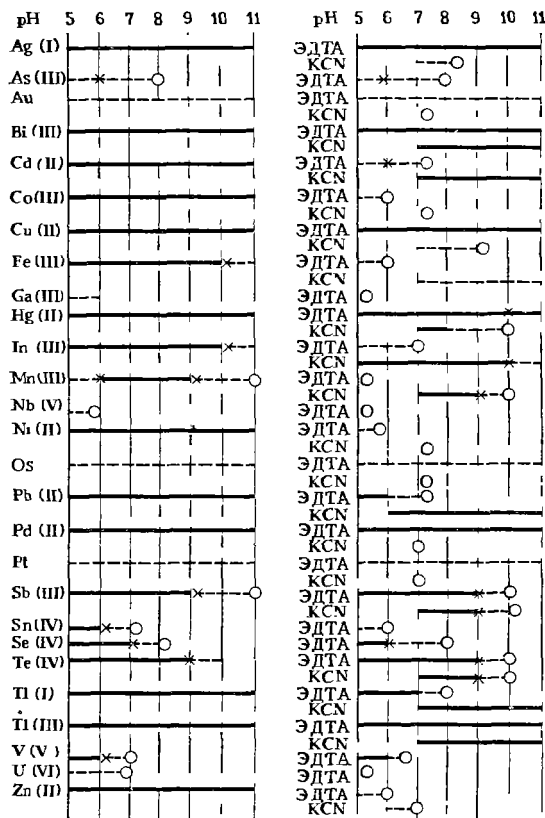


Рис. 21. Влияние pH, ЭДТА и KCN на осаждение и экстракцию катионов при обработке NaДДК по Боду [27].

— количественная экстракция; ○ не экстрагируется при pH выше указанного; — — — неполная экстракция

в видимой области спектра, а поглощают только в ультрафиолетовой области. К таким элементам относится Hg (см. ниже).

### Определение ртути по методу Хаккила и Уотербери [30]

Карбамат ртути имеет максимум поглощения при 278 нм и молярный коэффициент погашения около 33 000. Его можно количественно экстрагировать  $CCl_4$  в широком диапазоне pH (от

4 до 11). По данным автора, оптимальным является интервал рН 8,5—10, когда в растворе присутствуют ЭДТА и KCN. Реагент столь же хорошо экстрагируется и при рН ниже 8,5; это приводит к значительному поглощению в ультрафиолетовой области. При рН выше 10 ртуть соосаждается с железом, если оно имеется в растворе.

**Методика.** К аликвотной части пробы, содержащей 10—60 мкг Hg, добавляют 1 мл  $\text{HNO}_3$  (плотность 1,42) и нагревают на водяной бане 10 мин, чтобы количественно окислить одновалентную ртуть. После этого приливают 5 мл ЭДТА (см. ниже) и подщелачивают 20%-ным раствором NaOH до рН 9,3—10, проверяя рН с помощью рН-метра. Полученный раствор обрабатывают 1 мл раствора 1%-ного KCN, 1 мл 0,2%-ного раствора реагента и 10 мл  $\text{CCl}_4$ , перемешивают 5 мин электрической мешалкой, обмывают мешалку, дают постоять 10 мин, чтобы分离лись фазы, и отбирают пипеткой 4 мл органической фазы в кварцевую кювету. Поглощение измеряют при 278 нм относительно чистого  $\text{CCl}_4$ .

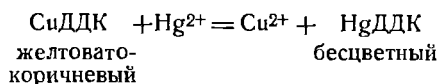
**Реагенты.** ЭДТА. 50 г ЭДТА и 25 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворяют в 800 мл дистиллированной воды, подщелачивают 20%-ным раствором NaOH до рН 9,0—9,5 и разбавляют до 1 л.

0,2%-ный раствор NaДДК. 0,20 г реагента растворяют в воде с 2 каплями 20%-ного раствора NaOH и водой доводят объем раствора до 200 мл. Раствор дважды экстрагируют  $\text{CCl}_4$  (25 мл) в течение 5 мин. После отстаивания осторожно декантируют органический слой. Полученный раствор достаточно устойчив; такие растворы можно использовать в течение 6 недель. Указания, которые дают авторы, по-видимому, противоречат условиям экстракции Hg в присутствии ЭДТА и KCN (рис. 21). По Боду [28, 29], KCN снижает экстрагируемость меди значительно сильнее, чем экстрагируемость ртути. Хаккила и Уотерберри утверждают, что в данном диапазоне концентраций 10 мг KCN не оказывают существенного влияния на результаты для ртути и в то же время количественно маскируют 2 мг Cu. Они приводят ряд результатов определения 10 мкг Hg в присутствии 1—2 мг других элементов.

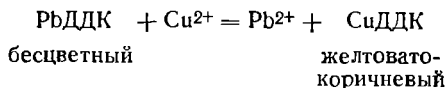
## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ МЕДИ ( $\text{CuDDK}$ )

Растворимость «карбаматов» металлов меняется очень сильно. Она увеличивается в ряду Hg, Ag, Bi, Cu и т. д., так что один катион можно количественно экстрагировать раствором более растворимого карбамата другого металла.

Очень легко протекает, например, реакция



или



Вашак и Шедивец [31] применили первую реакцию для колориметрического определения Hg без маскирования других элементов с помощью ЭДТА. Определению мешает только серебро.

Принцип метода заключается в том, что раствор  $\text{Cu(ДДК)}_2$  в  $\text{CCl}_4$ , поглощение которого известно, встряхивают с раствором, содержащим следы ртути. При этом количественно образуется бесцветный комплекс  $\text{Hg(ДДК)}_2$ . Содержание Hg определяют по уменьшению поглощения раствора  $\text{Cu(ДДК)}_2$ . Этот интересный принцип имеет гораздо более широкое применение. В качестве примера можно указать экстракцию следов меди карбаматом свинца из растворов солей свинца и др. При этом нет необходимости в разделении или использовании операций, требующих больших затрат времени или средств. Некоторые примеры будут рассмотрены ниже.

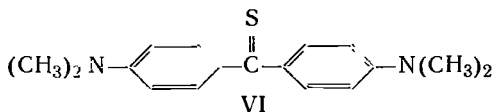
Метод Вашака и Шедивца был использован, например, Тертуленом, Буйзе и ван Кольмешатом [32] для определения ртути в сплавах меди. Одновременно можно определить серебро (оба элемента присутствуют в количествах 10—100 мкг). В аликвотной части растворов авторы определяли только ртуть, маскируя Ag бромистым калием.

Другие соединения подобного строения обладают аналогичными свойствами. К ним относятся тетраэтилтиурамдисульфид (ТЭТД), который называют также меркупралем [33], или бис-(2-оксиэтил)дитиокарбамат [34]. Растворы соли меди и ТЭТД в бензоле были использованы для экстракции и определения Hg в рудах. Применение ЭДТА нельзя полностью сбрасывать со счетов, так как Hg может адсорбироваться на продуктах гидролиза металлов, которые сами по себе не взаимодействуют с реагентом (Al, Cг и др.).

## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ С ТИОКЕТОНОМ МИХЛЕРА (ТКМ)

Тиокетон Михлера (ТКМ), представляющий собой 4,4'-бис-(диметиламино)тиобензофенон (VI), впервые был предложен [35] в качестве индикатора для определения Hg с NaCl. Его

также рекомендовали [36] в качестве очень чувствительного реагента на Hg, Pd и благородные металлы



Позднее Ченг и Гойдиш [37] предложили использовать ТКМ для колориметрического определения Hg. Hg и Pd образуют с ТКМ красновато-фиолетовые комплексы, которые можно экстрагировать изоамиловым спиртом. ЭДТА в обоих случаях не влияет на течение реакции, и это позволяет легко маскировать все другие мешающие элементы. По данным Ченга, ТКМ — один из наиболее чувствительных реагентов на ртуть. Сенделл приводит для чувствительности величину 0,0017 мкг/см<sup>2</sup> (при оптической плотности 0,001) в водных растворах и 0,0023 мкг/см<sup>2</sup> в изоамиловом спирте. По этому же определению чувствительность дитизона в CCl<sub>4</sub> 0,0044 мкг/см<sup>2</sup>. Молярный коэффициент погашения для водных растворов составляет 117 000, а в изоамиловом спирте 88 000 [37]. Реакция с избытком реагента приводит к образованию комплекса состава 1:3 (Hg:ЗТКМ). Реакция со ртутью протекает очень быстро; при оптимальных условиях окраска развивается в течение 2 мин (оптимальный pH находится в узком интервале 3,0±0,2).

**Методика.** К раствору, содержащему 0—25 мкг Hg, добавляют 1 мл ацетатного буферного раствора, разбавляют приблизительно до 20 мл и аммиаком или уксусной кислотой устанавливают pH 3,0±0,2. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 125 мл и экстрагируют 10 мл 0,0001 М ТКМ в изоамиловом спирте. Фильтруют через стеклянную вату; поглощение измеряют при 550 нм относительно холостой пробы. Иодиды, тиосульфаты и сульфиты маскируют ртуть и не дают ей реагировать с ТКМ. Значительное влияние на результаты оказывают другие восстановители: аскорбиновая кислота, солянокислый гидроксилламин. ЭДТА лишь частично предотвращает восстановление. Ченг приводит несколько примеров определения 20 мкг Hg в присутствии 1 мг Zn, Cu, Ni, Fe, которые он маскировал 0,1 мМ ЭДТА, и 0,25 мг Ag, замаскированного хлористым натрием. Практическое значение метода трудно оценить, так как он относительно новый.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ringbom A., Complexation in Analytical Chemistry, Interscience, New York, 1963.
2. Vašák V., Sedivec V., Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 1076 (1950).
3. Erdey L., Rády G., Fleps V., Acta Chim. Hung., 5, 133 (1954); Anal. Abs., 3, № 1458 (1955).

4. Hynes W., Yanowski K., Ransford E., Mikrochem. Mikrochim. Acta, 35, 160 (1960).
5. Горюшина В. Г., Гайлис Е. Я., Завод. лаб., 22, 905 (1956).
6. Friedeberg H., Anal. Chem., 27, 305 (1955).
7. Yamamura S. S., Anal. Chem., 32, 1896 (1960).
8. Kato T., Takei S., Okagami A., Technol. Report Tohoku Univ., 21, 107 (1957); Anal. Abs., 5, № 795 (1958).
9. Awaya H., Japan Analyst, 9, 305 (1960).
10. Takei S., Kato T., Technol. Reports Tohoku Univ., 21, 135 (1957); Anal. Abs., 5, № 767, Part II (1958).
11. Takei S., Japan Analyst, 6, 630 (1957); Anal. Abs., 5, № 2550 (1958).
12. Takei S., Kato T., Technol. Reports Tohoku Univ., 24, 85 (1959); Anal. Abs., 7, № 4151 (1960).
13. Takei S., Schibuya K., Kato K., Technol. Reports Tohoku Univ., 21, 123 (1957); Anal. Abs., 5, № 767, Part I (1958).
14. Patrovský V., Rudy, 12, 207 (1964); Anal. Abs., 12, № 5052 (1965).
15. Hašek Z., Hutnické listy, 20, 426 (1965); Anal. Abs., 13, № 6124 (1966).
16. Mareček J., Singer E., Z. anal. Chem., 203, 336 (1964).
17. Pollock E. N., Talanta, 11, 1548 (1964).
18. Hovden H., Acta Chim. Scand., 13, 194 (1959).
19. Schöniger W., Microchim. Acta, 1955, 123.
20. West T. S., Chem. Age (London), 80, 193.
21. Singliar M., Kapišinska V., Chem. Zvesti, 11, 411 (1957); Anal. Abs., 5, № 2300 (1958).
22. Pickard J. A., Martin T. J., J. Food and Agriculture, 11, 374 (1960); Anal. Abs., 8, № 1267 (1961).
23. Miketukova V., Kácl K., Archiv Toxikologie, 20, 242 (1964); Chem. Abs., 62, 6789f (1965).
24. Hamaguchi H., Kuroda R., Hosohara K., Japan Analyst, 9, 1035 (1960); Anal. Abs., 9, № 3836 (1962).
25. Delépine M., Bull. Soc. Chim. France, 1908, 652; Chem. Abs., 2, 2768 (1908).
26. Bode H., Z. anal. Chem., 142, 144 (1954).
27. Bode H., Z. anal. Chem., 143, 182 (1954).
28. Bode H., Z. anal. Chem., 144, 90 (1955).
29. Bode H., Z. anal. Chem., 144, 165 (1955).
30. Hakala E. A., Waterbury G. R., Anal. Chem., 32, 1340 (1960).
31. Vašák V., Sedivec V., Chem. listy, 45, 437 (1951).
32. Tertoolen J. W. F., Buijze C., van Kolmeschate G. J., Chemist-Analyst, 52, 100 (1963); Anal. Abs., 11, № 4752 (1964).
33. Michal J., Pavliková E., Zýka J., Z. anal. Chem., 159, 321 (1958); Anal. Abs., 5, № 3281 (1958).
34. Hikimo S., Yoshida H., Yamamoto M., Japan Analyst, 10, 508 (1961); Anal. Abs., 10, № 3125 (1963); Chem. Abs., 58, 6181/82a.
35. Gehauf B., Goldenson J., Anal. Chem., 22, 498 (1950).
36. Cheng K. L., Lott P. F., Proc. Internat. Symp. Microchem. Techniques, pp. 317—331, Wiley (Interscience), New York, 1962.
37. Cheng K. L., Goydsh B. L., Microchem. J., 10, 158 (1966).

## СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popea F., Jemăneanu M., Determination of Hg-traces in rocks and soils in the presence of other cations. I. The spectrophotometric monocolour method. II. The Spot colorimetric method, Stud. Cercet. Chim. (Bucuresti), 8, 607 (1960); Anal. Abs., 8, № 4953 (1961).
2. Hosohara K., Kuroda R., Hamaguchi H., Photometric determination of mercury in water, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 347 (1961); Anal. Abs., 9, № 4506 (1962).

3. Kudsk F. N., Determination of mercury in biological materials; a specific and sensitive dithizone method, Scand. J. Clin. Lab. Invest., **16**, 575 (1964).
4. Kudsk F. N., Determination of mercury in dithizone extracts by U. V. photometry, Scand. J. Clin. Lab. Invest., **17**, 171 (1965).

## 2. СЕРЕБРО

Серебро образует один из наименее прочных комплексов с ЭДТА. Он имеет состав  $\text{AgY}^{3-}$  ( $\log K=7,2$ ) [1]. В слабокислой среде в присутствии избытка ЭДТА серебро реагирует с рядом неорганических анионов (за исключением хромат-иона) и органических реагентов, которые рекомендованы для определения Ag. Поэтому существует большой выбор чрезвычайно селективных реакций для колориметрии следов Ag.

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С ДИТИЗОНОМ

Впервые о цветной реакции Ag с дитизоном упоминалось в работе Вашака и Шедивца [2] по колориметрическому определению ртути. Эрдеи, Ради и Флепс [3] сообщили, что определению Ag в слабокислой среде в присутствии ЭДТА препятствует только Hg, но ртуть можно удалить из пробы, например, при нагревании.

**Методика.** К раствору, содержащему 2—10 мкг Ag, добавляют приблизительно в 10 раз больше ЭДТА, чем это необходимо для связывания посторонних катионов, и приливают 5 мл уксусной кислоты (1:4) и 20 мл 20%-ного раствора ацетата натрия, чтобы установить pH, равный 4—5. Разбавляют до 50 мл и добавляют из бюретки небольшое количество раствора дитизона в  $\text{CCl}_4$ . Встряхивают несколько минут в делительной воронке, сливают органический слой и повторяют экстракцию новыми аликвотными порциями дитизона до прекращения появления розовой окраски. Объединенные экстракты переносят в другую делительную воронку и встряхивают с 25 мл водного раствора аммиака (1:1000), чтобы удалить непрореагировавший дитизон. Полученный золотисто-желтый раствор дитизоната серебра выливают в мерную колбу емкостью 20 мл и доливают до метки чистым  $\text{CCl}_4$ . Авторы измеряли поглощение фотометром Пульфриха со светофильтром S 50. Данные для калибровочного графика получали аналогичным образом. Применение ЭДТА дает то преимущество, что маскируются следы элементов, которые часто содержатся в реактивах. Этот факт согласуется с наблюдениями Вашака и Шедивца [2]. Вместо колориметрического окончания можно титровать раствором дитизона. Титрование состоит в добавлении маленьких аликвотных порций дитизона к испытуемому раствору, содержащему достаточное

количество ЭДТА, и отделении органической фазы после встряхивания; титрование продолжают до прекращения изменения окраски дитизона. Авторы пишут, что этот метод позволяет определить серебро в отношении  $1:10^6$  к другим элементам. Ошибка определения 5%. Серебро можно определить, начиная с концентрации 0,0001%.

Другие авторы также изучали метод с дитизоном и ЭДТА. Большинство придерживаются способа экстракции Ag с помощью  $\text{CCl}_4$  и предпочитают исследовать возможные помехи. Новый способ экстракции описали Беттеридж и Уэст [4]. Этот способ позволяет при однократной экстракции полностью извлечь 10 мкг — 5 мг Ag из 100 мл раствора. Авторы установили, что дибутиламиновый комплекс Ag образует с салициловой кислотой ионный комплекс, который можно экстрагировать метилизобутилкетон. Определение имеет дитизиновое окончание. Некоторые элементы, например Pb, Fe, Cu, Tl, Al, Zn, Mg, Co, Ni и Ca, маскируют антранилдиуксусной кислотой, чтобы предотвратить их экстракцию. Ртуть таким методом нельзя отделить от серебра.

Метод, описанный Хара [5], заключается в прямом определении Ag без экстракции, с использованием спиртового раствора дитизона. Интенсивность красной окраски дитизоната серебра в аммиачном растворе, содержащем 0,005% дитизона, можно измерить с фильтром при 562 нм в 10-сантиметровой кювете. Закон Ламберта—Бера выполняется для концентраций 0,1— $1 \cdot 10^{-3}\%$ .

Максимальное поглощение для данного количества серебра получено при добавлении 10 мл реагента к аммиачному раствору. Присутствие аммиака (10 мл, 1:1) не влияет на поглощение. Комплекс устойчив в течение 2 ч. В присутствии ЭДТА 50-кратный избыток меди и золота не мешает определению серебра, нитрат аммония (100-кратный избыток) не оказывает никакого действия.

## 1. Определение серебра в присутствии меди

Относительно того, влияет ли комплекс меди и ЭДТА на результаты определения Ag с дитизоном, нет однозначных литературных данных. Эрден [3] сообщает, что 50 000-кратный избыток меди не будет мешать, если значительно увеличить объем экстрагируемого раствора. Обычная методика будет все еще давать хорошие результаты при отношении Ag:Cu 1:200 вплоть до  $10^{-3}\%$ -ной концентрации серебра. Среди исследователей преобладает мнение, впервые высказанное Фридебергом [6], что из растворов с pH ниже 3,5 медь экстрагируется медленно. Кавахата и сотр. [7] считают, что маскирование Cu не дает надеж-



ных результатов в присутствии сравнительно большого количества железа и при использовании растворов дитизона в бензоле. Читатель может составить свое собственное мнение на основе следующих опубликованных методик.

### *Определение серебра по Эрдеи [3]*

**Методика.** В делительную воронку емкостью 350 мл вносят пипеткой раствор, содержащий до 200 мг  $\text{Cu}$ , добавляют 2 г ЭДТА в виде водного раствора и затем 80 мл 10%-ного раствора ацетата натрия и 20 мл уксусной кислоты (1:4). Последовательно экстрагируют небольшими порциями дитизона, как было только что описано.

### *Определение серебра по Фридебергу [6]*

**Методика.** К раствору, содержащему  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ , добавляют ЭДТА в количестве 2 экв меди и пять раз экстрагируют при pH 3,5 раствором дитизона с концентрацией  $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ . Объединенные экстракты, кроме дитизоната серебра, будут содержать небольшие количества дитизоната меди. Дитизонат серебра разрушают, экстрагируя смесь 3 мл 10%-ного раствора  $\text{NaCl}$ , содержащего 0,015 н.  $\text{HCl}$ . Водную фазу, которая содержит только  $\text{Ag}$ , разбавляют до 60 мл и затем второй раз экстрагируют раствором дитизона с концентрацией  $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ .

Можно ограничиться указанием только одного из полученных результатов. В растворе, содержащем 200 мг  $\text{Cu}$  и 30 мкг  $\text{Ag}$ , было обнаружено по этой методике 27 мкг  $\text{Ag}$ .

**Замечание.** В этой работе одновременно был решен вопрос, касающийся хлоридов. Растворы серебра, не содержащие хлорид-ионов, можно экстрагировать при pH 2 количественно (но при этом будет мешать медь). При содержании менее 1% хлоридов экстракцию необходимо проводить при pH 3,5. При pH 5  $\text{Ag}$  можно экстрагировать в присутствии 20% хлористого аммония.

## **2. Определение серебра в присутствии ртути**

Предельное содержание  $\text{Hg}$  по Фридебергу [6] равно нескольким миллиграммам. Сначала  $\text{Hg}$  экстрагируют значительно более концентрированным раствором дитизона (100 мг/л) из раствора 0,02 н. по  $\text{HCl}$ , содержащего 10%  $\text{NaCl}$ . После этого экстрагируют  $\text{Ag}$  при pH 5. Добавление ЭДТА также может иметь некоторый смысл для маскирования других элементов, присутствующих в следовых количествах.

### *Практическое применение*

Метод с ЭДТА и дитизоном использовали при анализе руд и главным образом при определении серебра в очень чистых металлах или их сплавах. Приводим несколько практических примеров.

#### *Определение серебра в золоте высокой чистоты по Миямото [8]*

*Принцип метода.* Золото экстрагируют этилацетатом, остатки его восстанавливают солянокислым гидроксиламином, а серебро (не восстанавливающееся вместе с золотом) экстрагируют дитизоном. Медь количественно маскируют ЭДТА.

*Методика.* Растворяют 1 г золота в 10 мл царской водки и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 10 мл 3 н. HCl и разбавляют до 20 мл, чтобы концентрация HCl была 2 н. Раствор экстрагируют 7 и 10 мл этилацетата, отделяют слои, водный слой некоторое время нагревают с 1 мл 10%-ного солянокислого гидроксиламина, затем упаривают с 2 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2) до появления белого дыма. После этого охлаждают, разбавляют до 20 мл дистиллированной водой, добавляют 2 мл 3%-ного раствора ЭДТА, устанавливают pH 2 разбавленным раствором аммиака и экстрагируют 0,001%-ным раствором дитизона в CCl<sub>4</sub> до тех пор, пока органическая фаза не приобретет устойчивой окраски. Из органической фазы серебро экстрагируют 3 мл смеси 20%-ного раствора NaCl и 0,03 н. HCl (1:1), разбавляют до 60 мл водой и еще раз экстрагируют Ag 10 мл 0,001%-ного раствора дитизона. Органический слой отмывают дважды 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:100) и 5 мл NH<sub>4</sub>OH (1:1000); водный слой должен быть бесцветным. Поглощение органической фазы измеряют при 462 нм. Методика позволяет определить  $1 \cdot 10^{-3}\%$  Ag в золоте.

#### *Определение серебра в металлическом палладии по Имаи [9]*

*Принцип метода.* Палладий предварительно отделяют, экстрагируя серебро метилизобутилкетонем с роданидом и хлороформом с диметилглиоксимом. Растворы, не содержащие Pd, используют для определения Ag дитизоном. Авторы предлагают два метода, из которых проще тот, который описан ниже лишь в общих чертах.

Серебро экстрагируют из аммиачного раствора ЭДТА бензольным раствором дитизона; избыток дитизона экстрагируют 0,5 н. NaOH. Бензольный раствор колориметрируют. Методику можно использовать только в том случае, когда остаточные количества Pd не превышают 0,1 мг, а золото и ртуть отсутствуют.

### Определение серебра в меди высокой чистоты

По методу Агерманна и Бестиуса [10] Ag извлекают путем соосаждения с бромидом таллия в качестве коллектора; последний растворяют и определяют Ag с дитизоном в присутствии ЭДТА.

**Методика.** Растворяют 1 г пробы в  $\text{HNO}_3$  и разбавляют 10 мл воды. Обрабатывают 5 мл раствора  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  (1 г Ti растворяют в 10 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии платиновой проволоки и разбавляют до 100 мл) и 5 мл 0,5%-ного раствора  $\text{KBr}$  ( $\text{TiBr}$  служит в качестве коллектора). После центрифугирования осадок обрабатывают 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), упаривают до 2—3 мл, разбавляют до 10 мл водой, добавляют 5—10 мл 5%-ного раствора ЭДТА и 10%-ного ацетата натрия и устанавливают pH 5 разбавленным аммиаком или серной кислотой. Экстрагируют серебро 3-миллилитровыми порциями раствора дитизона (20 мг дитизона в 500 мл  $\text{CCl}_4$ ). Экстракт встряхивают с 10 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 мл 0,1%-ного  $\text{KMnO}_4$  и обесцвечивают водную фазу 5%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Определение заканчивают либо экстракционным титрованием водной фазы раствором дитизона (1:15), пока желтая окраска не изменится на зеленую, либо экстракцией 5 мл раствора дитизона (1:5) и фотометрированием при 620 нм в 2-сантиметровых кюветах. Минимальная концентрация серебра, которую еще можно обнаружить в пробе массой 1 г, равна  $7 \cdot 10^{-6}\%$ . Время, необходимое для определения, составляет около 90 мин.

Миямото [11] рекомендует при определении серебра в меди высокой чистоты извлекать Cu и Ag ионообменной смолой дауэкс 1-X8 и вымывать сначала медь 50 мл 0,5 н.  $\text{HCl}$ , а затем Ag 70 мл  $\text{HNO}_3$ . Элюат упаривают с 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) до прекращения выделения белых паров, затем охлаждают и разбавляют 30 мл воды. После этого добавляют 2 мл 3%-ного раствора ЭДТА, аммиаком устанавливают pH 2 и определяют Ag обычным методом. Для анализа используют навески меньше 2 г. Навеску растворяют в  $\text{HNO}_3$  (1 мл/г) и 5 мл  $\text{HCl}$ . Разбавляют до 100 мл и затем выливают раствор в колонку с ионообменной смолой (диаметр 6 мм, длина 200 мм, 100 меш,  $\text{Cl}^-$ -форма, скорость пропускания 2 мл/мин). По данным автора, этим способом можно определить Ag в концентрации  $0,1\text{—}10 \cdot 10^{-4}\%$ .

Подробные указания по определению серебра, содержащегося в различных металлах, дала Циранковская [12]. Ag опять-таки экстрагируют дитизоном в  $\text{CCl}_4$ . Кроме того, используют ЭДТА для маскирования некоторых металлов, лимонную кислоту для маскирования Fe, Sn, Sb и As. Серебро в концентрациях выше 0,01% следует определять экстракционным титрованием 0,0005%-ным раствором дитизона. Для концентраций ниже 0,01% рекомендована колориметрия при 420 нм. Сообщается,

что тартраты и цитраты мешают экстрагированию Ag главным образом в присутствии Cu, Th, Cd, Zn и Ni. Ошибка метода по данным автора 1—10%.

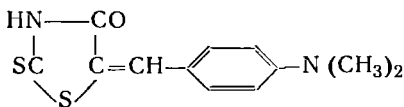
## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ МЕДИ (CuДДК)

Коричневато-желтый раствор CuДДК в органических растворителях обесцвечивается при встряхивании с растворами, которые содержат следы серебра. Уменьшение интенсивности окраски можно использовать для определения серебра. Этот способ применяли для определения Ag в сплавах меди (см. ранее) и в металлическом свинце [13]. Посторонние микроэлементы маскируют ЭДТА.

Другие «карбаматы» дают аналогичную реакцию. Так, Михал [14] и Патровский [15] предложили использовать ТЭТД (меркупраль) для определения содержания серебра в рудах. Серебро экстрагируют раствором комплекса меди с ТЭТД в бензоле и уменьшение поглощения измеряют при 420 нм.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С *n*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗИЛИДЕНРОДАНИНОМ

Файгль [16] предложил в 1928 г. использовать *n*-диметиламинобензилиденроданин (VII) как качественный реагент на серебро. Позже этот реагент был использован также для определения других металлов, например Pd, Au и Cu.



VII

Серебро образует с *n*-диметиламинобензилиденроданином красновато-фиолетовый осадок в слабокислой среде. Эту цветную реакцию использовали и в колориметрическом определении серебра [17]. Метод, предложенный Алленом и Холлоуэем [18], очень чувствителен, но недостаточно точен. Рингбом и Линко [19] определяли Ag, отмывая соль серебра от соосажденного с ним реагента горячим спиртом, растворяя осадок в KCN и измеряя интенсивность окраски полученного желтого раствора. Определению серебра мешает ряд металлов, которые образуют с реагентом нерастворимые осадки. Эти помехи можно устранить, маскируя эти металлы с помощью ЭДТА.

### *Практическое применение*

#### *Определение серебра в руде [19]*

Сплавляют в кварцевом тигле 0,5—1,0 г пробы с 10—15-кратным количеством пиросульфата калия, кипятят плав в 50—100 мл воды и количественно переносят раствор вместе с нерастворившимся осадком в мерную колбу емкостью 100 или 200 мл. Осадку дают осесть и отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, которую разбавляют до 100 мл. Добавляют достаточное количество 0,2 М ЭДТА и слегка подщелачивают аммиаком. После этого приливают 3 мл 0,3%-ного спиртового раствора реагента и подкисляют до pH 6—7 уксусной кислотой (пока реагент не начнет выпадать в осадок). Дают постоять 2 ч в темноте и отфильтровывают через фильтр из стекла иена G 4 с пористым дном. Осадок промывают небольшим количеством воды. Стекланный фильтр помещают в стакан, в котором проводилось осаждение, и наливают спирт (40 мл). Стакан покрывают часовым стеклом и кипятят 15 мин. Спирт отсасывают, осадок промывают холодным спиртом, пока он не обесцветится (не будет содержать реагента). Стенки стакана тоже следует обмыть спиртом. Осадок на стенках количественно растворяют в 5 мл KCN (0,5%-ный раствор в 0,001 н. NaOH) и также обмывают стенки стакана этим раствором. Всю операцию повторяют еще раз с другой порцией (5 мл) цианида. Фильтрат выливают в мерную колбу емкостью 50 мл, доливают до метки и измеряют интенсивность желтой окраски при 460 нм (голубой свет-фильтр).

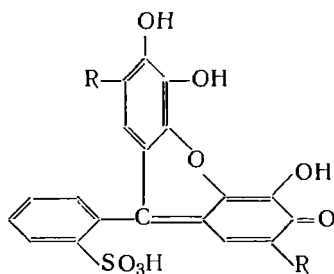
Калибровочный график строят на основе данных, которые получают таким же способом, используя стандартные растворы Ag подходящей концентрации. Этим методом можно обнаружить 1 мкг Ag. Результаты, полученные авторами в ходе анализа различных руд, находились в хорошем согласии с результатами, полученными методом купелирования.

Бакш и Хаттак применили тот же принцип [20] для колориметрического определения Ag в галените.

### **г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С ПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ**

Пирогаллоловый красный (ПК, VIII) упоминался уже в 1898 г. в работе Сохона [21]. Позднее он был вновь синтезирован Водаком и Лемингером [22] путем конденсации пирогаллола и ангидрида *о*-сульфобензойной кислоты. Аналогичный метод

использовали для синтеза дибромпроизводного — бромпирогаллолового красного (БПК, IX)



VIII, R = H, пирогаллоловый красный (ПК)

IX, R = Br, бромпирогаллоловый красный (БПК)

Оба указанных соединения дают цветные реакции с большинством металлов; они были предложены как качественные реагенты на серебро в присутствии ЭДТА [23], а также как комплексометрические индикаторы при титровании Bi, Ni, Co, Pb и др. [24—26]. Применение их в качестве колориметрических реагентов на серебро исследовали Дагналл и Уэст [27]. Всегда образуется комплекс желтого цвета строения  $Ag_2PK^{2-}$  или  $Ag_2BPK^{2-}$ . Оба реагента слегка растворяются в спирте; в других органических растворителях они нерастворимы. Реагенты ведут себя как кислотно-основные индикаторы. Разбавленные водные растворы имеют при подкислении оранжево-желтый цвет, винно-красный — в нейтральных и фиолетовый — в щелочных средах. Оптимальным для образования комплекса является  $pH \sim 7$ .

Водно-спиртовой раствор при этом pH имеет винно-красный цвет и максимум поглощения при 550 нм. Добавление раствора Ag приводит к переходу окраски в зеленовато-желтую с поглощением при 410—420 нм. Опыты показали, что пирогаллоловый красный чувствительнее своего дибромпроизводного в качестве реагента на Ag. По данным указанных авторов, закон Бера соблюдается вплоть до 85 мкг Ag при проведении измерений при 390 нм. Обычно встречающиеся анионы не мешают, за исключением галогенов. Большинство тяжелых металлов мешает анализу. Их нельзя замаскировать просто внесением избытка ЭДТА, потому что это приводит к резкому снижению чувствительности реакции. Поэтому авторы рекомендуют проводить комплексометрическое титрование части раствора. Затем в равной аликвотной части маскируют все мешающие элементы, добавляя точно такое количество раствора ЭДТА, какое пошло на титрование всех мешающих элементов. Этим устраняются помехи со стороны ряда элементов, но следует обращать вни-

мание на то, чтобы комплексы мешающих элементов с ЭДТА не придавали раствору слишком темный цвет.

Авторы не дали подробного описания определения Ag, потому что они в скором времени пересмотрели свой метод и разработали новый, который, вероятно, представляет собой наиболее чувствительную реакцию на серебро.

## д) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЕБРА С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Продолжая исследования реакции серебра с бромпирогалловым красным, Дагналл и Уэст в одном из опытов замаскировали другие металлы 1,10-фенантролином (phen), что привело к открытию очень интересной новой цветной реакции [28]. Растворы БПК дают с 1,10-фенантролином голубую окраску при pH 7 мгновенно; на цвет раствора добавление ЭДТА не влияет. Авторы сделали вывод (на основе тщательного изучения кривых Жоба и результатов потенциометрических титрований), что происходит образование тройного комплекса  $[(phen-Ag-phen)^+]_2 BPK^{2-}$  с максимумом поглощения при 635 нм.

Эту реакцию следует считать наиболее чувствительной из всех известных реакций на серебро; об этом свидетельствуют молярные коэффициенты погашения:

Ag+дитизон	30500 (при 462—465 нм)
Ag+n-диметиламинобензилиденроданин	23200 (при 585 нм)
Ag+ПК	10000 (при 390 нм)
Ag+phen+БПК	51000 (при 635 нм)

Голубая окраска развивается при pH 3—10. Оптимальным является pH около 7. Реагент окисляется при pH выше 9. Из анионов мешают только цианид и тиосульфат. Большинство катионов можно замаскировать без каких-либо затруднений с помощью ЭДТА. Только торий, уран и ниобий мешают анализу из-за образования голубых комплексов с БПК, а  $Au^{III}$  образует голубовато-зеленый осадок. Zr и Hf не испытывались. Однако торий и уран можно маскировать фторидом, а ниобий — перекисью водорода. Двухвалентное железо образует с 1,10-фенантролином красный комплекс, но его влияние можно устранить, добавив достаточное количество этого реагента. Указанный комплекс не поглощает свет при длине волны 635 нм и, следовательно, мешать не будет. Дано подробное описание способа построения калибровочной кривой и отдельного определения.

**Методика. Калибровочная кривая.** В смесь 1 мл 0,1 М ЭДТА, 1 мл 0,001 М 1,10-фенантролина, 1 мл 20%-ного раствора ацетата аммония и 2 мл  $10^{-4}$  М раствора бромпирогаллолового красного в мерной колбе емкостью 50 мл вносят пипеткой 1—10 мл  $10^{-5}$  М раствора нитрата серебра и разбавляют до 50 мл дистиллированной водой. Поглощение измеряют либо сразу же, либо в течение 30 мин в 4-сантиметровых кюветах при 635 нм относительно холостой пробы, содержащей все реагенты, кроме нитрата серебра. График зависимости поглощения от концентрации серебра представляет прямую при содержании серебра от 1 до 10 мкг.

**Ход определения.** Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего серебро (1—10 мкг серебра в 30—40 мл раствора), обрабатывают так, как было только что описано. Если присутствует  $\text{Fe}^{2+}$ , вносят бромпирогаллоловый красный и столько 1,10-фенантролина, чтобы полностью закомплексовать железо и связать серебро. Если присутствуют  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$  и  $\text{Nb}^{\text{V}}$ , то добавляют фторид (для первых двух элементов) и перекись водорода (для третьего), чтобы связать их в комплексы до проведения цветной реакции с серебром. Содержание серебра находят по калибровочному графику.

**Реагенты.**  $10^{-5}$  М нитрат серебра. Готовят разбавлением стандартного раствора 0,1 М нитратом серебра.

$10^{-3}$  М 1,10-фенантролин. Растворяют 49,56 мг аналитически чистого реагента и разбавляют до 250 мл водой.

$10^{-4}$  М раствор бромпирогаллолового красного. 13,96 мг БПК и 2,5 г аналитически чистого ацетата аммония растворяют в воде и разбавляют до 250 мл дистиллированной водой. Раствор хранят не более 5 сут.

К реагентам относятся 0,1 М ЭДТА и 20%-ный ацетат аммония.

## е) ЭКСТРАКЦИЯ СЕРЕБРА В ВИДЕ ТРОЙНОГО ГОЛУБОГО КОМПЛЕКСА С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ

Колориметрическое определение Ag, описанное в предыдущем разделе, также имеет ряд недостатков. Прежде всего этим методом можно определять только не более 10 мкг серебра; кроме того, на чувствительность влияют большие концентрации анионов. Даже нитрат, если его в 1000 раз больше, чем серебра, полностью подавляет развитие окраски. Далее, при более высоких концентрациях серебра ( $10^{-4}$  М) оно может выпасть в оса-



док. Поэтому авторы [29] изучали возможность экстракции получающегося голубого тройного комплекса. Растворители, не смешивающиеся с водой, например эфир, бензол,  $\text{CCl}_4$ , высшие спирты и кетоны, не экстрагируют комплекса, а растворимые в воде препятствуют его образованию. Для экстракции оказался пригодным только нитробензол. Максимум поглощения комплекса в нитробензоле лежит при 590 нм. Комплекс не осаждается даже при длительном стоянии раствора; однако его окраска в течение нескольких дней бледнеет и переходит в коричневую. Голубое окрашивание можно получить непосредственно в нитробензольной фазе путем предварительного экстрагирования  $\text{AgNO}_3$  и 1,10-фенантролина при pH 7; полученный таким способом раствор нужно только встряхивать с водным раствором бромпиригаллолового красного, содержащим 1% ацетата аммония. Чувствительность метода соответствует стандартному дитионовому методу или методу с *n*-диметиламинобензилиденроданином. Молярный коэффициент погашения по расчетам авторов равен 32 000 (в водном растворе 51 000). Этим способом можно надежно определить 10—50 мкг Ag.

Цитируемые авторы уделили большое внимание помехам. Из испытанных пятнадцати анионов, взятых в 1000-кратном избытке, мешают цианид, роданид, иодид и тиосульфат. Первые три можно связать в комплексы с ртутью(II), а избыток последней замаскировать ЭДТА, так что единственным мешающим анионом остается тиосульфат. В сравнительно высоких концентрациях  $\text{Au}^{\text{III}}$  мешает определению, но концентрации вплоть до 5-кратного молярного избытка можно маскировать бромид-ионом в виде  $\text{AuBr}_4^-$ .

Единственная трудность, с которой столкнулись авторы,— отделение нитробензольной фазы: оно происходило очень медленно, и даже в таком случае органическая фаза оставалась мутной. Охлаждение и обработка большими количествами электролитов не дали успеха. Муть можно легко удалить, встряхивая органическую фазу с NaOH. Однако это приводит к снижению устойчивости комплекса; определение (измерение поглощения) необходимо проводить в течение 30 мин. Чтобы добиться эффективного осветления нитробензольного экстракта, порцию экстракта надо поместить в чистый сухой стакан, содержащий твердую NaOH, и перемешивать путем вращения, а затем перенести его в кювету.

*Методика. Калибровочная кривая.* В делительные воронки на 100 мл вносят пипеткой 1—5 мл  $10^{-4}$  М нитрата серебра, 1 мл 20%-ного ацетата аммония, 5 мл  $10^{-3}$  М 1,10-фенантролина, 1 мл 0,1 М ЭДТА и 1 мл 1 М раствора нитрата натрия. Разбавляют дистиллированной водой так, чтобы объем смеси во всех воронках был одинаковым, и приливают по 20 мл нитробензола.

Встряхивают, непрерывно переворачивая воронку, в течение 1 мин. Отставляют приблизительно на 10 мин, чтобы слои разделились, и затем спускают нижние органические слои в другие делительные воронки емкостью 100 мл, в которые вносят по 25 мл  $10^{-4}$  М раствора бромпирогаллолового красного. Опять встряхивают, непрерывно переворачивая, в течение 1 мин и отставляют на 30 мин для разделения фаз. Нижние нитробензольные слои спускают в стаканы емкостью 100 мл, каждый из которых содержит 5 гранул NaOH, и вращают каждый стакан, пока хлопья не исчезнут (приблизительно 1 мин). Наконец, переносят растворы в 1-сантиметровые кюветы и как можно скорее (в течение 30 мин) измеряют поглощение при 590 нм относительно холостой пробы, приготовленной таким же способом, но не содержащей серебра.

$$1 \text{ мл } 10^{-4}\text{М AgNO}_3 = 10,79 \text{ мкг Ag}$$

График, на котором поглощение отложено в зависимости от количества серебра, для 10—50 мкг серебра представляет прямую линию, проходящую через начало координат.

*Ход определения.* К аликвотной части анализируемого раствора, содержащего 10—50 мкг серебра, добавляют столько ЭДТА, чтобы связать в комплексы все катионы, реагирующие с ЭДТА. Если присутствует золото (меньше 250 мкг), добавляют еще и бромид, чтобы связать его в комплекс  $\text{AuBr}_4^-$ . Цианид, роданид или иодид связывают в комплекс, добавляя достаточное количество  $\text{Hg}^{2+}$ -ионов, а затем избыток  $\text{Hg}^{2+}$ -ионов маскируют с помощью ЭДТА. Вносят 1 мл 20%-ного раствора ацетата аммония и т. д., как указано для построения калибровочного графика. При этом определении мешает только тиосульфат.

Определение меньших количеств серебра можно провести аналогичным способом, используя 4-сантиметровые кюветы (для 1—10 мкг Ag) или применяя экстракцию как средство для концентрирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ringbom A., Linko E., Anal. Chim. Acta, 9, 80 (1953).
2. Vařák V., Sedivec V., Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 1076 (1950).
3. Erdey L., Rády G., Fleps V., Acta Chim. Hung., 5, 133 (1954); Anal. Abs., 2, № 1458 (1955).
4. Betteridge D., West T. S., Anal. Chim. Acta, 26, 101 (1962); Anal. Abs., 9, № 3610 (1962).
5. Hara S., Japan Analyst, 7, 142 (1958); Chem. Abs., 54, 1175f.
6. Friedeberg H., Anal. Chem., 27, 305 (1955).
7. Kawahata M., Mochizuki H., Misaki T., Japan Analyst, 11, 1017 (1962); Anal. Abs., 11, 1743 (1964).

8. Miyamoto M., Japan Analyst, 9, 869 (1960); Anal. Abs., 9, № 3071, Pt. III (1962).
9. Imai T., Japan Analyst, 15, 109 (1966); Chem. Abs., 65, 14410.
10. Agermann W., Bestius H., Neue Hütte, 9, 36 (1964); Anal. Abs., 12, № 3210 (1965).
11. Miyamoto M., Japan Analyst, 10, 321 (1961); Anal. Abs., 10, № 2166, Pt. X (1963).
12. Cyrankowska M., Chem. Anal. (Warsaw), 6, 649 (1961); Anal. Abs., 9, № 2649 (1961).
13. Hattori T., Kuroha, Japan Analyst, 11, 723 (1962); Anal. Abs., 11, № 2551 (1964).
14. Michal J., Pavlíková E., Zýka J., Z. anal. Chem., 160, 277 (1958); Anal. Abs., 5, 4004 (1958).
15. Patrovský V., Chem. listy, 57, 268 (1963); Anal. Abs., 11, № 1217 (1964).
16. Feigl F., Z. anal. Chem., 74, 380 (1928).
17. Sandell E. B., Neumayer J., Anal. Chem., 23, 1863 (1951).
18. Allen J. H., Holloway D. G., Nature, 166, 274 (1950).
19. Ringbom A., Linko E., Anal. Chim. Acta, 9, 80 (1953).
20. Bukhsh N., Khattak A., Pakistan J. Sci. Ind. Res., 5, 86 (1962); Anal. Abs., 10, № 3644 (1963).
21. Sohon M. D., J. Am. Chem. Soc., 20, 257 (1898).
22. Vodák Z., Leminger O., пат. ЧССР 83987; Chem. průmysl, 5, 7 (1955).
23. Vodák Z., Leminger O., Chem. listy, 50, 2028 (1956); Anal. Abs., 4, № 1766 (1957).
24. Suk V., Malát M., Jeníčkova J., Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 418 (1956); Anal. Abs., 3, № 3020 (1956).
25. Jeníčkova A., Suk V., Malát M., Chem. listy, 50, 760 (1956); Coll. Czech. Chem. Comm., 21, 1257 (1956); Anal. Abs., 4, № 1106 (1957).
26. Jeníčkova A., Malát M., Suk V., Chem. listy, 50, 1113 (1956); Anal. Abs., 4, № 1487 (1957).
27. Dagnall R. M., West T. S., Talanta, 8, 711 (1961); Anal. Abs., 9, № 1817 (1962).
28. Dignall R. M., West T. S., Talanta, 11, 1533 (1964); Anal. Abs., 13, № 1175 (1966).
29. Dignall R. M., West T. S., Talanta, 11, 1627 (1964); Anal. Abs., 13, № 1679 (1966).

### 3. МЕДЬ

Ион меди образует с ЭДТА довольно прочный комплекс ( $\log K_{\text{CuY}}=18,8$ ), и медь, связанная в комплекс, не участвует в некоторых обычных для этого элемента реакциях. Например, она не реагирует с иодидом калия, пока pH среды не достигнет 1,0 [1], не выпадает в осадок под действием NaOH и не образует синего комплекса с аммиаком. Тем не менее комплекс Cu—ЭДТА реагирует с сероводородом и другими реагентами, содержащими двухвалентную серу, например с натриевой солью диэтилдитиокарбаминовой кислоты (NaДДК) и ее производными. Он постепенно реагирует и с дитизоном, если среда будет достаточно кислой (см. стр. 313). Существует не так уж много высокоселективных колориметрических реакций для определения меди, но те, что описаны ниже, дают вполне удовлетворительные результаты.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ (НаДДК)

Диэтилдителиокарбамат натрия, называемый также купралем (НаДДК) (стр. 284), был предложен Калланом и Хендерсоном в 1929 г. для колориметрического определения меди [2]. Эта реакция, вероятно, до сих пор остается одной из самых чувствительных. НаДДК осаждает большинство тяжелых металлов, и поэтому их необходимо предварительно отделять. Маскирование тяжелых металлов практически не привело к успеху, пока Шедивец и Вашак [3] почти полностью не решили этой проблемы с помощью ЭДТА. Добавление ЭДТА к растворам, содержащим небольшое количество аммиака, приводит к полному маскированию таких металлов, как Ni, Co, Mn, Zn, Fe<sup>III</sup> и некоторых других. Лишь немногие катионы реагируют с НаДДК в присутствии ЭДТА либо количественно (Hg, Ag, Bi), либо частично (Pb, Cd). Их внутрикомплексные соли с ДДК, однако, либо бесцветны, либо имеют лишь бледно-желтую окраску. Исключение составляет висмут, который образует карбамат, окрашенный в интенсивно-желтый цвет.

Сама реакция и ее модификация Шедивцем и Вашаком вызвала значительный интерес. В дальнейшем были подробно изучены все помехи, возникающие при использовании первоначальной методики чешских химиков для анализа большого количества разнообразных объектов. Поэтому здесь будет приведено подробное ее описание.

### Первоначальная методика Шедивца и Вашака [3]

К 50—100 мл раствора добавляют ЭДТА, чтобы связать мешающие элементы, и подщелачивают его. Осаждают медь небольшим избытком 1%-ного раствора НаДДК. Встряхивают с 15 мл этилацетата, сливают водный слой в другую делительную воронку и добавляют новую порцию НаДДК. Экстрагируют еще раз этилацетатом (10 мл). Экстракты объединяют. Обычно они мутные из-за диспергированной в них воды. Экстракт осветляют 2—5 мл этанола и затем разбавляют его в мерной колбе до 25 мл этилацетатом. Раствор переносят в сухую кювету (если необходимо, фильтруют через сухой фильтр) и измеряют поглощение, используя зеленый светофильтр и 2-сантиметровую кювету. Закон Ламберта—Бера выполняется при содержании меди 10—500 мкг в 25 мл растворителя.

Этот способ очень удобен для определения следов меди в солях. Например, фирма «Мерк» гарантирует, что сульфат

никеля (ч. д. а.) ее производства содержит не более 0,005% меди. Авторы установили, что различные партии соли содержали 0,0004, 0,0004 и 0,0009% Си. Содержание Си в аналогичных препаратах можно определить с ошибкой 0,0001%.

Клаассен и Бастингс [4] провели интересное исследование определения меди. Они использовали хлороформ для экстракции и цитрат аммония как дополнительный маскирующий агент. Их наблюдения столь же значительны и для общей оценки этого метода и поэтому будут здесь полностью описаны.

*Устойчивость окраски.* «Карбамат» меди обычно экстрагируется  $\text{CCl}_4$ . Некоторые авторы сообщают, что устойчивость окраски уменьшается на солнечном свете [5—7]. Клаассен и Бастингс [4] отмечают, что экстракция  $\text{CCl}_4$  вполне надежна при искусственном освещении или при рассеянном дневном свете с максимальной интенсивностью 150 люкс; кроме того, окраска развивается полностью, если экстракт встряхивать с ацетатным буферным раствором (рН 5,0—5,5), содержащим небольшое количество  $\text{NaДДК}$ . Потерявшие цвет растворы восстанавливают свою первоначальную окраску после встряхивания с указанным раствором. Растворы в хлороформе более устойчивы при дневном освещении. Сильное освещение (1000 люкс) не изменяет их цвет по крайней мере 30 мин; при рассеянном свете они устойчивы в течение нескольких часов.

*Влияние рН и ЭДТА.* В отсутствие ЭДТА  $\text{Cu(ДДК)}_2$  можно экстрагировать при рН 4—11 [8]. При избытке ЭДТА экстракция протекает медленно, если рН выше 9. При рН от 8,0 до 8,8 ЭДТА не влияет на экстракцию. Так, при рН 8,5 в присутствии 4 г ЭДТА 10 мл хлороформа можно количественно экстрагировать 40 мкг меди, предварительно осадив ее под действием 5 мл 0,1%-ного раствора  $\text{NaДДК}$ . При рН 9,4 количественная экстракция того же количества Си даже пятью порциями хлороформа (по 5 мл) становится невозможной. Поэтому авторы рекомендуют поддерживать рН 8,5 путем нейтрализации раствора по креоловому красному.

*Элементы, не мешающие в количестве 100 мг при отсутствии ЭДТА.* К ним относятся щелочные металлы,  $\text{Al}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ce}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Se}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Th}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Zr}$ . Некоторые элементы ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ) не мешают анализу только в определенных условиях. Так, в присутствии 100 мг  $\text{Pb}$  реакция становится менее количественной при внесении всего 5 мл 0,1%-ного раствора  $\text{NaДДК}$ , но если добавить большее количество реагента, происходит количественная экстракция. То же наблюдается при рН 5—6 в присутствии нескольких граммов  $\text{Pb}$ . Небольшие количества  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$  (1—5 мг),  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$  (10 мкг) маскировать не нужно; 1 г ЭДТА достаточно, чтобы замаскировать 100 мг

всех упомянутых элементов (т. е. всегда приблизительно в 10 раз больше, чем сумма всех присутствующих элементов). Добавление большего количества ЭДТА или лимонной кислоты приводит к маскированию указанных металлов в более высоких концентрациях. Бор в виде бората (вплоть до 2 г) тоже не мешает.

*Мешающие элементы.* Устойчивость «карбаматов» металлов уменьшается в ряду Hg, Ag, Cu, Bi, Pd и т. д. Металлы, которые образуют карбаматы более устойчивые, чем карбамат меди, или столь же устойчивые, экстрагируются вместе с ней.

*Ртуть.* При постепенном добавлении NaДДК этот металл осаждается раньше меди и также одновременно экстрагируется в присутствии ЭДТА. Комплекс Hg не поглощает света при 436 нм, поэтому даже 100 мг Hg не мешают определению, если добавить достаточное (не менее 2,25 мг/мг Hg) количество реагента.

*Серебро.* Серебро тоже выпадает в осадок первым и экстрагируется одновременно с медью. Комплекс Ag слабо поглощает свет при 436 нм, поэтому каждый 1 мг Ag будет увеличивать результат для Cu на 1 мкг. Серебро следует предварительно отделять в виде хлорида. Было установлено, что вплоть до 250 мг серебро в форме AgCl не адсорбирует сколько-нибудь заметных количеств меди.

*Золото.* Золото экстрагируется не полностью и обладает значительным поглощением. 1 мг Au эквивалентен 50 мкг Cu. ЭДТА опять-таки не дает никакого эффекта (авторы не упоминают о восстановлении золота в присутствии ЭДТА, см. стр. 276).

Четырех- и восьмивалентный осмий сильно мешает анализу, несмотря на то, что он экстрагируется медленно и неполно. 1 мг Os дает такое же поглощение, как и 25—30 мкг Cu.

*Палладий* экстрагируется количественно (1 мг Pd=11 мкг Cu). Так как он осаждается после меди, его содержание в хлороформном экстракте можно довести до минимума, снижая количество реагента. Кроме того, комплекс палладия в хлороформном экстракте не разлагается при встряхивании с конц. HCl, а медь при этом количественно переходит в кислоту. Это делает возможным разделение.

*Сурьма.* Трехвалентная сурьма осаждается и экстрагируется количественно. Если нет ЭДТА, медь осаждается первой, так что ошибку можно значительно сократить, следя за количеством NaДДК. Например, при наличии 2—100 мг Sb 5 мл 0,1%-ного раствора даст ошибку, эквивалентную 1,5—3 мкг Cu. Если добавлено ЭДТА, оба элемента экстрагируются одновременно и, мало того, не полностью. Пятивалентная сурьма не мешает определению, и поэтому перед определением меди лучше окислить все растворы, в которых можно предполагать наличие сурьмы.

*Теллур.* Четырехвалентный теллур экстрагируется количест-

венно даже в присутствии ЭДТА и значительно влияет на поглощение: 100 мкг Те эквивалентны по действию 10 мкг Си. Шестивалентный теллур совершенно не взаимодействует с реагентом. Растворы лучше всего окислять газообразным хлором и удалять избыток последнего, продувая воздух.

**Таллий.** Металл ведет себя по-разному в зависимости от валентного состояния. Одновалентный таллий в присутствии ЭДТА не экстрагируется из растворов с рН выше 8, а трехвалентный — экстрагируется при рН 5—11 даже в присутствии ЭДТА. Поглощение при 436 нм слабое у комплекса одновалентного, но сильное у комплекса трехвалентного таллия ( $1 \text{ мг } \text{Tl}^{\text{III}} = 20 \text{ мкг Си}$ ). Далее, комплекс  $\text{Tl}^{\text{III}}$  устойчивее комплекса меди, так что таллий будет осаждаться до меди. Растворы, содержащие таллий (III), следует восстанавливать насыщенными растворами сернистой кислоты. Аммиачные растворы (содержащие цитрат) обеспечивают восстановление даже в присутствии железа. Сурьма(V) и теллур(VI) в этих условиях не восстанавливаются и тем самым не мешают определению.

**Висмут.** Если раствор не содержит ЭДТА, будет осаждаться Си и экстрагироваться раньше висмута. Первый экстракт всегда содержит всю медь, даже при содержании висмута 100 мг. Когда в растворе есть ЭДТА, экстракция меди будет неполной, пока не будет экстрагирован весь висмут. Опубликовано несколько соображений о том, как можно избавиться от мешающего действия висмута. Драбкин [9] рекомендует из аликвотной порции раствора в обычных условиях экстрагировать висмут вместе с медью, а в другой порции связать медь KCN и затем экстрагировать только  $\text{Bi}$ . Разница в поглощении даст тогда содержание меди. Клаассен и Бастингс [4] считают, что этот метод неточен, особенно при низком содержании меди. Дженкинс [10] предлагает реэкстрагировать  $\text{Bi}$ , встряхивая хлороформный раствор с 1 н. NaOH. Встряхивание следует повторять не менее 2 раз и проводить тщательно [4]. Более привлекательно, по-видимому, встряхивание хлороформного раствора с 25 мл 5—6 н. HCl, которая разлагает комплекс висмута; рекомендуется встряхивать 30 с. Комплекс  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  не разлагается даже при встряхивании в течение 3 мин в присутствии 6 н. HCl.

Аналогичную работу по определению меди опубликовал Готтшалк [11]. Он советует экстрагировать трихлорэтиленом, который извлекает  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  значительно быстрее, чем хлороформ или  $\text{CCl}_4$ . При  $\text{pH } 9,6 \pm 0,4$  для полной экстракции вполне достаточно 30 с. Растворы  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  в трихлорэтилене на свету намного более устойчивы. Поглощение растворов, находящихся под действием рассеянного света с длинами волн больше 400 нм, остается практически постоянным в течение 1 недели, а растворы в хлороформе или  $\text{CCl}_4$  сильно разлагаются в течение

2 ч под действием дневного света. Готтшалк рекомендует использовать в качестве вспомогательного комплексообразующего агента винную кислоту вместо лимонной. Его наблюдения по действию других элементов находятся в хорошем согласии с наблюдениями Клаассена и Бастингса [4].

Экстрагировать  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  необязательно, если это позволяет окраска анализируемого раствора. Основное условие — предотвратить выпадение  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  в осадок с помощью подходящего коллоида. Пол [6], Джусбери [12] и Бусе и Вандел [13] предложили для этой цели гуммиарабик.

### *Практическое применение*

По определению меди с ЭДТА и ДДК в самых различных объектах опубликовано очень много статей. Этот способ был использован прежде всего для анализа сплавов железа, сталей, металлов высокой чистоты, природных материалов, используемых в литейном деле, материалов растительного происхождения, почв и т. д. Принцип анализа остается по-прежнему одним и тем же и основан на первоначальной работе Шедивца и Вашака [3], если не считать небольших модификаций. Здесь будут приведены лишь немногие примеры; другие работы читатель может найти в списке нецитированной литературы, приведенной в конце раздела.

#### *Определение меди в сталях [3]*

Растворяют 1 г пробы в  $\text{HNO}_3$  и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат переносят в мерную колбу и разбавляют до соответствующего объема в зависимости от ожидаемого содержания меди (от 250 до 1000 мл). К 50 мл полученного раствора добавляют 0,5—1,5 г ЭДТА, слегка подщелачивают и после осаждения меди экстрагируют этилацетатом. Анализ поршневого сплава (1,86% Cu) и стали (0,71% Cu) дал 1,84 и 0,71% Cu соответственно.

Хэбью, Браун и Брайт [14] рекомендуют использовать для анализа железа и сталей 0,1—0,25-граммовые навески, растворяя их в смеси серной, фосфорной и хлорной кислот с упариванием до появления белого дыма. Затем добавляют ЭДТА и после этого экстрагируют  $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$  бутилацетатом. Экстракт промывают  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и определяют медь колориметрически, используя фильтр, прозрачный для длин волн 560—600 нм. По данным, опубликованным этими исследователями, проба стали, содержащая 0,05% Cu, была проанализирована с ошибкой 0,001%, а проба, содержащая 0,05—0,25% Cu, — с ошибкой 0,005%.



Андреев и Кайн [15] сообщают, что при определении этим способом около 0,005% Cu в образце стали ошибка составляла  $\pm 0,00002\%$ . На все определение затрачивается 30 мин. Весьма аналогичная методика может быть использована для анализа сплавов алюминия [15, 16].

### *Определение меди в металлах высокой чистоты*

Метод анализа в данном случае в значительной мере зависит от природы анализируемого металла. Существуют металлы, при анализе которых нет даже необходимости маскировать основной компонент с помощью ЭДТА; примеси в большинстве случаев находятся лишь в следовых количествах. Но с другой стороны, бывают случаи, когда даже маскирования с помощью ЭДТА оказывается недостаточным; для проведения определения необходимо провести предварительную подготовку пробы или модифицировать метод в целом. Исходный метод с ЭДТА и ДДК, т. е. маскирование сопутствующих элементов добавлением ЭДТА, а возможно, и лимонной кислоты, естественно, применяется во многих случаях. Вуд и Кларк [17] анализировали этим методом цирконий и титан или их сплавы, предварительно растворив их в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и HF. Метод полезен при 0,005—0,01%-ном содержании Cu. Путем соответствующего уменьшения навесок его можно применять и при более высоких концентрациях меди. Этот же метод использовал Уокден [18] для определения Cu в бериллии и фторбериллате аммония. Мукояма и Ичинозе [19] также использовали его при анализе окиси тория (ч.) и его нитрата (ч.). Для определения  $0,2 \cdot 10^{-4}\%$  Cu достаточно взять навеску в 1,0—2,5 г  $\text{ThO}_2$ . Были описаны очень простые методы определения Cu в теллуре [20], уране [21], хrome [22] и цинке или кадмии [23]. Если поступать соответствующим образом [24], то при анализе кадмия или свинца даже нет необходимости вносить ЭДТА. Cu можно определить в сурьме очень надежно после окисления последней до пятивалентной [25]. В 0,5 г Sb можно точно определить  $5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}\%$  Cu. Икеда и Нагаи [26] рекомендуют для определения Cu в олове осаждать Sn из раствора оксалата аммония в 0,3 н. HCl при одновременном маскировании Cu с помощью ЭДТА. Поскольку повышенные концентрации ЭДТА приводят к замедлению экстракции Cu, авторы предлагают «демаскировать» ЭДТА солью железа(III). Приводим их методику.

*Методика определения меди в металлическом олове* [26]. Растворяют 3—5 г металла в 20 мл конц. HCl, разбавляют до 130 мл водой, добавляют 15 мл 0,25 М ЭДТА и 40 мл насыщенного раствора оксалата аммония и фильтруют. К фильтрату

приливают 3 мл 1%-ного раствора железных квасцов и 10 мл 10%-ного цитрата аммония; добавляют 2 мл 0,1%-ного  $\text{NaДДК}$  и встряхивают с 10 мл  $\text{CCl}_4$ . Измеряют поглощение при 440 нм.

#### *Определение меди в растительном материале по Форстеру [27]*

**Методика.** Высушенный материал растворяют в смеси азотной и хлорной кислот. Аликвотную часть раствора выливают в делительную воронку емкостью 125 мл, добавляют 2,5% ЭДТА и подщелачивают аммиаком по фенолфталеину. После этого разбавляют до 60 мл и добавляют 2,5 мл свежеприготовленного отфильтрованного 1%-ного раствора  $\text{NaДДК}$  и 10 мл  $\text{CCl}_4$ . Энергично встряхивают 2 мин и переносят экстракт в кювету с  $l=1$  см для колориметрирования. Авторы использовали прибор фирмы «Спеккер» с фиолетовым светофильтром «Илфорд» № 601. При однократной экстракции можно извлечь до 40 мкг  $\text{Cu}$ ; при более высоком содержании  $\text{Cu}$  проводят повторную экстракцию другой порцией  $\text{CCl}_4$ . Аналогичный способ анализа растительного материала был разработан Ченгом и Бреем [28]. Поглощение экстрагированного комплекса в  $\text{CCl}_4$  измеряли при 500 нм.

#### *Определение меди в почвах [28]*

**Принцип метода.** 2 г почвы разлагают хлорной кислотой (20 мл) в течение нескольких часов. Кремневую кислоту отфильтровывают, доводят объем фильтрата до 100 мл и определяют  $\text{Cu}$  обычным способом.

Интересно отметить, что 1%-ный (0,027 М) раствор ЭДТА ведет себя подобно 0,1 н.  $\text{HCl}$ , позволяя полностью извлечь  $\text{Cu}$  из проб почвы вместе с другими тяжелыми металлами. При экспериментальном сравнении навески почвы в 5 г экстрагировали 50 мл 1%-ного раствора ЭДТА и встряхивали 10 мин.  $\text{Cu}$  определяли в аликвотной порции колориметрически. Результаты согласовывались с результатами, полученными при экстракции соляной кислотой. Подробности читатель может найти в оригинальной литературе.

## 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СВИНЦА

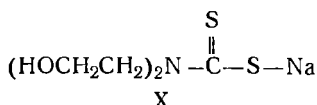
Как уже упоминалось на стр. 286, значительные различия в растворимости карбаматов отдельных металлов позволяют провести некоторые количественные реакции замещения. Другими словами, менее устойчивый карбамат в виде, например, раствора в хлороформе или в  $\text{CCl}_4$  можно использовать для

избирательной экстракции металла, образующего более устойчивый карбамат. Было установлено, что этот принцип дает великолепные результаты при определении меди путем экстракции карбаматом свинца; указанный метод был предложен Шедивцем и Вашаком [29]. Не мешают в данном случае Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Pb, Zn и некоторые другие металлы. Авторы использовали этот метод при анализе различных солей, поршневых сплавов, хромовых сталей, ферромарганца, никеля и сплавов свинца. Их метод был проверен в общих чертах другими исследователями, которые признали его очень чувствительным [4, 11]. Шаррер и Шаумлэффел [30, 31] описали очень тщательно разработанную методику определения Cu в растительных и других биологических материалах (молоке, крови, кормах для животных), в почвенных вытяжках, удобрениях и др. Они утверждают, что этим способом можно определить 0—200 мкг Cu с максимальной ошибкой  $\pm 1,5\%$ . Дешё и Фюлеп [32] рекомендовали указанный метод для определения Cu в сыворотке крови. Он позволяет определять 0,3 мкг Cu/мл. Большим преимуществом при использовании указанного метода является экономия пробы и постоянство качества реактива.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

### С бис-(ОКСИЭТИЛ)ДИТИОКАРБАМАТОМ

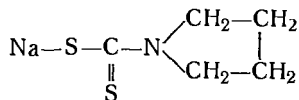
бис-(Оксиэтил)дитиокарбамат натрия (X) образует с большим числом катионов растворимые в воде комплексы. Комплекс, образуемый с медью, имеет коричневато-желтый цвет, подобный цвету продукта реакции с NaДДК.



Балатр и Пинка [33] и Пинка [34] использовали этот реагент для одновременного определения меди и никеля или меди и кобальта. Определение Cu можно провести прямо в растворе после маскирования Ni и Co достаточным количеством ЭДТА. Если реагент добавить до ЭДТА, прореагируют все три элемента; ЭДТА вызовет разложение только комплекса никеля, между тем как комплексы Cu и Co будут устойчивыми. Кроме того, комплексы имеют различные максимумы поглощения. Комплекс Cu имеет максимум поглощения при 440 нм, а максимумы поглощения комплексов Ni и Co лежат при одной и той же длине волны — 390 нм. Измерив поглощение на этих двух длинах волн и проведя соответствующие расчеты, можно установить содержание меди и никеля или меди и кобальта.

## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ТЕТРАМЕТИЛЕНДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

Тетраметилендитиокарбамат натрия (XI), именуемый также пирролидин-1-дитиокарбонатом натрия, реагирует подобно бис-(окснэтил)дитиокарбамату натрия, описанному в предыдущем разделе.

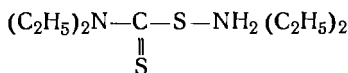


XI

В предварительном сообщении Ковач и Гуйер [35] рекомендовали этот реагент для колориметрического определения Cu, Bi, Sb и Sn, так как комплексы с перечисленными металлами очень легко экстрагируются хлороформом или  $\text{CCl}_4$ . Кроме того, описываемый реагент в кислой среде устойчивее, чем простые карбаматы. В кювете с  $l=10$  мм можно определить до 300 мкг Bi (в среде  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$  при 365 нм), до 1 мкг Cu (при 440 нм в обоих растворителях), до 400 мкг Sb (при 365 нм в  $\text{CHCl}_3$ ) и 600 мкг Sn (при 390 нм в  $\text{CHCl}_3$ ). Авторы применяли этот метод для определения Cu в сталях [36] и тонком листовом и нерафинированном цинке [37]. Рабочие методики аналогичны приведенным в предыдущих разделах.

## д) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ ДИЭТИЛАМИНА

Диэтилдитиокарбамат диэтиламина (XII) был впервые предложен Страффордом, Уайэттом и Кершоу [38] для колориметрического определения меди. С медью реагент дает такую же характерную коричневатую-желтую окраску, как и предыдущие реагенты.



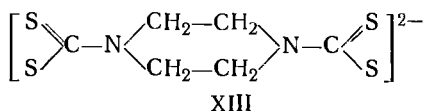
XII

Клюли [39] применял ЭДТА для маскирования ряда элементов и затем экстрагировал медь вместе с висмутом. Этим способом он определял суммарное содержание обоих металлов; затем, добавляя KCN, он экстрагировал хлороформный слой и определял желтый комплекс Bi (см. замечание на стр. 306).

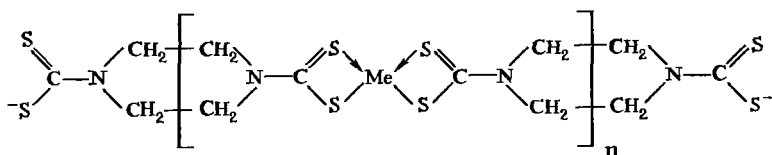
Автор использовал указанный метод для определения содержания Си в сплавах типа ферроникелевых сталей и сплавах алюминия. Его методика практически не отличается от методик, приведенных выше.

### е) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ПИПЕРАЗИН-1,4-бис-(ДИТИОКАРБАМАТОМ)

Пиперазин-1,4-бис-(дитиокарбамат) (XIII) был сравнительно недавно использован для колориметрического определения меди Гуланицким и Шишковой [40].



Это соединение значительно отличается по свойствам от описанных выше. Хелатирующие группы на обоих концах молекулы образуют с двухвалентными металлами полимерные хелаты, которые, по данным авторов, имеют следующее строение (XIV):



XIV

Из-за своей полимерной природы комплекс меди, к примеру, почти нерастворим в воде и нерастворим в органических растворителях. Растворимость этого комплекса в воде имеет порядок  $10^{-10}$  М.

Анализ выделенного комплекса показал, что отношение лиганда к металлу приближается к 6:5. Авторы полагают, что это соотношение из-за ошибок опыта составляет 7:6, причем определенно можно сказать, что отношение 1:1 не имеет места. Очень низкая растворимость не представляет препятствий, потому что комплекс можно удерживать в псевдорастворенном состоянии, добавляя поливиниловый спирт. ЭДТА маскирует Fe, Ni, Co, Mn, Zn и другие металлы, не позволяя им, как и в предыдущих случаях, взаимодействовать с реагентом. При определении меди были замечены некоторые интересные явления. Если взять серию увеличивающихся концентраций ЭДТА, начиная с отношения Си:ЭДТА=1:0,5, поглощение растворов в серпи будет возрастать. Авторы объясняют это явление образованием

смешанного комплекса  $\text{Cu}$ —реагент—ЭДТА. Это явление, а также невозможность экстрагировать комплекс меди органическими растворителями — главные недостатки метода.

### ж) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ДИТИЗОНОМ

Влияние ЭДТА на реакцию меди с дитизоном уже рассматривалось на стр. 278. Проблема определения  $\text{Cu}$  в присутствии  $\text{Hg}$  была рассмотрена Такеи и Като [41]. Чтобы ртуть не реагировала с дитизоном, ее можно маскировать с помощью  $\text{KI}$ , но при этом происходит количественное восстановление меди. Авторы использовали в качестве дополнительного маскирующего агента НТА, которая при определенной кислотности предотвращает восстановление меди, но не препятствует экстракции комплекса с дитизоном. Авторы сообщают, что с ошибкой — 10% можно определить 4—5 мкг  $\text{Cu}$  в присутствии 20 мг  $\text{Hg}$ . Хотя этот метод другие авторы не использовали и никак в его отношении не высказывались, я привожу краткую методику.

*Методика.* Доводят pH 10 мл раствора до 2,0—2,5, добавляют 1 мл 0,1 М НТА и затем достаточное количество 1 М  $\text{KI}$  и 10 мл раствора дитизона. Встряхивают 5 мин, фильтруют органическую фазу через сухую фильтровальную бумагу в кювету с  $l=10$  мм и измеряют поглощение при 548 нм.

### з) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С *o*-ФЕНАНТРОЛИНОМ И РОЗОВЫМ БЕНГАЛЬСКИМ

Профессор Уэст и его ученики в последнее время уделяли много внимания различным экстрагируемым тройным комплексам, содержащим комплексообразователь и анионный краситель. Один из комплексов серебра, изученных Уэстом, содержал *o*-фенантролин и розовый бенгальский. Он был использован в чрезвычайно чувствительном колориметрическом методе определения  $\text{Ag}$ , который подробно описан на стр. 300.

Комплексы металлов с фенантролином и розовым бенгальским (экстра) дают очень чувствительные цветные реакции. Розовый бенгальский представляет собой тетрахлортетраидфлуоресцеин (RBE) (индекс цвета 45440). Молярный коэффициент погашения комплексов состава  $[\text{Me}(\text{II})\text{phen}_2]^{2+}\text{RBE}^{2-}$  намного превышает соответствующий показатель комплексов дитизона, который до сих пор считался одним из наиболее чувствительных реагентов. В табл. 23 сравниваются соответствующие показатели, опубликованные Бейли, Дагналлом и Уэстом [42].

Таблица 23

Молярный коэффициент погашения комплексов  
с фенантролином и розовым бенгальским  
и комплексов с дитизоном

Катион	Тройной комплекс с розовым бенгальским и фенантролином	Комплекс с дитизоном
Cd	92 000 (ЭА)	85 000
Co	92 000 (ЭА)	59 000
Cu <sup>II</sup>	78 000 (ЭА)	45 000
Mn	65 000 (ЭА)	32 000
Ni	50 000 (CHCl <sub>3</sub> )	34 000
Pb	70 000 (НБ)	72 000
Zn	95 000 (ЭА)	94 000

Примечание ЭА — этилацетат, НБ — нитробензол

Эритрозин (индекс цвета 45430, тетраиод(R)флуоресцеин) реагирует подобно розовому бенгальскому экстра, но его реакции несколько менее чувствительны. Розовый бенгальский — не совсем чистый препарат, а его очистка очень трудна. Он вполне подходит для аналитических работ, так как почти не экстрагируется хлороформом из спиртовых растворов. Фактически для проведения определения необходимо предварительно выделить медь. Авторы использовали для этой цели неocupроин (2,7-диметил-1,10-фенантролин), который считается избирательным в отношении одновалентной меди в присутствии 56 других катионов [43] и большинства анионов (за исключением сульфида и цианида). Однако они установили, что соответствующие комплексы Cd, Co, Ni и Zn экстрагируются одновременно с комплексом меди. Добавление ЭДТА обеспечивает полное маскирование этих элементов. Затем хлороформный экстракт комплекса меди с неocupроином встряхивают с водным раствором о-фенантролина и розового бенгальского. Хлороформный слой используют для колориметрического определения. Таким образом, для определения требуется двукратное экстрагирование и использование относительно дорогих реактивов. Однако все это компенсируется стабильностью получаемой окраски по сравнению, например, с окраской после реакции с дитизоном, а также чрезвычайно высокой чувствительностью, которая позволяет определить 1—6 мкг Cu в 500 мл. Поэтому ниже дано подробное описание методики.

## и) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ПО УЭСТУ [42]

**Реагенты.** Раствор А. 0,1 М по нитрату натрия, 0,01 М по ЭДТА, 30%-ный по цитрату натрия и 1%-ный по гидроксил-амину. Растворяют в дистиллированной воде 8,5 г нитрата натрия, 3,7 г ЭДТА, 300 г цитрата натрия и 10 г солянокислого гидроксилamina, доводят рН до 4—6 водным раствором аммиака и разбавляют до 1 л.

Раствор неocupроина в этаноле (0,1 г в 100 мл).

Раствор Б. 0,001 М по *o*-фенантролину и приблизительно 0,0001 М по розовому бенгальскому экстра. В 1 л дистиллированной воды растворяют 0,20 г *o*-фенантролина и приблизительно 0,20 г розового бенгальского экстра.

Фосфатный буферный раствор с рН 9. Растворяют в дистиллированной воде 20 г динатрийгидрофосфата и разбавляют до 100 мл. [Аликвотная порция (2 мл) этого раствора, разбавленная до 20 мл, имеет рН 9,0—9,2.]

**Принцип метода.** К анализируемому раствору добавляют раствор А, чтобы восстановить Си и замаскировать другие катионы; рН автоматически становится оптимальным (4—6). Экстрагируют одновалентную медь хлороформным раствором неocupроина, отделяют хлороформную фазу и затем встряхивают с раствором Б. Измеряют поглощение хлороформного раствора сразу после разделения в кюветах с  $l=10$  мм при 570 нм.

**Построение калибровочного графика.** Отбирают пипеткой по 2—10 мл  $10^{-5}$  М раствора сульфата меди, 10 мл раствора А и 1 мл 0,1%-ного раствора неocupроина в делительные воронки на 100 мл. Дистиллированной водой доливают до 25 мл, наконец, добавляют 25 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. После разделения фаз хлороформные экстракты сливают в другие делительные воронки на 100 мл. В эти воронки добавляют из пипетки по 10 мл раствора Б, по 2 мл фосфатного буферного раствора, приблизительно по 10 мл дистиллированной воды и встряхивают 1 мин. Через 30 мин после разделения фаз хлороформные экстракты помещают в кюветы с  $l=1$  см. Поглощение измеряют при 570 нм относительно холостой пробы без меди, но обработанной по такой же методике.

**Ход определения.** Поступают, как описано выше с аликвотной частью раствора, содержащего 1—6 мкг  $\text{Cu}^{\text{II}}$  в объемах вплоть до 500 мл и имеющего приблизительно нейтральную реакцию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Přibil R., Šýkora J., Chem. listy, 45, 105 (1951).
2. Callan T., Henderson J. A., The Analyst, 54, 650 (1929).



3. Sedivec V., Vašák V., Coll. Czech. Comm., **15**, 260 (1950).
4. Claassen A., Bastings L., Z. anal. Chem., **153**, 30 (1956).
5. Ovenston T. C. J., Parker C. A., Anal. Chim. Acta, **4**, 135 (1950).
6. Pohl H., Anal. Chim. Acta, **12**, 54 (1955).
7. Reith J. F., Rameau J. T. L. B., Mulder E. G., Seekles L., Kniphorst L. C. E., Deys W. B., Chem. Weekbl., **43**, 106 (1947).
8. Bode H., Z. anal. Chem., **143**, 182 (1954); **144**, 165 (1955).
9. Drabkin D. L., J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, **22**, 320 (1939).
10. Jenkins E. N., Analyst, **79**, 209 (1954).
11. Gottschalk G., Z. anal. Chem., **194**, 321 (1963).
12. Jewsbury A., Analyst, **78**, 363 (1953).
13. Bousez A., Vandael C., Ind. Chim. Belge-Compte Rendu du 27<sup>e</sup> Congress Chimie Industrielle, **20**, Special Vol. II, 348 (1954).
14. Hague J. L., Brown E. G., Bright H. A., J. Res. Nat. Bur. Standards, **47**, 380 (1951); Brit. Abs., C **1952**, 330.
15. Андреев А. С., Кайн С., Труды Ленинградского политехнического института, № 201, 42 (1959).
16. de Angelis G., Garardi M., Ric. Sci. R. C., **1** (1), 67 (1961).
17. Wood D. F., Clark R. T., Analyst, **83**, 509 (1958).
18. Walkden J., AERE-AM, **53**, 1959, Atomic Res. Estab. Harwell.
19. Mukoyama T., Ichinose N., Japan Analyst, **10**, 107 (1961); Anal. Abs., **10**, № 2220 (1963).
20. Yuasa T., Japan Analyst, **11**, 359 (1962); Anal. Abs., **11**, № 119 (1964).
21. Suzuki M., Japan Analyst, **8**, 395 (1959); Anal. Abs., **7**, № 1739 (1960).
22. Yanagihara T., Matano N., Kawasa A., Japan Analyst, **11**, 108 (1962); Anal. Abs., **11**, № 122 (1964).
23. Chira A., Riv. Chim. (Bucharest), **13**, 494 (1962); Anal. Abs., **10**, № 1729 (1962).
24. Cyrankowska M., Downarowicz J., Chem. Anal. (Warsaw), **10**, 1015 (1965).
25. Provazník J., Knižek M., Chem. listy, **55**, 79 (1961); Anal. Abs., **8**, № 3236 (1961).
26. Ikeda S., Nagai H., Japan Analyst, **7**, 76 (1958); Anal. Abs., **5**, № 3621 (1958).
27. Forster W. A., Analyst, **25**, 614 (1953).
28. Cheng K. L., Bray R. H., Anal. Chem., **25**, 655 (1953).
29. Sedivec V., Vašák V., Chem. listy, **45**, 435 (1951).
30. Scharrer K., Schaumlöffel E., Landwirt. Forschung, **11**, 59 (1958).
31. Scharrer K., Schaumlöffel E., Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung, Bodenkunde, **87**, 1 (1959).
32. Deszö I., Fülöp T., Microchim. Acta, **6959**, 592.
33. Balatre P., Pinkas M., Chim. Analyt. (Paris), **43**, 433 (1961); Chem. Abs., **56**, 6647b; Anal. Abs., **9**, № 1815 (1962).
34. Pinkas M., Bull. Soc. Pharm. Lille, **1960**, 93; Chem. Abs., **56**, 940lf.
35. Kovács E., Guyer H., Chimia (Swiss), **13**, 164 (1959).
36. Kovács E., Guyer H., Z. anal. Chem., **209**, 388 (1965); Anal. Abs., **13**, № 4144 (1966).
37. Kovács E., Guyer H., Z. anal. Chem., **186**, 267 (1962); Anal. Abs., **9**, № 3590 (1962).
38. Strafford N., Wyatt P. F., Kershaw F. G., Analyst, **70**, 232 (1945); Chem. Abs., **39**, 4297 (1945).
39. Cluley H. J., Analyst, **79**, 561 (1954); Anal. Abs., **2**, 41 (1955).
40. Hulanicki A., Shishkova L., Chem. Anal. (Warsaw), **10**, 837 (1965).
41. Takei S., Kato T., Technol. Rep. Tohoku Univ., **24**, 67 (1965).
42. Bailey B., Dagnall R. M., West T. S., Talanta, **13**, 753 (1966).
43. Gahler A. R., Anal. Chem., **26**, 577 (1954).

## СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Gorczyńska K., Ciecierska D., Walecki H., Colorimetric determination of trace content of copper in graphite by using sodium diethyldithiocarbamate, Chem. Anal. (Warsaw), 2, 52 (1957).
- Riedel K., Analysis of nickel alloys for oxide cathodes. IV. Determination of copper, Z. anal. Chem., 159, 25 (1957); Anal. Abs., 5, № 2526 (1958).
- Borchardt, Leroy G., Butler J. C., Determination of trace amounts of copper Application of the Bathocuproine reagent to pulp, paper and pulping liquors, Anal. Chem., 29, 414 (1957).
- Awaya H., Spectrophotometric determination of micro amounts of copper in the alkali industry, Japan Analyst, 8, 752 (1959); Anal. Abs., 8, № 1811 (1961).
- Rice E. W., Spectrophotometric determination of serum copper with oxalyl dihydrazide, J. Lab. and Clin. Med., 55, 325 (1960); Anal. Abs., 7, № 4899 (1960).
- Jankovský J., Pavlikova E., Rapid photometric analysis of iron and manganese ores, Sbornik Ust. pro Vyzkum rud IV, 1959—1960, 229.
- Cheng K. L., EDTA as masking agent in the selective determination of copper with triethylenetetramine. An interpretation of masking. Anal. Chem., 34, 1392 (1962).
- Biliková A., Zýka J., Micro-determination of copper in water with tetraethyl thiuram disulphide, Chem. listy, 59, 91 (1965); Anal. Abs., 13, № 2716 (1966).

## 4. ВИСМУТ

Реагенты, применявшиеся до настоящего времени для колориметрического определения висмута, не очень специфичны (KI, дитизон): они требуют предварительного отделения висмута от мешающих элементов. В некоторых случаях, когда речь идет о следовых количествах, они не особенно чувствительны (тиомочевина). Но если для определения висмута использовать достаточно чувствительный реагент, то ЭДТА и здесь очень перспективна в качестве маскирующего агента, так как комплекс висмута с ЭДТА очень устойчив ( $\log K_{\text{ВУ}} = 28,2$ ) [1]. Практическое применение до сих пор нашли NaДДК и подобные ему соединения; в некоторых случаях можно применять дитизон. Указанные реакции будут рассмотрены ниже.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА С NaДДК

NaДДК (см. стр. 284) осаждает висмут в широком диапазоне pH, образуя нерастворимый осадок  $\text{Bi}(\text{ДДК})_3$ . Последний легко экстрагируется хлороформом,  $\text{CCl}_4$  и этилацетатом. Интенсивность желтой окраски органической фазы можно измерить колориметрически. Некоторые авторы предложили использовать NaДДК в качестве реагента на висмут [2—4], но при этом им не удалось устранить мешающее действие некоторых элементов. Вашак и Шедивец [5], а позднее Боде [6] установили, что при использовании NaДДК ряд элементов можно маскировать с помощью ЭДТА. Исключение составляют Hg, Ag, Cu, Cd и др.

Только висмут и таллий реагируют в присутствии ЭДТА и цианида. Эта реакция составляет основу всех описанных ниже исследований.

Ченг, Брей и Мелстед [7] относятся к числу первых исследователей указанной реакции, особенно для аналитических целей. Было установлено, что 2%-ный раствор реагента осаждает  $\text{Bi}$  в присутствии ЭДТА и  $\text{KCN}$  при  $\text{pH}$  7—10. Осадок можно экстрагировать различными органическими растворителями, лучше всего  $\text{CCl}_4$  (10 мл  $\text{CCl}_4$  экстрагируют 0,3 мг  $\text{Bi}$ ). Максимум поглощения карбамата висмута лежит при 370 нм, но в этой полосе мешают свинец и серебро, потому что они тоже частично экстрагируются. Вместе с тем при 400 нм определение вполне специфично, хотя и менее чувствительно. Окраски очень неустойчивы, яркий свет вызывает быстрое обесцвечивание органической фазы. К такому же выводу пришел Пол [8], рекомендовавший проводить измерения при 405 нм. Он утверждает, что поглощение комплекса висмута падает на 50%, если органическую фазу освещать солнечным светом в течение 5 мин. В темноте она снова усиливается, но не достигает исходного значения. Киннунен и Веннестранд [9] рекомендовали проводить экстракцию *n*-пентанолом или *n*-бутанолом, в котором комплекс  $\text{Bi}$ —ДДК устойчив. Эти наблюдения еще не подтверждены другими исследователями. Что касается самого измерения, Пол [8] рекомендует длину волны 405 нм по той причине, что поглощение холостой пробы в этом случае в 4 раза меньше, чем при 366 нм. Киннунен и Веннестранд измеряли поглощение при 420 нм [10]; поглощение в этом диапазоне значительно ниже, чем при более коротких волнах. Йошида [11] стабилизирует желтую окраску непосредственно в водном растворе путем добавления ацетона и не проводит экстракции. Растворы, содержащие 50—60 об. % ацетона, вполне устойчивы, и закон Ламберта—Бера выполним при концентрациях 1—30 мкг/мл, когда измерения проводят при 360—420 нм. Молярный коэффициент погашения при 360 нм равен, по данным автора, 9100. Аналогичная величина (9860) приведена Ковачем и Гуйером [12].

Природа растворителя, применяемого для экстракции, может влиять на определение еще одним путем. Ковач и Гуйер [12] доказали, что поглощение растворов карбаматов свинца в  $\text{CCl}_4$  значительно выше, чем в хлороформе. Они рекомендуют экстрагировать хлороформом, так как это приводит к некоторому снижению мешающего действия свинца.

Метод определения висмута в виде карбамата в присутствии ЭДТА можно рассматривать как достаточно простой и быстрый для каждодневных анализов; это становится совершенно очевидным из ряда практических примеров.

### *Практическое применение*

#### *Определение висмута в сплавах свинца [7]*

**Методика.** Растворяют 1 г пробы в 20 мл 20%-ной  $\text{HNO}_3$  на водяной бане, охлаждают и добавляют 3 г ЭДТА (свободной кислоты) и 10 г винной кислоты. Нейтрализуют конц. водным раствором аммиака до pH 7—8 (используя приблизительно 10 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки. Получаемый раствор иногда содержит легкую муть. Тщательно перемешивают и отбирают пипеткой в делительную воронку 10—25 мл раствора, разбавляют 10 мл воды, вносят 2 мл 5%-ного раствора KCN, 1 мл 0,2%-ного раствора NaДДК и 10 мл  $\text{CCl}_4$ . Встряхивают 30—60 с и фильтруют через сухой фильтр. Поглощение измеряют немедленно при 400 нм. Аналогичным образом строят калибровочный график; время после приготовления растворов стандартизуют, насколько это возможно.

Автор анализировал единственный стандартный образец, полученный им из Национального бюро стандартов (США), который имел следующий состав (%): 10,20 Sb, 5,16 Sn, 0,214 Cu, 0,044 As, 0,0023 Ni, 0,0017 Fe и 0,093 Bi. Он обнаружил 0,093 и 0,095% Bi, что хорошо согласуется со значением, указанным Национальным бюро стандартов.

#### *Определение висмута в металлах (за исключением железа) и их сплавах [8]*

При разработке универсального метода определения Bi Пол [8] уделил много внимания анализу различных металлов и их сплавов, а также определению высоких концентраций примесей. Было установлено, что решить эту проблему не так легко, как это можно было ожидать на основании опубликованных в литературе данных. Мы опишем здесь основные наблюдения этого автора.

**Олово.** Экстракции Bi хлороформом из аммиачного раствора с pH 10, содержащего ЭДТА и KCN, не мешает присутствие даже 1 г олова. Результаты очень хорошо воспроизводились для 80 мкг Bi.

**Сурьма.** При тех же условиях в присутствии 0,5 г Sb получались неправильные результаты. В растворе NaOH при pH 12 и в присутствии достаточного количества винной кислоты 1 г Sb не мешал анализу.

**Свинец.** В указанных выше условиях в присутствии 1 г Pb не удается экстрагировать Bi. Висмут экстрагировали из аммиачного раствора, но результаты были невоспроизводимыми.

*Медь.* Наличие меди в больших концентрациях сильно затрудняет определение. Надежные определения до 0,001%  $\text{Bi}$  в присутствии 1 г  $\text{Cu}$  становятся возможными при добавлении солянокислого гидроксилamina. Вместе с тем методика перестает «работать», когда содержание  $\text{Bi}$  меньше 0,001%. Положительные ошибки составляли 5—9 мкг  $\text{Bi}$ .

*Другие металлы.* На определение  $\text{Bi}$  не влияет присутствие 1 г  $\text{Cd}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$  или  $\text{Zn}$ , 200 мг  $\text{Mn}$ , 100 мг  $\text{Fe}$ , 10 мг  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$  или  $\text{V}$ . Небольшие количества  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Ti}^{\text{III}}$  (вплоть до 1 мг) не мешают определению.

Из изложенного ясно, что надежность определения  $\text{Bi}$  нарушается только при высоких концентрациях  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sb}$  и  $\text{Cu}$ . Мешающее действие  $\text{Pb}$  и  $\text{Sb}$  устраняли путем встряхивания хлороформного экстракта карбамата  $\text{Bi}$  с гидроокисью натрия, затем с  $\text{KCN}$  и ЭДТА и повторной экстракцией  $\text{Bi}$  после добавления дополнительного количества реагента (см. методику). Мешающее действие  $\text{Cu}$  при определении менее 0,001%  $\text{Bi}$  устранить не удалось; автор рекомендует проводить предварительное обогащение  $\text{Bi}$  путем соосаждения с двуокисью марганца в качестве носителя.

*Методика определения более 0,001%  $\text{Bi}$ .* Растворяют не более 1 г пробы либо в 20 мл конц.  $\text{HCl}$  и 5 мл 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , либо в 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$  в зависимости от природы сплава. Избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$  или окислов азота удаляют кипячением, к раствору добавляют 10 мл 40%-ного раствора винной кислоты (30 мл, если присутствует 1 г  $\text{Sb}$  или  $\text{Sn}$ ), затем 30 мл 10%-ного раствора ЭДТА и нейтрализуют по лакмусу аммиаком. Добавляют еще 5 мл аммиака, охлаждают и приливают 10 мл 10%-ного раствора  $\text{KCN}$  (см. замечание). Раствор переносят в сосуд из темного стекла. Получившийся раствор должен иметь объем не более 80—150 мл и pH около 12. После добавления 3 мл 0,2%-ного  $\text{NaДДК}$  раствор энергично перемешивают сначала с 10 мл хлороформа, а затем с 5 мл хлороформа (оба раза по 5 мин). Хлороформные экстракты количественно переносят в другой сосуд для перемешивания из темного стекла, в который предварительно наливают 20 мл 2%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . Экстракты тщательно перемешивают в течение 5 мин, добавляют 5 мл ЭДТА и 5 мл раствора  $\text{KCN}$  и вновь перемешивают 10 с. После этого разбавляют 40—50 мл воды, добавляют 3 мл раствора  $\text{NaДДК}$  и энергично перемешивают 10 мин. Хлороформную фазу переносят в мерную колбу емкостью 25 мл из темного стекла. Водную фазу еще раз перемешивают в течение 10 с с 1—2 мл хлороформа, который затем добавляют к содержимому мерной колбы из темного стекла; объем раствора в ней доводят до метки.

Холостую пробу готовят по такой же методике. Поглощение

измеряют как можно раньше, не позднее чем через 30 мин после начала работы. Все операции следует проводить, не применяя ни солнечный свет, ни искусственное освещение.

*Замечание.* Методика несколько видоизменится при анализе сплавов меди: после нейтрализации аммиаком добавляют 2 мл 20%-ного раствора солянокислого гидроксилamina, а затем 20—60 мл KCN на каждые 0,1—1,0 г меди. В остальном поступают, как было описано выше.

*Методика определения 0,001% Bi.* 10 г пробы растворяют в 50 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) или в смеси  $\text{HCN}-\text{H}_2\text{O}_2$ , окислы азота (или перекись водорода) удаляют кипячением. Разбавляют до 300—400 мл и, не фильтруя, нейтрализуют аммиаком, пока не начнет выпадать осадок (рН 4), который следует опять растворить, добавляя по возможности меньшее количество азотной кислоты (1:1); рН при этом должен быть 3—3,5. В присутствии Sb и Sn раствор не будет прозрачным. В этом случае сразу устанавливают рН 3—3,5. Приливают к раствору 5 мл 8%-ного  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  и 3 мл 1 н.  $\text{KMnO}_4$ , тщательно перемешивают и кипятят. Как только прекратится образование  $\text{MnO}_2$ , приливают еще 3 мл  $\text{KMnO}_4$  и снова кипятят. Затем отфильтровывают осадок  $\text{MnO}_2$  и промывают его горячей водой. В фильтрате, если необходимо, можно повторить осаждение, используя 2 мл  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  и 3 мл  $\text{KMnO}_4$ . Растворяют  $\text{MnO}_2$  на фильтре разбавленной  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Упаривают фильтрат с 20 мл раствора брома в соляной кислоте, а затем удаляют бром, добавляя по каплям  $\text{H}_2\text{O}_2$  до прекращения выделения коричневых паров. Раствор следует упарить до объема около 5 мл. К этому объему добавляют винную кислоту, ЭДТА и аммиак. Дальнейший ход анализа описан выше.

Помимо целого ряда анализов сплавов (Pb, Sn, Sb, Al) и неочищенных металлов, автор упоминает также некоторые результаты определения Bi в электролитической меди, которые заслуживают того, чтобы их привести. В двух образцах меди с известным содержанием Bi (0,001 и 0,00006%) по данным анализов (три пробы по 10 г) было обнаружено в среднем 0,000045 и 0,00085% этого металла; максимальное отклонение составляло  $\pm 0,000005$  и  $\pm 0,00005\%$ .

### *Определение висмута в золоте*

Для определения висмута в золоте Миямото [13] пользовался методикой, которая состоит из растворения пробы золота в царской водке, маскирования золота или серебра с помощью KCN, а примесей других металлов — с помощью ЭДТА и измерения поглощения при 336 нм после экстракции карбамата Bi. Этот способ позволяет обнаружить  $0,1 \cdot 10^{-4}\%$  Bi (0,5 мкг) в золоте при длительности анализа 2 ч.

### *Определение висмута в техническом железе*

Вечера и Бибер [14] экстрагировали основную часть железа сначала эфиром из концентрированного раствора соляной кислоты, упаривали водную фазу почти досуха и затем использовали известный метод — экстракцию карбамата  $\text{Bi CCl}_4$  из раствора, содержащего ЭДТА, KCN и натрийкалийтартрат. Авторы сообщают, что этим способом можно определить в чугунах около 0,001 % Bi с ошибкой  $\pm 0,0002\%$ .

### *Определение висмута в сталях и ферровольфраме*

Маекава и сотр. [18] экстрагировали железо бутилацетатом и затем определяли Bi по обычной методике; при этом мешали только  $\text{Sb}^{\text{III}}$  и  $\text{Te}^{\text{IV}}$ . Их действие устраняли разложением пробы  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ , тем самым окисляя  $\text{Sb}^{\text{III}}$  в  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ; большая часть теллура отделяется вместе с железом.

Образцы ферровольфрама разлагают  $\text{HNO}_3$ , HF и  $\text{HClO}_4$ , а осадок вольфрамовой кислоты растворяют в NaOH, чтобы извлечь адсорбированный ею висмут. После добавления нитрата аммония полученный раствор нейтрализуют HCl и, добавляя разб. аммиак, осаждают Bi в виде гидроокиси на железе как носителе. После этого добавляют ЭДТА, KCN и лимонную кислоту; висмут экстрагируют при pH  $8,5 \pm 0,2$ . Поглощение растворов карбамата висмута измеряют при 373 нм. При анализе различных образцов сплавов (углеродистые стали, белый литевой чугун, 14%-ная хромовая сталь, сталь для скоростной резки, ферровольфрам) с добавками известных количеств Bi (50—100 мкг, или 0,0001—0,0051 %) было определено 94—100 % этого металла.

### *Определение висмута в рудах*

Уорд и Кроув [15] применяли методику определения Bi по Ченгу [7]. Их методика состояла в следующем.

Сплавляют 0,5 г тонкоизмолотой пробы с 1,5 г пиросульфата калия в тигле емкостью 60 мл. По охлаждении приливают 2 мл 8 н. HCl, кипятят 30 с, добавляют 8 мл воды и снова осторожно кипятят. Охлаждают и затем добавляют 2 г твердой ЭДТА. Перемешивают 10—15 с и нейтрализуют конц. раствором аммиака до pH 5—6 (индикаторная бумага). Добавляют 5 мл 5%-ного раствора KCN и после этого фильтруют в делительную воронку емкостью 60 мл. К фильтрату добавляют еще 1 мл конц. аммиака, 1 мл 1%-ного раствора  $\text{NaDDK}$  и 5 мл хлороформа. Встряхивают 1 мин, фильтруют непосредственно в кювету через небольшой тампон из хлопчатобумажной ваты и измеряют по-

глощение при 400 нм. Основное преимущество методики то, что нет необходимости разлагать пробу: это доказано спектрографическим контролем анализа проб. Авторы сообщают, что до 2% меди не будут мешать анализу.

## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА С ПИРРОЛИДИН-1-ДИТИОКАРБОНАТОМ НАТРИЯ

Ковач и Гуйер [12] использовали в качестве реагента пирролидин-1-дитиокарбонат натрия. Этот реагент хорошо растворяется в воде, но лишь в небольших количествах в хлороформе. Его растворы (25 г/л) в отличие от растворов других карбаматов почти прозрачны. Кроме того, реагент более устойчив в кислой среде. Внутрикмплексная соль свинца малорастворима в хлороформе, что дополнительно увеличивает селективность определения висмута в присутствии свинца. Маскирование мешающих металлов ЭДТА, KCN и винной кислотой дает лучшие результаты в аммиачной среде с pH 9—9,5. Растворы гидроокиси натрия следует экстрагировать при pH ниже 11,5, так как при pH 12,5 экстракция Bi невозможна. Авторы использовали указанный реагент для определения Bi в сталях и металлическом цинке.

### 1. Определение висмута в металлическом цинке [12]

Таллий является единственным элементом, который экстрагируется одновременно с висмутом. Если его нет, поступают следующим образом. Растворяют 1 г цинка в стакане емкостью 200 мл в 10—15 мл HCl (1:1), добавляя одновременно 10—15 капель 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Удаляют перекись кипячением, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают до метки. Из полученного раствора отбирают пипеткой 10—30 мл раствора и переносят в делительную воронку емкостью 100—150 мл. На каждые 0,1 г Zn добавляют 5 мл ЭДТА (120 г ЭДТА растворяют в аммиаке и разбавляют до 1 л; pH 7—8), затем 5 мл 10%-ного раствора винной кислоты, 2 мл 5%-ного раствора KCN и 2 мл 2,5%-ного раствора реагента. Экстрагируют хлороформом и измеряют поглощение при 360 нм. При большем содержании Hg или Ag и Pb поглощение следует измерять при 420 нм, не обращая внимания на уменьшение чувствительности. В присутствии таллия к отобранной пипеткой аликвотной части добавляют 3—5 мл насыщенного раствора сернистой кислоты, затем нагревают несколько минут при 80—90 °C (таллий при



этом восстанавливается до одновалентного), удаляют кипячением избыток сернистой кислоты, охлаждают и далее поступают, как описано выше.

## 2. Определение висмута в чугунах и нелегированных сталях [16]

*Принцип метода.* Пробу растворяют в  $\text{HCl}$  и отфильтровывают двуокись кремния. После этого экстрагируют  $\text{Fe}$  изобутилметилкетонем. К водной фазе или ее аликвотной части добавляют комплексообразующий агент и реагент и экстрагируют  $\text{Bi}$   $\text{CCl}_4$ . Поглощение измеряют при 360 и 420 нм. Содержание  $\text{Bi}$  находят по соответствующим калибровочным кривым.

*Методика.* Растворяют 2 г пробы (если возможно, в виде опилок) в 30 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1) в стакане емкостью 200 мл, упаривают досуха и обезвоживают кремневую кислоту путем сильного нагревания. К остатку добавляют 10 мл конц.  $\text{HCl}$ , тщательно смывают его со стенок стакана 10—20 мл воды и нагревают для растворения. 4—5 раз добавляют по 8—10 капель 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и, наконец, избыток последней разлагают кипячением. После этого маленькими порциями вносят 0,5 г  $\text{KClO}_3$ , кипятят в течение короткого промежутка времени, разбавляют и фильтруют через фильтр для количественного анализа (с синей лентой) в стакан емкостью 200 мл. Стакан, в котором находилась проба, обмывают небольшим количеством горячей  $\text{HCl}$  (1 : 9) и фильтруют. К фильтрату добавляют 20 мл конц.  $\text{HCl}$  и затем упаривают до 10 мл.

*Экстракция железа.* В делительную воронку емкостью 200—250 мл наливают 100—120 мл изобутилметилкетона и 30 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), сильно встряхивают, чтобы насытить изобутилметилкетон хлористым водородом. После отстаивания водную фазу сливают в делительную воронку, промывают небольшим количеством 7 н.  $\text{HCl}$ , встряхивая 2 мин, отделяют водный слой, практически не содержащий железа, и упаривают его до 5—10 мл.

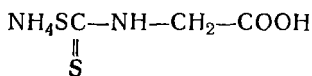
*Определение  $\text{Bi}$ .* Если содержание  $\text{Bi}$  не превышает 200 мкг, подвергают обработке весь раствор. В противном случае его переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и используют подходящую аликвотную часть. К раствору добавляют 5 мл 10%-ной лимонной кислоты, 5 мл ЭДТА и устанавливают pH 7—7,5 аммиаком (1 : 1). Полученный раствор количественно переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 5 мл 5%-ного раствора  $\text{KCN}$  и 2 мл 2,5%-ного раствора реагента и затем 10 мл  $\text{CCl}_4$ . Экстрагируют в течение 2—3 мин, фильтруют через сухой фильтр и измеряют поглощение при 360 и 420 нм в кюветах с  $l=1$  см.

*Замечание.* Калибровочную кривую получают по такой же методике, используя растворы, содержащие 0, 50, 100, 150 и 200 мкг Вi.

Результаты, приведенные в оригинальной статье, свидетельствуют о том, что методика дает хорошие результаты при содержании Вi от 0,03 до 0,0003%.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА С ГЛИЦИЛДИТИОКАРБАМАТОМ АММОНИЯ

Глицилдитиокарбамат аммония (XV), или глицилдитиоформат аммония, был впервые синтезирован Хассом и Винтерштейном [17], которые конденсировали глицин с сероуглеродом в сильноаммиачном растворе. Образующийся продукт после промывания спиртом и эфиром становится достаточно устойчивым для хранения в эксикаторе.



XV

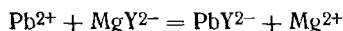
Описываемое соединение ведет себя не так, как другие «карбаматы». Например, в кислой среде свинец выпадает в виде белого зернистого осадка, причем этот осадок растворяется в концентрированных растворах реагента. То же самое наблюдается в нейтральной среде, но осадок легко растворяется в избытке реагента. Поведение висмута в данном случае напоминает поведение свинца. В аммиачной среде в присутствии ЭДТА или тартрата осадок вообще не образуется. Но раствор приобретает интенсивно-желтую окраску. Поэтому описываемое соединение было предложено для определения висмута в присутствии свинца или даже меди; однако медь следует предварительно восстановить и замаскировать KCN. Поглощение измеряют в нейтральных растворах. Авторы приводят следующий пример быстрого определения висмута.

*Методика.* Растворяют 5 г нитрата свинца в 1—10 мл раствора Вi (1 мг/мл Вi) и добавляют 5 мл 5%-ного раствора ЭДТА. Нейтрализуют 2 н. КОН, приливают фосфатный буферный раствор (10 мл 10%-ного  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и 5 мл 10%-ного  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) и разбавляют до 100 мл в мерной колбе. Величины поглощения хорошо согласуются с величинами поглощения «чистых» растворов висмута, имеющих такую же концентрацию. Аналогично можно определить Вi в присутствии Си (добавляют гидразин и KCN).

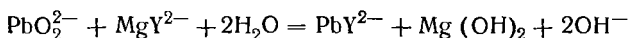
## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА С ДИТИЗОНОМ

С дитизоном при pH 2—11 висмут образует нерастворимый красновато-оранжевый комплекс, который экстрагируется хлороформом или  $\text{CCl}_4$ . Для аналитических целей эта реакция почти не применяется, так как реагент обладает очень малой селективностью. Несмотря на это, разработано несколько способов определения Bi в присутствии ряда металлов. Так, Лауге [19] экстрагировал Bi в присутствии Pb при pH 2,5. Однако равновесие устанавливалось медленно, и экстрагировать приходилось несколько раз. Кроме того, анализу мешала медь. Аналогичные затруднения встречаются и при использовании других методик.

Комплекс висмута с ЭДТА очень устойчив в кислой среде и не реагирует с дитизоном. Менее устойчив гидроксо-комплекс, образующийся в щелочной среде. Он реагирует с дитизоном, но ЭДТА затрудняет экстракцию Bi [20]. Висмут легко вытесняется из гидроксо-комплекса солью кальция в щелочной среде. Это было использовано Пришибилом и Чутый [21] для отделения Bi в форме гидроокиси от больших количеств свинца. Борча [20] использовал аналогичный принцип для колориметрического определения Bi. Pb маскировали комплексом магния с ЭДТА. В растворах, содержащих Bi и Pb, протекает в основном следующая реакция:



Эта реакция протекает в нейтральной среде. В щелочной среде следует ожидать образования гидроокисей, вероятно, из-за существования  $\text{PbO}_2^{2-}$ :



Комплекс свинца с ЭДТА устойчивее комплекса с дитизоном. В присутствии комплекса Mg—ЭДТА образуется гидроксо-комплекс  $\text{BiOHY}^{2-}$ , который количественно реагирует с дитизоном. Комплекс Bi с дитизоном в  $\text{CCl}_4$  не очень устойчив. Авторы сообщают, что экстракцию проводят при pH выше 10 и только хлороформом. Одновременно цианидом калия можно маскировать некоторые другие металлы. По этому способу можно определять Bi в присутствии Ag, Zn, Cu, Ni и Mg, например, в латунях, содержащих следы Pb. Метод, вероятно, нельзя использовать для определения следовых количеств (менее 0,1%) Bi в свинце. Автор приводит только два результата определения висмута (1 и 10 мкг) в пробе, содержащей только 100 мкг Pb; ошибка определения составляла 2%.

Методика автора была использована в работе Юаса [22] для определения следов Bi в металлическом теллуре.

**Методика.** Растворяют 1 г пробы в царской водке (10 мл) и подщелачивают аммиаком до слабощелочной реакции. Затем добавляют 10 мл аммиачного буферного раствора (pH 10), 1 мл 1%-ного KCN и 1 мл 0,0025 М раствора этилендиамина тетраацетата магния (чтобы связать 100 мкг Pb) и экстрагируют Bi 10 мл 0,005%-ного раствора дитизона в CCl<sub>4</sub>. Поглощение измеряют при 495 нм. Fe, Cu, Zn, Ni и Ti не мешают. По данным автора, коэффициент вариации для 5,42 мкг Bi в 10 определениях составляет 1,23%.

Для определения Bi Ониши и Ишиватари [23] использовали интересное сочетание реагентов. Bi экстрагировали 0,1%-ным раствором дитизона в хлороформе из среды, содержащей цитрат и цианид, при pH 10,2. Органическую фазу промывали и снова дважды экстрагировали Bi 0,5 М HNO<sub>3</sub> (10 мл). Упаривали досуха, остаток растворяли в 2 мл 1,2 М HNO<sub>3</sub>, добавляли аскорбиновую кислоту и фторид натрия и колориметрировали с ксиленоловым оранжевым (см. стр. 227).

Карлштрём и Пёльвёринне [24] одновременно экстрагировали Bi и Pb дитизоном из среды, содержащей цитрат и цианид калия. Раствор дитизонатов висмута и свинца в хлороформе упаривали с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а окончательное определение висмута проводили по реакции образования тетраиодидного комплекса. Этот способ применяли для определения Bi в ферромолибдене, предварительно отделив висмут в виде Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> на CuS в качестве носителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beck M. T., Gergely A., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **50**, 155 (1966).
2. Tompsett S. L., Analyst, **63**, 250 (1938).
3. Strafford N., Yatt P. F., Kershaw F. G., Analyst, **70**, 232 (1945).
4. Lacoste R. J., Earing M. H., Wiberley S. E., Anal. Chem., **23**, 871 (1951).
5. Sedivec V., Vašák V., Coll. Czech. Chem. Comm., **15**, 260 (1950).
6. Bode H., Z. anal. Chem., **143**, 182 (1954); **144**, 166 (1955).
7. Cheng K. L., Bray R. H., Melsted S. W., Anal. Chem., **27**, 24 (1955).
8. Pohl H., Metall., **18**, 113 (1964); Anal. Abs., **12**, № 2201 (1965).
9. Kinnunen J., Wennestrand B., Chemist-Analyst, **45**, 109 (1956).
10. Kinnunen J., Wennestrand B., Chemist-Analyst, **43**, 88 (1954).
11. Yoshida H., Japan Analyst, **9**, 759 (1960); Anal. Abs., **9**, № 3161 (1962).
12. Kovács E., Guyer H., Z. anal. Chem., **186**, 267 (1962); Anal. Abs., **9**, № 3590 (1962).
13. Miyamoto M., Japan Analyst, **10**, 317 (1961); Anal. Abs., **10**, № 2166 (1963).
14. Večera Z., Bieber B., Hutnické listy, **16**, 667 (1961); Chem. Abs., **56**, 14b; Anal. Abs., **9**, № 1493 (1962).
15. Ward F. N., Crowe H. E., Geol. Survey Bull., 1036—I, 173 (1956).
16. Kovács E., Guyer H., Z. anal. Chem., **187**, 188 (1962); Anal. Abs., **9**, 4218 (1962).
17. Hass W., Winterstein P., Microchim. Acta, **1961**, 787; Anal. Abs., **9**, № 1324 (1962).
18. Maekawa S., Yoneyama Y., Fujimori E., Japan Analyst, **10**, 345 (1961); Chem. Abs., **55**, 23181h; Anal. Abs., **10**, № 2289 (1963).
19. Lauge E. P., Anal. Chem., **21**, 188 (1949).

20. *Barcza L.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 25, 143 (1961).
21. *Přibil R., Cuta J.*, Coll. Czech. Chem. Comm., 16, 391 (1951).
22. *Yuasa T.*, Japan Analyst, 12, 507 (1963); Chem. Abs., 63, 6301d; Anal. Abs., 11, № 4832 (1964).
23. *Onishi H., Ishiwatari N.*, Talanta, 10, 753 (1961); Anal. Abs., 9, № 1870 (1962).
24. *Carlstrom C. G., Palvårinne V.*, Jernkontor Ann., 146, 453 (1962); Anal. Abs., 10, № 2292 (1963).

## 5. СУРЬМА

Для колориметрического определения сурьмы предложен ряд реакций; сурьму в основном экстрагируют из сильноокислых растворов в присутствии комплексообразующих соединений, главным образом красителей: кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого, родамина В, фенилфлуорона. Эти красители реагируют со значительной избирательностью. Если реакции протекают в менее кислых средах, мешающие элементы можно маскировать с помощью ЭДТА. Таких реакций не очень много. До настоящего времени описано только четыре способа определения сурьмы в присутствии ЭДТА. Они вкратце описаны ниже.

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ

#### С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

Бодэ [1] предложил экстрагировать сурьму в виде карбамата с помощью  $\text{CCl}_4$  при pH 8,2—9,5. Спектр поглощения растворов не имеет четких максимумов и минимумов. Для определения 10—120 мкг сурьмы в кювете с  $l=5$  см лучше измерять поглощение при 350 нм. Bi, Te(III) мешают анализу. Первые два элемента можно отделить от сурьмы в виде карбаматов при pH 11—12, так что остается только Tl. Что касается экспериментальных данных, никаких подробностей не приведено.

### б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ

#### С ПИРРОЛИДИН-1-ДИТИОКАРБОНАТОМ НАТРИЯ

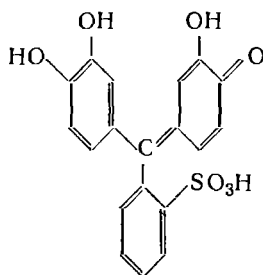
Пирролидиндитиокарбонат натрия с трехвалентной сурьмой образует комплекс, который экстрагируется хлороформом при pH 2—9. Ковач и Гуйер [2] обсуждали аналитические аспекты этой реакции. Используя ЭДТА и KCN, при pH 8,2 можно избирательно экстрагировать сурьму в присутствии больших концентраций цинка, а также других элементов. Поглощение измеряют при 350—380 нм, что позволяет определить до 300 мкг Sb (30 мкг/мл).

Из мешающих элементов особого внимания требуют Pb, Bi и Tl. Pb можно отделить в виде  $\text{PbSO}_4$ . Таллий приходится вос-

становливать серноокислым гидразином. При очень точной работе можно использовать различные методики определения следов сурьмы в присутствии висмута. Авторы применили этот способ для определения сурьмы в металлическом цинке.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

Пирокатехиновый фиолетовый (XVI) — комплексонометрический индикатор. Его предложили Сук, Малат и Рыба [3] для колориметрического определения циркония и некоторых других элементов. В некоторых случаях селективность пирокатехинового фиолетового можно повысить внесением ЭДТА; одним из таких случаев является определение сурьмы.



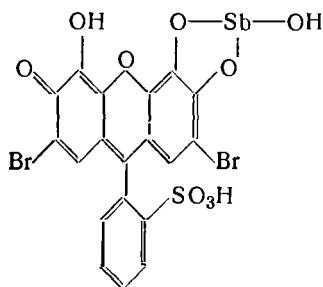
XVI

Пирокатехиновый фиолетовый реагирует с пятивалентной сурьмой в 0,02—0,15 н. растворе HCl, давая синевато-фиолетовый комплекс состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 580 нм [4]. Присутствие ЭДТА не влияет на окраску. По данным авторов, чувствительность реакции 0,4 мкг Sb в 30 мл раствора. Этот метод использовали для определения сурьмы в рудах.

**Методика.** Разлагают 0,5—1,0 г пробы в 10 мл HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) и упаривают досуха. Остаток растворяют в 10%-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и этой же кислотой разбавляют до 100 мл. Отбирают аликвотную часть (5—10 мл) и окисляют 0,2 н. KMnO<sub>4</sub>. Избыток перманганата калия восстанавливают раствором FeSO<sub>4</sub>. Добавляют 5 мл 0,05 н. ЭДТА, 2 мл 0,04%-ного водного раствора пирокатехинового фиолетового, аммиаком устанавливают pH 1,0 и 0,1 н. HCl доливают до 50 мл. Через 20 мин измеряют поглощение, используя желтый светофильтр. Определению сурьмы данным методом мешают Mo и W в 20-кратном избытке и Cu в 100-кратном избытке.

## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ

Кристофер и Уэст [5] установили, что бромпирогаллоловый красный — чувствительный реагент на трехвалентную сурьму. В растворах с pH 5—8 он образует синий комплекс, который устойчив в присутствии обычных маскирующих агентов и ЭДТА. Комплекс имеет состав 1:1; авторы приводят для него структурную формулу (XVII), соответствующую эфиру бромпирогаллолового красного с сурьмянистой кислотой.



XVII

Для реакции оптимален pH 6,6—6,8; максимум поглощения лежит при 615 нм (максимум поглощения реагента — при 560 нм). Молярный коэффициент погашения в водных растворах при 560 нм равен 39 000, что намного больше, чем в случае известных колориметрических реакций сурьмы (с родамином В или KI). Комплекс сурьмы с бромпирогаллоловым красным не экстрагируется органическими растворителями. Авторы сравнивали эту реакцию с реакцией сурьмы с родамином В, для проведения которой сурьму необходимо предварительно окислить до пятивалентного состояния. Образующийся хлоро-комплекс  $\text{SbCl}_6^-$  не совсем устойчив, а при экстракции его бензолом или изопропиловым эфиром получаются невоспроизводимые результаты.

На комплекс сурьмы с бромпирогаллоловым красным не влияет присутствие 1000-кратного избытка оксалата, иодида, фторида и НТА. В присутствии такого же избытка ЭДТА или KCN поглощение слегка уменьшается, к примеру на 5% при определении 60 мкг Sb. Тартраты, цитраты и ДЦТА мешают сильно. Содержание тартратов не должно превышать 0,1%, так что для построения калибровочной кривой можно использовать легкодоступный сурьмяновиннокислый калий. Описываемая реакция заслуживает самого пристального внимания, и поэтому авторы исследовали все вероятные помехи.

Они получили следующие результаты: Al, Ba, Cd,  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , Co,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti,  $\text{V}^{\text{IV}}$  и Zn не мешают при определении 60 мкг Sb в присутствии 100-кратного избытка ЭДТА. Комплексы ЭДТА с Cu и Cr вызывают дополнительно поглощение, но в случае Cr можно мириться со 100-кратным его избытком. Прежде чем добавлять ЭДТА, Cu надо замаскировать KCN. Мышьяк в 100-кратном избытке не мешает. Торий, таллий и бериллий сильно затрудняют анализ; их можно маскировать фторидом вплоть до 10-кратной концентрации.

Из мешающих элементов не удается замаскировать следующие: Bi,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , Mo, Pt,  $\text{W}^{\text{VI}}$ , Au, Nb и Zr. Анионы галогеноводородных кислот, сульфаты и фосфаты не мешают.

Окислители ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) разрушают реагент, но их легко восстановить аскорбиновой кислотой или солянокислым гидроксиламином, которые одновременно стабилизируют бромпирогаллоловый красный.

Авторы описывают в своей работе только приготовление реагентов и построение калибровочного графика. Мы приводим их указания полностью.

**Реагенты.**  $10^{-4}$  М сурьмяновиннокислый калий. Приготавливают разбавлением титрованного (броматным методом) 0,01 М раствора сурьмяновиннокислого калия.

$7 \cdot 10^{-4}$  М бромпирогаллоловый красный. 0,390 г красителя растворяют в 1 л 50%-ного водного раствора метанола. Раствор устойчив в течение нескольких недель.

Буферный раствор с pH 6,6—6,8. Растворяют в воде 37,23 г динатриевой соли ЭДТА (ч. д. а.), 6,15 г цианида калия (ч. д. а.), 4,2 г фторида натрия, 37,5 г динатрийфосфата и 13,6 г дикалийфосфата и разбавляют до 1 л водой.

**Методика.** В мерную колбу отбирают пипеткой 0—10 мл  $10^{-4}$  М раствора сурьмы, добавляют 10 мл буферного раствора, 5,0 мл  $7 \cdot 10^{-4}$  М раствора бромпирогаллолового красного, разбавляют до 100 мл и сразу (или в течение 2,5 ч) измеряют поглощение каждого раствора, содержащего сурьму, относительно холостой пробы при 560 нм в кюветах с  $l=1$  см. График зависимости поглощения от концентрации имеет вид прямой для 10—100 мкг Sb.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bode H., Z. anal. Chem., **144**, 165 (1955).
2. Kovács E., Guyer H., Z. anal. Chem., **186**, 267 (1962); Anal. Abs., **9**, № 3590 (1962).
3. Suk V., Malát M., Ryba O., Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 258 (1954).
4. Быковцева Т. Т., Церковницкая И. А., Завод. лаб., **30**, 943 (1954).
5. Christopher D. H., West T. S., Talanta, **13**, 507 (1966).





раствора NaДДК. В зависимости от концентрации металла возникает либо опалесценция, либо помутнение. К полученному раствору добавляют из пипетки точно 10 мл хлороформа и встряхивают 1—2 мин. Хлороформный раствор карбамата свинца фильтруют через сухой фильтр в другую делительную воронку емкостью 50 мл и встряхивают 1 мин с 5%-ным раствором сульфата меди. Коричневую хлороформную фазу фильтруют через сухой фильтр в кювету подходящего размера и измеряют интенсивность окраски.

Авторы использовали зеленый светофильтр с максимальной полосой пропускания при 535 нм. Стандартную кривую строили известным методом, используя соответствующие растворы меди.

*Замечание.* Pb следует экстрагировать из щелочной среды, из которой NaДДК не экстрагируется хлороформом. Определению мешают не только Bi и Tl, но и Hg и Cd. Cd частично экстрагируется даже в присутствии KCN, что приводит к завышению результатов. Эти помехи можно устранить, экстрагируя хлороформный экстракт карбамата свинца KCN до реакции с сульфатом меди.

Тертулен, Детмар и Буйзе [2] уделили очень большое внимание описанному методу. Их наблюдения согласуются с результатами Шедивца и Вашака. Тертулен и сотрудники рекомендуют экстрагировать Pb при pH выше 11; при этом pH непрореагировавший реагент не извлекается. В отличие от карбамата сульмы карбамат свинца можно экстрагировать даже при pH 12. При этом значении pH в присутствии KCN отделяется также кадмий. Все экстракции проводят в защищенных от света сосудах. Тертулен и сотрудники в основном определяли Pb в алюминии и сплавах меди, в которых можно ожидать присутствия Bi. По опубликованным сведениям [3] в присутствии Pb в сильноокислой среде (HCl) можно избирательно экстрагировать Bi в виде продукта реакции с диэтилдитиокарбаматом диэтил-аммония (см. формулу XII).

Авторы установили, что при последующих экстракциях Pb из сильнощелочной среды получают несколько заниженные результаты. Это явление объясняли примесями в реагенте. Встряхивание хлороформного раствора реагента с 6 н. HCl давало хорошие результаты при определении Pb после экстракции Bi. Приготовленный таким способом реагент хранится в темноте в течение 24 ч (см. ниже). Этим решается проблема, связанная с висмутом, который обычно присутствует в сплавах меди. Однако и этим исследователям не удалось устранить мешающего действия таллия. Поскольку описанные методики очень просты, требуют небольших затрат времени, а также надежны, я полагаю целесообразным привести ниже несколько практических примеров.

### *Практическое применение*

#### *Определение свинца в латуни и бронзе [1]*

**Методика.** Растворяют 0,1—1,0 г пробы в  $\text{HNO}_3$  и нагревают, если это необходимо. Если образуется оловянная кислота, добавляют небольшое количество  $\text{HCl}$ . После растворения оловянной кислоты разбавляют водой, добавляют 3—5 г винной кислоты, нейтрализуют гидроокисью натрия и переливают в мерную колбу емкостью 100 мл. В делительную воронку отбирают пипеткой подходящую аликвотную часть, добавляют  $\text{KCN}$  и продолжают анализ, как описано на стр. 332.

Авторы обнаружили в латуни и бронзах (сплавы содержали различные количества  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$ ), имевших 3,64, 11,93 и 1,20% свинца, соответственно 3,58, 11,74 и 1,26% этого металла.

#### *Определение свинца в сплавах алюминия [2]*

**Методика для образцов, не содержащих  $\text{Tl}$  и  $\text{Bi}$ .** Навеску в 0,2—1,0 г (содержание  $\text{Pb}$  выше 0,01% или от 0,001 до 0,01%) сплава растворяют в 15 мл 25%-ного раствора  $\text{NaOH}$ . Последние хлопья сплава растворяют, нейтрализуя раствор 7 н.  $\text{HNO}_3$ , добавляя еще 6 мл кислоты и нагревая до полного растворения. Если присутствуют  $\text{Si}$  или  $\text{Mg}$ , раствор может быть мутноватым. В дальнейшем в зависимости от навески поступают следующим образом: при навеске 0,2 г добавляют 30 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли и 20 мл 10%-ного раствора цитрата натрия. При навеске 1 г раствор разбавляют в мерной колбе до 100 мл и отбирают пипеткой аликвотную часть, содержащую только 20—200 мкг  $\text{Pb}$ , в стакан емкостью 250 мл. Затем добавляют 5 мл раствора сегнетовой соли и перемешивают. В дальнейшем поступают в обоих случаях одинаково. Нейтрализуют  $\text{NaOH}$ , добавляя еще 10 мл щелочи и нагревают, пока раствор не станет прозрачным, насколько это возможно. Поскольку раствор часто имеет слегка красный цвет, его окисляют 10 мл бромной воды, после чего добавляют 10 мл 20%-ного раствора  $\text{KCN}$  и переносят в делительную воронку, защищенную от света. Вносят 7,5 мл 1%-ного раствора  $\text{NaДДК}$  и дважды экстрагируют 10 и 5 мл  $\text{CCl}_4$ . Оба экстракта сливают в другую делительную воронку через тампон из ваты. К экстрактам добавляют 2 мл 5%-ного раствора сульфата меди и тщательно встряхивают 3 мин. Органическую фазу отфильтровывают в мерную колбу емкостью 25 мл, а водную фазу встряхивают еще раз с 2 мл  $\text{CCl}_4$ , отфильтровывая полученный экстракт в ту же колбу. Объем экстракта доводят до метки и фильтруют в кювету через тампон

из ваты. Поглощение измеряют при 435 нм. Холостую пробу анализируют аналогичным образом; калибровочную кривую строят по известным концентрациям меди.

### *Определение свинца в сплавах, содержащих висмут*

**Методика.** Свинец экстрагируют вместе с висмутом, как было описано выше. В делительной воронке емкостью 250 мл объединенные хлороформные экстракты встряхивают 3 мин с 5 мл 12 н. HCl. Органическую фазу удаляют, солянокислый раствор разбавляют 5 мл воды и несколько раз встряхивают с 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата диэтиламмония до обесцвечивания экстракта. Экстрагирование повторяют три раза; pH водной фазы доводят до 10 с помощью NaOH и после добавления 2 мл раствора NaДДК экстрагируют Pb 10 мл CCl<sub>4</sub>. После этого бесцветный экстракт встряхивают с раствором сульфата меди, как описано в предыдущем разделе.

**Реагент.** 3%-ный раствор диэтилдитиокарбамата диэтиламмония готовят, растворяя 3 г соли в хлороформе и встряхивая 5 мин с 20 мл 6 н. HCl. При хранении в темноте раствор устойчив в течение суток. 1%-ный раствор NaДДК готовят, растворяя 10 г соли в воде и фильтруя раствор в бутылку из темного стекла. Раствор можно хранить 3—4 дня.

### *Определение свинца в сплавах меди, содержащих висмут [2]*

**Методика.** 0,2 г (при содержании Pb 0,01%) или 2 г пробы (при содержании свинца в пределах 0,001—0,01%) растворяют в 8 мл (или 20 мл) 7 н. HNO<sub>3</sub> и доводят объем до 100 мл. К аликвотной части, содержащей 20—200 мкг Pb, добавляют 5 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли и 5 мл раствора цитрата натрия, нейтрализуют NaOH и добавляют еще 5 мл раствора NaOH. После этого нагревают для полного растворения осадка, охлаждают, добавляют 10 мл 20%-ного раствора KCN и в дальнейшем поступают по методике, описанной выше.

### *Определение свинца в железе и сталях (0,01% Pb) [2]*

**Методика.** Растворяют 200 мг пробы в 8 мл 7 н. HNO<sub>3</sub> и доливают до 100 мл в мерной колбе. Отбирают пипеткой аликвотную часть, содержащую не более 100 мкг Fe и 10—100 мкг Pb. В дальнейшем поступают так, как описано в предыдущей методике.

Реакция Pb с NaДДК замедляется в присутствии молибдена и (или) вольфрама. Поэтому после добавления NaДДК и до приливания CCl<sub>4</sub> растворы отстаивают на 30 мин. Только по исте-

чении этого промежутка времени проводят экстракцию. Авторы сообщают, что этот метод нельзя применять, если в анализируемом материале есть висмут и (или) таллий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sedivec V., Vašák V., Chem. Listy, 46, 607 (1952)
2. Tertoolen J. F. W., Delmar D. A., Buijze C., Z. anal. Chem., 167, 401 (1959); Anal. Abs., 7, № 432 (1960).
3. Strafford N., Wyatt P. F., Kershaw F. C., Analyst, 70, 232 (1945).

## 7. ОЛОВО

Условия колориметрического определения олова напоминают условия определения сурьмы, которые уже рассматривались: очень низкий pH, предварительное экстрагирование. Это означает, что ЭДТА уже нельзя использовать в качестве маскирующего агента. Двухвалентное олово образует с ЭДТА достаточно прочный комплекс, однако четырехвалентное олово осаждается аммиаком даже в присутствии этого комплексобразующего агента, что позволяет количественно отделить олово от большого числа элементов [1]. Указанную реакцию можно использовать и в том случае, когда необходимо отделять небольшие количества Sn: соосаждение ведут на гидроокиси бериллия в качестве носителя [2]. Для колориметрирования в присутствии ЭДТА были предложены различные реагенты и среди них NaДДК [3]. С этой целью Ковач и Гуйер [4] подробно исследовали пирролидиндитиокарбонат натрия и разработали условия экстракции Sn в присутствии ЭДТА и других комплексобразующих агентов. При измерении поглощения экстракта в диапазоне 390—440 нм закон Ламберта—Бера выполним для концентрации олова вплоть до 40 мкг/мл. Авторы использовали этот метод для определения олова в неочищенном цинке. Читателя мы отсылаем к оригинальной работе, в которой приводится подробное описание метода.

Очень чувствительным реагентом на олово является пирокатехиновый фиолетовый (см. структурную формулу XVI). Этот реагент предложили Росс и Уайт [5] и Малат [6]. При прямом колориметрическом определении мешают Zr, Ti, Bi, Sb, Ga, Mo и трехвалентное Fe, но последнее можно восстановить аскорбиновой кислотой [6]. Помехи можно полностью устранить или существенно уменьшить, экстрагируя олово в виде  $\text{SnI}_4$  бензолом и затем  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Некоторые авторы [5] полагают, что для образования комплекса состава 2:1 оптимальным является pH 2,5.

Молярный коэффициент погашения комплекса при максимуме поглощения 555 нм равен 6500. Малат [6] сообщает, что при использовании кювет с  $l=2$  см можно определить 0,1—0,6 мг Sn в 1 мл. Танака [7] использовал этот метод для определения Sn в железе и сталях. Он экстрагировал  $\text{SnI}_4$  бензолом и одновременно восстанавливал «небольшие количества»  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  раствором  $\text{TiCl}_3$ . В работе [7] сообщается о возможности маскирования фосфатов с помощью ЭДТА, однако использование ЭДТА для подобных целей более чем проблематично.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА С «ОКИСЛЕННЫМ ГЕМАТОКСИЛИНОМ»

Значительно более перспективен по сравнению с описанным метод, предложенный Маекава, Енеяма и Фуджимори [2]. Он состоит в осаждении четырехвалентного олова и бериллия в виде гидроокисей в присутствии ЭДТА для маскирования большинства элементов. Выделенную  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  растворяют в  $\text{HCl}$ , устанавливают pH 1,6, добавляют реагент и колориметрируют при 565—575 нм. Для построения калибровочного графика используют концентрации 0—250 мг в 100 мл и кюветы с  $l=1$  см (при 575 нм).

*Реагент.* «Окисленный гематоксилин». В колбе Эрленмейера растворяют 1,5 г гематоксилина в 100 мл этанола. К раствору приливают 10 мл 5%-ного раствора перекиси водорода и реакционную массу нагревают 10 мин на водяной бане с обратным холодильником. По охлаждении полученный продукт растворяют в 500 мл воды. Поскольку самые незначительные отклонения в условиях приготовления реагента влияют на поглощение комплекса олова, калибровочную кривую всегда следует строить со свежеприготовленным раствором реагента. Последний устойчив в течение 1 месяца при хранении на холоду и в темноте.

Авторы тщательно изучили условия осаждения Sn [соосаждения с  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ] и проведения самого колориметрического определения. Поэтому ниже приведены их методики определения Sn в железе и сталях, а также в железных и марганцевых рудах.

### 1. Определение олова в железе и сталях

*Методика.* В стакане емкостью 300 мл растворяют 0,5 г пробы в 20 мл  $\text{HCl}$  (1:1). Проба должна содержать менее 200 мкг Sn. Добавляют  $\text{H}_2\text{O}_2$  (см. замечание) при нагревании. К раствору приливают 10 мл раствора сульфата бериллия (1 мг/мл) и 35 мл 10%-ного раствора ЭДТА. Разбавляют,

доводя общий объем приблизительно до 150 мл, нагревают при 70—80 °С и добавляют разбавленный аммиак до исчезновения темно-коричневой окраски раствора. После этого добавляют еще 10 мл аммиака, кипятят 1—2 мин, охлаждают холодной водой и отфильтровывают через беззольный фильтр. Осадок 3—4 раза промывают разб. раствором аммиака (2+100), помещают фильтр в стакан, в котором проводилась обработка пробы, добавляют 10 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и нагревают до растворения гидроокисей. Раствор в стакане разбавляют горячей водой до 150 мл и повторно осаждают гидроокиси разбавленным аммиаком; кипятят 1—2 мин и фильтруют. Осадок смывают обратно в стакан, фильтр промывают теплым  $\text{HCl}$  (1:1) и осадок в стакане растворяют при нагревании. Раствор переливают в мерную колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком (1:1) по индикатору *n*-нитрофенолу и немедленно добавляют по каплям 1 н.  $\text{HCl}$ , пока не растворится  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . После этого добавляют еще 4 мл  $\text{HCl}$ . Разбавляют до 70 мл и приливают 5 мл 10 %-ного раствора гидрофталата калия (см. замечание), 5 мл 1 %-ного гуммиарабика и 5 мл раствора окисленного гематоксилина. Колбу погружают в кипящую водяную баню на 10 мин, охлаждают, доливают до метки и колориметрируют при 575 нм.

*Замечание.* Нерастворившийся карбид или графит следует отфильтровать и промыть фильтр и его содержимое  $\text{HCl}$  (1:9). Пробы, содержащие вольфрам, следует растворять только в  $\text{HCl}$ , потому что при отфильтровывании вольфрамовой кислоты возможны потери олова; карбид вольфрама отфильтровывают.

Гидроокиси бериллия и олова, осажденные на холоду, легко растворяются в разб.  $\text{HCl}$ . По добавлении гидрофталата калия раствор имеет рН 1,6—1,7.

Если присутствуют  $\text{Cr}$  и  $\text{Ti}$ , растворы, содержащие ЭДТА, необходимо кипятить, чтобы образовались соответствующие комплексы. При большом содержании хрома он соосаждается с  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , адсорбируясь на ней. Перед повторным осаждением  $\text{Be}(\text{OH})_2$  хром следует превращать в хромат с помощью перекиси водорода.

## 2. Определение олова в железных и марганцевых рудах

*Методика.* Если олово не растворяется в кислотах, его надо сплавить с перекисью натрия в никелевом тигле или сплавить нерастворимый в кислотах остаток в платиновом тигле. Разлагают 0,2—0,5 г пробы 3—5 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , экстрагируют теплой водой и  $\text{HCl}$  и удаляют кремневую кислоту, отдымливая с  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Объем фильтрата доводят до подходящей величины и с 10 мл этого раствора поступают, как описано в п. 1.

**Замечание.** В процессе плавления 0,5 г руды никелевые тигли обычно теряют 0,2 г веса. Растворенный Ni маскируют добавлением ЭДТА. На каждые 0,1 г Ni требуется 7 мл 10%-ного раствора ЭДТА. Кроме того, при использовании никелевых тиглей необходимо проводить холостой опыт.

Авторы использовали этот метод в серии анализов различных типов сталей и руд. Стандартное отклонение в семи определениях было 0,005 и 0,0009% при содержании олова 0,009 и 0,025%.

## 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Элдридж и Кремер [8] исследовали реакцию дитизона с оловоорганическими соединениями  $(C_2H_5)_2SnCl_2$ ,  $(C_2H_5)_3SnCl$ . Они установили, что ЭДТА при pH 8 мало влияет на цветные реакции этих соединений. ЭДТА количественно маскирует следы других элементов (500 мкг Cu, Zn,  $Fe^{III}$ ,  $Fe^{II}$ , Pb, Mn, Co и  $Sn^{IV}$ ). Поскольку ионизированные формы олова не реагируют в указанных условиях с дитизоном, следует предположить, что в цветной реакции участвует вся органическая молекула.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Přibil R.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 542 (1951).
2. *Maekawa S., Yoneyama Y., Fujimori E.*, Japan Analyst, **10**, 1335 (1961); Anal. Abs., **10**, № 4161 (1963).
3. *Bode H.*, Z. anal. Chem., **144**, 165 (1955).
4. *Kovács E., Guyer H.*, Z. anal. Chem., **186**, 267 (1962).
5. *Ross W. J., White J. C.*, Anal. Chem., **33**, 421 (1961); Anal. Abs., **8**, № 4109 (1961).
6. *Malát M.*, Z. anal. Chem., **187**, 404 (1962); Anal. Abs., **10**, № 87 (1963).
7. *Tanaka K.*, Japan Analyst, **13**, 725 (1964); Anal. Abs., **13**, № 4148 (1966).
8. *Aldridge W. N., Cremer T. E.*, Analyst, **82**, 37 (1957).

## 8. ЦИРКОНИЙ

Для колориметрического определения циркония предложено около 20 реагентов. Большинство из них образует с цирконием окрашенные в интенсивно-красный или красновато-фиолетовый цвет хлопья (или абсорбционные соединения), которые достаточно устойчивы даже в относительно кислой среде. Цирконий обычно образует довольно сильные комплексы (не поддающиеся замещению), а также поликатионы, поэтому развитие окраски часто происходит медленно. Примером могут служить известные реакции с ализарином или ализариновым красным S. Бабко



и Василенко [1] исследовали 16 реагентов для колориметрического определения циркония и пришли к выводу, что наиболее подходящими реагентами на цирконий являются ксиленоловый оранжевый и метилтиоловый синий (стр. 210 и 242).

В работе [2], опубликованной несколько раньше, эти исследователи характеризовали колориметрические реакции двумя показателями,  $E_{\text{MR}} - E_{\text{HR}}$  и  $E_{\text{MR}} : E_{\text{HR}}$ . Во время образования комплекса происходит сдвиг максимума поглощения в сторону более длинных волн и поглощение  $E$  возрастает. На основе абсолютных разностей между двумя значениями поглощения ( $E_{\text{MR}} - E_{\text{HR}}$ ) в качестве реагента на цирконий можно выбрать стильбазо, потому что для этого реагента характерна наибольшая разность. Для фотометрического определения он менее подходит, поскольку при избытке реагента полосы поглощения перекрываются. Более важной характеристикой чувствительности фотометрического метода служит отношение  $E_{\text{MR}} : E_{\text{HR}}$  (наклон калибровочной кривой в оптимальных условиях).

Наилучшими колориметрическими реагентами для циркония в соответствии с этим показателем являются два упомянутых выше комплексометрических индикатора и *n*-нитрофенилазопирокатехин и фенилфлуорон. В некоторых работах уделено определенное внимание пирокатехиновому фиолетовому (стр. 329).

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ С ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

Пирокатехиновый фиолетовый образует с цирконием темно-синий комплекс. Эта цветная реакция была предложена почти одновременно несколькими исследователями. Значение ЭДТА в качестве агента для маскирования мешающих элементов при этой реакции не совсем ясно. Флашка и Фарах [3] использовали ЭДТА для повышения избирательности реакции; Янг, Френч и Уайт [4] определяли цирконий в растворах сульфатов без ЭДТА и установили, что в этом случае реакция в два раза чувствительнее. Янг и Уайт [5] и Вуд и Джонс [6] сначала экстрагировали Zr раствором  $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$  в циклогексане и затем проводили прямое определение Zr в органической фазе. По другой методике рекомендуется отделять Zr от мешающих элементов с помощью купферона [7]. Ниже для сравнения описаны два из приведенных методов.

**Методика Флашки и Фараха [3].** К раствору, содержащему не более 60 мкг Zr, добавляют 3 мл 0,1 М ЭДТА и доводят pH до 5,2. После этого вносят 2 мл 0,002 М пирокатехинового фиолетового, разбавляют ацетатным буферным раствором до

25 мл и перемешивают. Через 30 мин сравнивают поглощение при 620 нм с холостой пробой, обработанной таким же способом, но после добавления 1 капли 1%-ного раствора фторида аммония. Определению мешают окислители, все комплексобразующие анионы,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  и  $\text{Hg}^{\text{I}}$ . Некоторые элементы мешают, если присутствуют в 100-кратном избытке, например уран, иттрий, хром и торий. Другие металлы в присутствии ЭДТА будут маскироваться, даже когда они присутствуют в 3000-кратном избытке.

*Методика Янга* [4]. В стакан емкостью 50 мл отбирают пипеткой подходящий объем раствора и устанавливают такую концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы раствор содержал 5 ммоль сульфата. Добавляют 1 мл 4%-ной тиогликолевой кислоты, 2 мл 0,6%-ного раствора желатины, 1 мл 0,05%-ного раствора пирокатехинового фиолетового и 5 мл 30%-ного раствора ацетата натрия, затем 7 М аммиаком устанавливают pH 5,1. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят водой объем раствора до метки. Холостую пробу обрабатывают таким же способом. Поглощение измеряют при 650 нм.

Авторы сделали относительно методики ряд замечаний. Раствор необходимо подкислить ( $\text{pH} < 3$ ), прежде чем вводить в него реагенты. В противном случае поглощение снижается приблизительно на 50%. Следует придерживаться указанной последовательности добавления реагентов. Например, внесение желатины до пирокатехинового фиолетового приводит к снижению поглощения приблизительно на 20%. Кроме этого, следует поддерживать концентрации сульфат- и ацетат-ионов на определенном уровне (5 ммоль сульфата и 1,2—2,0 г ацетата натрия в 25 мл раствора). Оптимальный pH образования комплекса 4,9—5,7. В более кислых растворах поглощение уменьшается, а при pH выше 5,7 увеличивается из-за того, что сам реагент начинает поглощать свет. При соблюдении всех условий будет образовываться комплекс состава  $\text{Zr}(\text{ПФ})_2$ , который устойчив в течение 2 ч; молярный коэффициент погашения комплекса при 650 нм равен 32 600.

Большое число элементов не мешает определению при соответствующей их концентрации (10-кратный избыток, если присутствует 1 мг Zr). Сильно мешают алюминий, титан и четырехвалентный ванадий. Лантан и церий не будут мешать, если измерять поглощение при pH 4,5.

Спектры поглощения, полученные по методикам Флашки и Янга, сильно различаются, поэтому Янг и сотрудники предположили, что разные условия (присутствие ЭДТА, pH определения) приводят к образованию комплексов Zr с пирокатехиновым фиолетовым разного состава. Однако оба метода полезны при соблюдении оптимальных условий.

Черников, Лукьянов и Князева [8] модифицировали методику Флашки, но только для случая «чистых» растворов циркония.

**Методика.** Раствор Zr (70 мкг в 5 мл конц. HCl) упаривают на песчаной бане до 0,5 мл и разбавляют водой до 50 мл. Затем добавляют 1 мл 0,05 М ЭДТА, нейтрализуют аммиаком и слегка подкисляют, используя в качестве индикатора метиловый оранжевый. К полученному раствору добавляют 15—20 мл ацетатного буферного раствора с pH 5,2—5,4 и после этого 4 мл 0,001 М пирокатехинового фиолетового. Поглощение измеряют при 620 нм относительно холостой пробы. Закон Ламберта—Бера выполняется при содержании Zr 5—70 мкг.

Ни в одной из описанных методик не рассматривается поведение циркония в растворах (возможность гидролиза, образование поликатионов, а также деполимеризация во время старения растворов [9]), что, на мой взгляд, может иметь большое значение при оценке пригодности той или другой методики.

### **Практическое применение**

#### *Определение циркония в сталях*

Железо(III) взаимодействует с реагентом, поэтому его следует либо восстановить тиогликолевой кислотой, либо замаскировать с помощью ЭДТА. Леб и Хехт [7] использовали тиогликолевую кислоту. Fe, Zr и другие элементы отделяли при помощи купферона, растворяли осадок и отделяли Fe, Zr и другие элементы аммиаком в присутствии перекиси водорода. Затем определение проводили по методике Янга [4] Титан дает реакцию, похожую на реакцию циркония, поэтому он не должен присутствовать. В противном случае титан следует определять отдельно с помощью  $H_2O_2$  и вносить соответствующие поправки. Метод пригоден для определения 0,01—2% Zr; калибровочная кривая линейна при концентрации Zr до 2 мкг/мл. Купфероновый метод использовали также Маекава, Енеяма и Фуджимори [10] после предварительного восстановления железа сернистой кислотой. Купферонат циркония всегда содержит железо, которое эти исследователи маскировали ЭДТА. В остальном методика совпадает с методикой Флашки; поглощение измеряли при pH 5,0 и длине волны 575 нм. V и Cr мешают, но эти элементы отделяются от Zr уже при осаждении купфероном.

Для определения 0,005—0,10% Zr в чугунах Грин [11] отделял Fe и тяжелые металлы электролизом на ртутном катоде и ионообменным методом. Полученный раствор или три его аликвотные части использовали для определения Zr+Ti+V с пирокатехиновым фиолетовым, Ti (после маскирования Zr+V при помощи ЭДТА) и V (после маскирования Zr+Ti при помощи

$\text{NH}_4\text{F}$ ). Следы железа во всех трех растворах маскировали тиогликолевой кислотой. Поглощение вычисляли по трем полученным результатам и определяли содержание циркония по калибровочному графику. Все три определения проводят в одних и тех же условиях, описанных Янгом. Подробности читатель найдет в цитированных работах.

### *Определение циркония в титане и его сплавах*

По Черникову и сотр. [12], 5 мкг Zr можно определить в присутствии 2,5 мг Ti, если уменьшить количество пирокатехинового фиолетового и увеличить концентрацию ЭДТА. При низких концентрациях Zr ( $< 1$  мкг/мл) максимум поглощения находится при 550 нм, а не при 620 нм [3]. Молярный коэффициент поглощения комплекса Zr с пирокатехиновым фиолетовым 25 000. В сплавах, содержащих титан, цирконий можно определить непосредственно после растворения пробы в HCl. Mo, Al и Nb не мешают определению. Если Nb присутствует в количестве более 100 мкг, к холостой пробе необходимо добавлять такое же количество ниобия.

### *Определение циркония в никельхромовых сплавах*

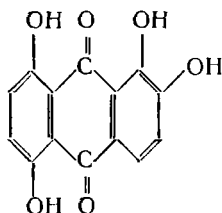
Метод, разработанный Штолпером [13], описан только в общих чертах. Сплав растворяют в HCl и  $\text{HNO}_3$ , раствор упаривают с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до появления белого дыма, отделяют кремневую кислоту известным методом и отфильтровывают пятиокиси ниобия и тантала. Фильтрат электролизуют на ртутном катоде, доводят объем раствора до нужной величины и используют аликвотную часть для определения Zr в присутствии ЭДТА с пирокатехиновым фиолетовым.

### *Определение циркония (гафния) в ниобии и других металлах*

Мы уже упоминали, что некоторые авторы предпочитают проводить избирательную экстракцию Zr, например, раствором  $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{PO}$  в циклогексане [5] или ди-*n*-бутилфосфатом [14], а не маскировать мешающие металлы ЭДТА. Первый из указанных способов был применен для селективного определения Zr в ниобии, сплавах никеля и сплавах тантала и вольфрама с высоким содержанием Al и V, а также для колориметрического определения гафния в вольфраме [6].

## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ С ХИНАЛИЗАРИНОМ

Хинализарин, 1,2,5,8-тетраоксиантрахинон (XVIII), был предложен для колориметрического определения циркония Либхавским и Уинслоу [15].



XVIII

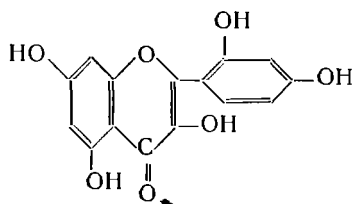
Образующийся комплекс циркония с реагентом окрашен в красный цвет. На этот процесс влияют некоторые другие элементы, например Fe, Al, Ni, Zn. Вакамацу [16] маскировал небольшие количества этих элементов ЭДТА. В качестве примера ниже описано определение Zr в сталях.

**Методика.** 1 г пробы растворяют в 15 мл HCl (1:3) и 3 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, затем нагревают до кипения и, если необходимо, фильтруют. Разбавляют 45 мл воды, добавляют 1 г Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, чтобы восстановить железо, и снова кипятят. Затем вносят 1 г ЭДТА, 16 мл 50%-ного ацетата аммония, 20 мл 0,01%-ного раствора реагента и устанавливают pH 5,0 соляной кислотой или аммиаком по pH-метру. Приготовленный таким образом раствор нагревают 5 мин до 80—90 °С, охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Доводят объем водой до метки и измеряют поглощение при 540 нм. Этот же метод используют для получения калибровочного графика при концентрациях 0—400 мкг Zr на 100 мл раствора.

Авторы сообщают, что описанный способ прост, не требует много времени и достаточно точен. Среди компонентов сталей наибольшие помехи вызывает титан. Мешают также Cu, V и Mo (>1%), Co (>5%) и Cr (>0,3%). На определение затрачивается 25 мин.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ С МОРИНОМ

Морин, 3,5,7,2',4'-пентаоксифлавоон (XIX), как реагент для флуориметрического определения Zr изучен Гейгером и Сенделлом [17].



XIX

Оптимальный pH определения для максимальной и воспроизводимой флуоресценции соответствует 1,8 н. HCl. Эти авторы проводили определение в 2 н. HCl. Изменение кислотности на  $\pm 0,2$  н. приводило к изменению интенсивности флуоресценции комплекса Zr менее чем на 5%. В основном образовывался комплекс состава Zr:2Mg; в небольшом количестве образовывался также 1:1-комплекс. Комплексы образовывались почти немедленно и были устойчивы в течение 2 ч и более. Влияние температуры на реакцию было обратимым: повышение температуры ослабляло флуоресценцию, но при охлаждении до исходной температуры интенсивность флуоресценции становилась прежней. Этот способ можно использовать для определения 0,025 мкг Zr на 25 мл раствора ( $0,001 \cdot 10^{-4}\%$ ). Однако морин не является высокоселективным реагентом на цирконий; ряд элементов тоже вызывает флуоресценцию, хотя и не такую сильную. Интенсивность флуоресценции равных масс других элементов была следующей ( $I_{Zr}=1$ ): Al 1/2000, Ga 1/50, Ge 1/1000, Th 1/400, U 1/5000, Sn 1/2000, Sb 1/500, Sc 1/500.

Было обнаружено интересное явление. ЭДТА не влияет на флуоресценцию комплексов большинства перечисленных элементов с морином, в то время как комплекс циркония после внесения ЭДТА прекращает флуоресцировать полностью. Исключение составляют Sc и Ge: флуоресценция их комплексов слегка понижается после добавления ЭДТА. Разность флуоресценции в случае обоих металлов невелика (100 мкг Sc эквивалентны 0,1 мкг Zr, 1 мг Ge эквивалентен 0,05 мкг Zr). Измеряя флуоресценцию моринного раствора до и после внесения ЭДТА, получают теоретическую концентрацию Zr, эквивалентную флуоресценции. Более тщательное изучение влияния Al показало, что указанные величины не совсем точны. Разность флуоресценции  $F_{Zr+Al} - F_{Zr}$  зависит от концентрации морина, так что повышение концентрации реагента снижало разность флуоресценции и, следовательно, результат анализа на Zr. Этому явлению авторы не смогли найти удовлетворительное объяснение. Однако было установлено, что в определенных условиях этим эффектом можно пренебречь. Например, при определении 0,5—4,0 мкг Zr в присутствии 0,2—5,0 мг Al (Al:Zr=50—10 000) ошибка определе-

ния не превышает 5%, если концентрация морина будет 0,0011%.

Железо в сравнительно высоких концентрациях тоже будет мешать из-за окраски его комплекса с ЭДТА; его влияние можно устранить восстановлением тиогликолевой кислотой. Авторы рекомендуют использовать метод для определения Zr в рудах и приводят подробные методики.

## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ С АЛИЗАРИНОВЫМ КРАСНЫМ S

Для колориметрического определения Zr некоторые авторы рекомендовали также ализариновый красный S (ализарин-сульфонат натрия). При определении в кислой среде появляется красновато-фиолетовая окраска.

Эндо и Тагаки [18] сначала выделяли Zr из среды, содержащей ЭДТА, в виде пероксигидрата путем осаждения аммиаком и перекисью водорода в присутствии несвязанного магния, который в этих условиях вытесняет Zr из его комплекса с ЭДТА. Затем осадок растворяли в хлорной кислоте и определяли цирконий колориметрически с ализариновым красным S. Метод можно использовать для определения циркония в количествах, превышающих 0,2 мг, так что вряд ли можно ожидать, что этот метод будет конкурировать с описанными выше.

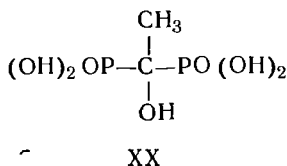
### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабко А. К., Василенко В. Т., Укр. хим. журн., 27, 396 (1961), Chem. Abs., 56, 2888a; Anal. Abs., 9, № 3649 (1962).
2. Бабко А. К., Василенко В. Т., Укр. хим. журн., 26, 514 (1960).
3. Flaschka H., Farah M. Y., Z. anal. Chem., 152, 401 (1956); Anal. Abs., 4, № 453 (1957).
4. Young J. P., French J. R., White J. C., Anal. Chem., 30, 422 (1958).
5. Young J. P., White J. C., Talanta, 1, 263 (1958).
6. Wood D. F., Jones J. T., Analyst, 90, 125 (1965).
7. Leeb A. J., Hecht F., Radex-Rundschau, 1963, № 1, 360; Anal. Abs., 11, № 974 (1964).
8. Черников Ю. А., Лукьянов В. Ф., Князева Е. М., ЖАХ, 14, 207 (1959).
9. Přibil R., Veselý V., Z. anal. Chem., 200, 332 (1964).
10. Maekawa S., Yoneyama Y., Fujimori E., Japan Analyst, 10, 341 (1961); Anal. Abs., 10, № 2289 (1963).
11. Green H., B.C.I.R.A. Journal, 10, 586 (1962); Anal. Abs., 10, № 2288 (1963).
12. Черников Ю. А., Добкина Б. М., Петрова Е. И., Завод. лаб., 26, 329 (1960).
13. Stolper W., Neue Hütte, 8, 503 (1963); Chem. Abs., 59, 9304b.
14. Rolf R. F., Anal. Chem., 33, 125 (1961).
15. Liebhafsky H. A., Winslow E. H., J. Am. Chem. Soc., 60, 1776 (1938); Chem. Abs., 1938, 7843.
16. Wakamatsu S., Japan Analyst, 7, 84 (1958); Anal. Abs., 5, № 3749 (1958).

17. Geiger R. A., Sandell E. B., Anal. Chim. Acta, **16**, 346 (1957); Anal. Abs., **4**, № 3278 (1958).
18. Endo Y., Tagaki H., Japan Analyst, **9**, 1061 (1960); Anal. Abs., **9**, № 3650 (1962).

## 9. ТОРИЙ

Торий образует с ЭДТА один из наиболее устойчивых комплексов ( $\log K_{\text{ThY}}=23,2$ ), так же как и с другими комплексообразующими реагентами, например ДТПА ( $\log K_{\text{ThY}}=27$ ) и ДЦТА ( $\log K_{\text{ThY}}=23,2$ ). Поэтому торий очень легко определять комплексонометрически в относительно кислой среде (рН 2—3). Совершенно другая картина наблюдается в слабокислой или щелочной средах. Координационная ненасыщенность атома тория облегчает существование смешанных комплексов. Так, комплекс Th—ЭДТА при рН 4 реагирует с ксиленоловым оранжевым (КО) и метилтимоловым синим (МТС). В щелочной среде комплекс Th—ЭДТА реагирует, например, с эриохромом черным Т и другими диоксиазокрасителями. Существование смешанных комплексов Th(КО)Y или Th(МТС)Y еще не доказано, но есть данные, свидетельствующие об образовании, например, смешанного комплекса с 1-оксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислотой (ОЭДФ) (XX)



который имеет строение Th(ЭДТА)<sub>2</sub>ОЭДФ [1]. В слабокислой среде (гексаметилентетраминный буферный раствор) торий реагирует с ксиленоловым оранжевым даже в присутствии избытка ЭДТА, а также в присутствии избытка ДЦТА и ДЭГТА благодаря более высокой координационной ненасыщенности тория в этих комплексах. Однако торий не дает такой реакции, если присутствует хотя бы эквивалентное количество ДТПА или ТТГА, так как координационная насыщенность тория в данных комплексах более высокая. Указанные здесь реакции были использованы наряду с некоторыми другими для качественного определения отдельных полиаминополикарбоновых кислот [2].

Образование смешанных комплексов следует иметь в виду при всех описанных ниже реакциях, используемых в настоящее время для колориметрического определения тория с комплексообразующими реагентами.



## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ С ЭРИОХРОМОМ ЧЕРНЫМ Т (ЭРИО Т)

Эриохром черный Т образует с торием комплекс красного цвета в широком диапазоне рН. Лотт, Ченг и Куан [3] изучали эту реакцию в системе, содержащей в качестве маскирующих агентов ЭДТА и триэтанолламин. Оптимальная величина рН образования комплекса в присутствии ЭДТА составляет 9—9,5. Образуется комплекс состава 1 : 1 с молярным коэффициентом погашения 35 000. Чувствительность реакции при длине волны 700 нм 0,004 мкг/см<sup>2</sup> при оптической плотности 0,001. Когда для маскирования других элементов применялись ЭДТА и триэтанолламин, мешали лишь немногие элементы. Железо необходимо экстрагировать или осаждать при помощи H<sub>2</sub>S. Цирконий медленно образует комплекс и не будет мешать, если измерения проводят в течение 15 мин. Все окислители мешают, в том числе церий (IV), ванадий (V) и уран (VI).

Коркиш и Янауэр [4] изучали реакцию тория с эрио Т в растворах HCl и в метаноле в отсутствие ЭДТА. Интенсивность фиолетовой окраски комплекса измеряли при 565 нм. Чувствительность реакции намного ниже (1 мкг/мл). То же определение можно проводить, используя ацетатный буферный раствор. При этом чувствительность будет выше, но селективность ниже; следует учитывать все элементы, которые могут более или менее мешать.

Практическое значение не приобрел ни один из этих методов, поэтому подробно мы не будем их описывать.

## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ С МОРИНОМ

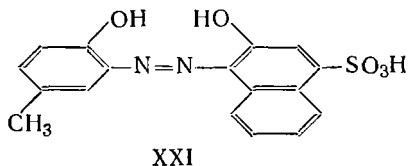
Силл и Уиллс [5] изучали реакцию с морином (см. формулу XIX); в присутствии ЭДТА в щелочной среде наблюдается интенсивная флуоресценция, обеспечивающая очень высокую чувствительность определения. Аналогично, хотя и менее выражено, реагируют Zr, Y, Sc и La и некоторые другие элементы. Лучшее влияние других элементов устраняется при применении ДТПА с триэтанолламином. Торий обычно образует с морином комплекс состава 1 : 2 [6]. Некоторые авторы обнаружили в присутствии ДТПА комплекс состава 1 : 1, образование которого соответствует предположению, что под действием морина торий не вытесняется из комплекса с ДТПА, а образуется смешанный комплекс, возможно, состава 1 : 1 : 1.

Реакция тория с морином позволяет определять до 0,01 мкг Th. Было изучено большое число мешающих элементов, например Zr, Be, Ti, U, Al, редкоземельные элементы и др. Метод был

использован для определения следов Th в рудах, монацитовом песке, воде и в атмосфере, где можно обнаружить очень низкие, пороговые концентрации Th, равные 0,009 мкг/л. Преимуществом метода является то, что можно использовать очень небольшие навески пробы. Так, авторы анализировали образец ториевого песка весом 0,05 мг, содержащего 8,52% Th, и навеску 5 мг монацитдунита, содержащего 0,0013% Th.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОРИЯ С КАЛМАГИТОМ

Калмагит(XXI) представляет собой 1-(1-окси-4-метил-2-фенилазо)-2-оксинафтил-4-сульфокислоту. Это соединение оказалось комплексонометрическим индикатором на Ca и Mg [7]. В щелочной среде этот реагент образует комплексы красного цвета с большим числом катионов. Однако все комплексы менее устойчивы, чем комплексы с ЭДТА, за исключением комплекса с торием.



Курцио и Лотт [8] использовали этот индикатор, как и в случае с эрио Т, для колориметрического определения Th при pH 10 в присутствии ЭДТА. Определению мешает уран(VI); Fe и Ti тоже мешают, но они реагируют с индикатором очень медленно, как и комплексы ЭДТА. Максимум поглощения комплекса находится при 610 нм. Метод был применен для определения Th в моче человека; ошибка составила  $\pm 4\%$ .

Все описанные методы очень интересны с теоретической точки зрения, однако они вряд ли более эффективны для колориметрического определения тория, чем методы, использующиеся в настоящее время.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Přibil R., Veselý V., *Talanta*, **14**, 591 (1967).
2. Přibil R., Veselý V., *Chemist-Analyst*, **56**, 51 (1967).
3. Lott P. E., Cheng K. L., Kwan B. C. H., *Anal. Chem.*, **32**, 1702 (1960).
4. Korkisch J., Janauer G. E., *Mikrochim. Acta*, **1961**, (6), 880; *Anal. Abs.* **9**, № 2707 (1962).
5. Sill C. W., Willis C. P., *Anal. Chem.*, **34**, 954 (1962); *Anal. Abs.*, **10**, № 588 (1963).
6. Fletcher M. H., Milkey R. G., *Anal. Chem.*, **28**, 1402 (1956).
7. Lindstrom F., Diehl H., *Anal. Chem.*, **32**, 1123 (1960).
8. Curcio P. J., Lott P. F., *Anal. Chim. Acta*, **26**, 487 (1962).

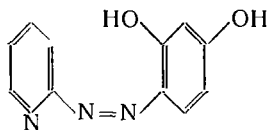
## 10. НИОБИЙ И ТАНТАЛ

За последние годы для определения Nb, а также отчасти Ta было предложено большое число реагентов. Обзор по этим реагентам был опубликован Алимариным и Саввиным [1]. В основном цветные реакции очень чувствительны; они протекают в сравнительно кислых растворах, в которых определению мешают лишь немногие элементы. Селективность других реакций можно повысить, добавляя различные комплексообразующие соединения. В данном случае ЭДТА играет весьма специфическую роль, потому что она маскирует различные элементы и участвует в реакции образования тройных комплексов типа металл—реагент—ЭДТА.

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ

#### С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ (ПАР)

4-(2-Пиридилазо)резорцин (XXII) был предложен в качестве комплексометрического индикатора для определения свинца и других двухвалентных элементов Вебером [2, 3]. Реагент образует интенсивно окрашенный, нерастворимый в воде красный комплекс, который легко титруется раствором ЭДТА.



XXII

Одновременно и независимо цветную реакцию ниобия с ПАР открыли Ченг и Гойдиш [4]. Предварительное сообщение о свойствах комплекса Nb—ПАР опубликовали Белчер, Рамакришна и Уэст [5]. Позднее эти авторы провели более подробное исследование [6].

Ниобий образует с ПАР комплекс состава 1:1 фиолетового цвета; оптимальным является pH 5,8 в смеси ацетата и тартрата. Комплекс образуется медленно, но он устойчив в течение нескольких суток. Максимум поглощения комплекса находится при 550 нм, молярный коэффициент погашения 38 700, поэтому можно определять такие небольшие количества Nb, как  $0,1 \times 10^{-4}\%$ . Ченг [4] сообщил, что комплекс ниобия с ПАР образуется также при pH 2,4—3,0 в присутствии винной кислоты, но только после нагревания раствора. Алимарин [1] установил, что в 0,1—0,2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  максимум поглощения находится при 530 нм, но реакция менее чувствительна ( $\epsilon = 16\,500$ ). Чувствительность реакции снижается в присутствии соединений, дающих комп-

лексы, например, ЭДТА или винной кислоты. Однако это — одна из наиболее чувствительных реакций на ниобий. В табл. 24 приведены молярные коэффициенты погашения и коэффициенты чувствительности для реакции ПАР с ниобием в различных условиях. Константа образования комплекса Nb—ПАР определена Алимариным [8]; она равна  $7,3 \cdot 10^6$ .

Таблица 24

## Реакция Nb с ПАР и другими реагентами

Реагент	Молярный коэффициент погашения	Коэффициент чувствительности при $\log I_0/I = 0,001$ , мг/см <sup>2</sup>
ПАР	38 700	0,0024
ПАР+ЭДТА ( $2 \cdot 10^{-3}$ М)	35 600	0,0026
ПАР+ЭДТА ( $2 \cdot 10^{-3}$ М)+5% тартрата	23 500	0,0039
Перекись водорода	892	0,110
8-Оксихиолин	10 000	0,009
Ксиленоловый оранжевый	16 000	0,0058
Роданид+ацетон	35 000	0,0024
Бромпирагаллоловый красный [7]	60 000	—

Реакция с ПАР в присутствии ЭДТА при оптимальном pH 5,8 (ацетат натрия) высокоселективна. Из проверенных 34 катионов мешает только Ag, которое вступает в реакцию, и Co и Cu, которые дают окрашенные комплексы с ЭДТА. Их можно легко перевести в соответствующие комплексные цианиды. Четырехвалентный церий следует восстанавливать аскорбиновой кислотой. Среди других металлов присутствие  $U^{VI}$  приводит к завышенным результатам так же, как и в случае  $V^{V}$  и Ta. Уран можно маскировать оксалатом, ванадий — цинком (или комплексом Zn—ЭДТА по Ченгу [4]), а влияние Ta устраняется большим количеством тартрата (до 5 г). В последнем случае одновременно происходит снижение поглощения, так что необходимо специально строить калибровочные графики. Помимо тартрата, среди анионов небольшое влияние оказывают только фториды, цитраты и оксалаты. Фториды можно связать, добавляя борат. В наибольшей степени мешают фосфаты. Алимарин [8] продолжил работу английских исследователей и разработал колориметрический метод определения Nb и Ta в присутствии Ti и Zr без ЭДТА. Разумеется, в этих условиях другие элементы будут мешать, даже если они присутствуют в следовых количествах. Для сравнения ниже приведены обе методики.

## 1. Определение ниобия по Белчеру [6]

*Реагенты.* Раствор ниобия, 0,0001 М. Сплавляют 0,266 г  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с 7,5 г  $\text{KHSO}_4$ . Плав экстрагируют кипящим раствором винной кислоты (20 г), охлаждают и разбавляют водой до 1 л. Титр раствора определяют гравиметрически с N-бензоилфейилгидроксиламином. Часть (~50 мл) этого запасного раствора переносят в стакан, добавляют 20 г винной кислоты и нейтрализуют NaOH до pH 5,8—6,4 (по индикаторной бумаге). Дают раствору охладиться, переносят его в колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. Получают 1 л раствора с концентрацией  $\text{Nb}^V$  0,0001 М.

$$1 \text{ мл } 0,0001 \text{ М раствора } \text{Nb}^V = 9,29 \text{ мкг Nb}$$

Раствор ПАР, 0,001 М. 0,2951 г ПАР в виде динатриевой соли растворяют в 1 л воды.

Буферный раствор, pH 5,8 (см. замечание). 80 г ацетата аммония растворяют в воде, добавляют 6,5 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л.

Раствор ЭДТА, 0,02 М. 7,445 г динатриевой соли ЭДТА растворяют в 1 л воды.

*Калибровочная кривая.* В мерные колбы емкостью 100 мл переносят по 1—8 мл 0,0001 М раствора Nb, pH которого доведен приблизительно до 5,8. Добавляют 10 мл 0,02 М ЭДТА, 10 мл  $10^{-3}$  М ПАР и 5 мл буферного раствора. Выдерживают полученный раствор ~1 ч и разбавляют водой до метки. Оптическую плотность измеряют в 4-сантиметровых кюветах при 550 нм относительно холостой пробы, содержащей все реагенты, кроме Nb.

График зависимости оптической плотности от концентрации ниобия представляет прямую в области 9—70 мкг Nb и проходит немного выше нулевой точки.

Если для маскирования Ta и U используют тартрат или оксалат соответственно, в калибровочные растворы следует добавлять такие же количества маскирующих агентов, так как они оказывают некоторое влияние на чувствительность цветной реакции.

*Методика.* Nb определяют способом, который описан для построения калибровочной кривой. В присутствии Ta добавляют 5 г винной кислоты, растворенной в воде и предварительно нейтрализованной NaOH, и лишь после этого вносят ПАР. В дальнейшем поступают, как указано выше. В присутствии ванадия до внесения ЭДТА добавляют 1 мл 1 М  $\text{ZnSO}_4$ ; этого количества достаточно для маскирования 1 мг  $\text{VO}_3^-$ . Для маскирования такого же количества  $\text{U}^{VI}$  вносят 10 мл 0,1 М оксалата аммония.

*Замечания.* 1. Вместо ацетата натрия, который был использован при проведении исследований, вносят аммиачно-ацетатный буферный раствор, так как при  $\text{pH} \sim 6$  его буферные свойства выше.

2. Оптимальным является  $\text{pH}$  определения 5,8—6,4. Следует следить, чтобы  $\text{pH}$  не падал ниже 5,8, иначе результаты могут стать невоспроизводимыми. Во многих отношениях предпочтительнее работать при  $\text{pH}$  6, при котором система не так подвержена влиянию небольших флуктуаций кислотности. Буферный раствор с соответствующим  $\text{pH}$  получают, внося немного меньше уксусной кислоты.

## 2. Определение ниобия по Алимарину [8]

Алимарин изучил реакцию ПАР с ниобием в 0,05 М растворе тартрата или 0,03 М растворе оксалата и реакцию ПАР с танталом в 0,01 М растворе тартрата или 0,05 М растворе оксалата.

*Методика определения Nb в присутствии Ta, Ti и Zr.* К раствору пробы, содержащему тантал, добавляют тарترات аммония (концентрация тартрата в смеси должна быть равной 0,05 М) и вносят реагент. Через 40 мин раствор разбавляют гидрофталатом калия (буферный раствор с  $\text{pH}$  6,2) до 25 мл и измеряют поглощение при 540 нм относительно холостой пробы, содержащей реагент.

Получены очень хорошие результаты с «чистыми» растворами упомянутых элементов. Например, при содержании  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0,013 мг (и 0,201 мг  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  или 4,00 мг  $\text{TiO}_2$ ) результат анализа был 0,019 и 0,016 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### *Практическое применение*

#### *Определение ниобия в сталях [9]*

*Методика.* Подходящую навеску пробы растворяют в 5—10 мл  $\text{HCl}$  и 1 мл  $\text{HNO}_3$  и упаривают досуха. Остаток сплавляют в стакане с 4 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  и 2—3 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Плав растворяют в 50 мл 8%-ного тартрата аммония и разбавляют до 100 мл. Аналогично приготавливают стандартную пробу стали с приблизительно таким же содержанием Nb. Аликвотные порции по 2—10 мл разбавляют одинаковым объемом смеси 8%-ного тартрата аммония и 8%-ного  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (1 : 1). После этого в каждый раствор добавляют  $\sim 32$  мл 1 М  $\text{HCl}$ , 0,5 мл 0,025 М ЭДТА и 1 мл 0,1%-ного раствора ПАР в метаноле и в мерной колбе доводят объем смеси 1 М  $\text{HCl}$  до 50 мл. Через 1 ч измеряют поглощение при 536 нм.

*Замечание.* Чувствительность реакции при указанной кислотности (0,5—1 М НСl), естественно, ниже, чем при рН 5—7, но в данном случае она достаточна. Закон Ламберта—Бера выполняется при содержании Nb 5—80 мкг (в 0,75 М НСl); Сг, Ni, Со, Мо, W, Ti, Al и Zr не мешают определению; ошибка метода составляет  $\pm 2\%$  при содержании Nb  $\sim 1\%$ .

### *Определение ниобия в сплавах циркония и титана [10]*

*Принцип метода.* Ниобий образует с ПАР в присутствии перекиси водорода при рН 5 красный комплекс состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 590 нм. Молярный коэффициент поглощения комплекса 32 300, а логарифм константы равновесия 5,52.

*Методика.* 0,1—0,2 г пробы растворяют в стакане при нагревании с 1—2 г  $K_2SO_4$  и 1—2 мл конц.  $H_2SO_4$ , упаривают почти досуха и затем остаток обрабатывают 0,5—1,0 мл  $H_2O_2$ , 20 мл 1 М  $H_2SO_4$  и достаточным количеством воды, чтобы получить прозрачный раствор. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл и доводят объем раствора водой до метки. Отбирают пипеткой аликвотную часть, содержащую менее 5 мг Ti или 10 мг Zr и 5—10 мкг Nb. К раствору добавляют 100 мг  $K_2S_2O_7$  и необходимое количество 0,025 М раствора ЭДТА (4,4 или 4,17 мл для 10 мг Zr или 5 мг Ti соответственно). Затем вносят 0,25 мл 30%-ной  $H_2O_2$ , разбавляют приблизительно 45 мл ацетатного буферного раствора (рН 5) и добавляют 0,5 мл 0,1%-ного раствора ПАР в метаноле. Объем раствора доводят ацетатным буферным раствором до метки. Через 30 мин измеряют поглощение в 2-сантиметровых кюветах при 536 нм относительно холостой пробы. Для концентрации 5—50 мкг на 50 мл стандартную кривую строят аналогичным образом. Чувствительность метода 5 мкг Nb в 50 мл. Если указанные сплавы содержат 0,1—1% Nb, ошибка однократного определения составляет менее  $\pm 4\%$ .

## 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА С ПАР

Тантал дает такую же реакцию с ПАР, как и ниобий. И в этом случае образуется комплекс состава 1 : 1 красновато-оранжевого цвета в присутствии оксалата, фторида и перекиси водорода. Оптимальной является область рН 4—5,5; максимум поглощения комплекса находится при 535 нм [11]; молярный коэффициент поглощения 17 000. Кайяма и Ватанабе [12] описали основные условия: рН 5,4, максимум поглощения при 545 нм, молярный коэффициент поглощения 34 800. Окраска развивается медленно, как и при реакции с ниобием, и измерение следует проводить через 1 ч после добавления реагентов. Закон Лам-

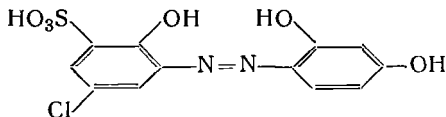
берта—Бера соблюдается при концентрациях Ta 8—50 мкг на 50 мл [11], иногда до 2 мкг/мл [12]. Помехи аналогичны помехам при определении ниобия, положительные ошибки получаются в присутствии Co, Ti, Ni, V<sup>V</sup> и Fe<sup>III</sup>, а отрицательные — Ce<sup>IV</sup> или U [12]. При определении 50 мкг Ta Елинсон [11] использовал ЭДТА для маскирования 5 мг Zr и U или 10 мг Mo и W, или до 50 мкг Fe. При более высоком содержании Nb, Ti или Fe тантал можно экстрагировать циклогексаном из среды, содержащей серную кислоту и фторид. Метод был применен для определения Ta (при концентрациях, начиная с 0,1 %) в сплавах на основе Zr—Mo—W и U. Ошибка определения при содержании Ta ~1 % составила  $\pm 2\%$ .

Алимарин [8] установил, что комплекс Ta—ПАР в среде, содержащей оксалат, имеет максимум поглощения при 515 нм и константу образования  $8,8 \cdot 10^5$ . Этот автор описывает простой метод определения Ta в присутствии Nb, Ti и Zr, основанный на экстракции бутанолом комплекса Nb—ПАР. При этом комплекс Ta—ПАР остается в водной фазе, которую можно использовать для колориметрического определения.

**Методика.** К оксалатному раствору Ta, Nb, Ti и Zr, помещенному в делительную воронку, добавляют ПАР; общий объем смеси не должен превышать 20 мл. Через 20 мин добавляют 0,5 мл 1%-ного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и встряхивают с 7 мл бутанола. Водную фазу переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, доводят раствором оксалата аммония до метки и измеряют поглощение при 515 нм в 1-сантиметровых кюветах. При определении 0,044—0,22 мг Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ошибка составляет 0,002 мг.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ С ЛЮМОГАЛЛИОНОМ

Люмогаллион (XXIII) представляет собой 5-хлор-3-(2,4-диоксифенилазо)-2-оксибензолсульфокислоту; это соединение было предложено в качестве реагента для флуориметрического определения галлия.



XXIII

В виннокислом растворе в присутствии 0,5—2 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl и при нагревании ниобий образует с люмогаллионом комплекс, который устойчив в течение не менее 1 ч; максимум поглощения комплекса находится при 510 нм, молярный коэффициент погашения равен 16 800. Тантал в этих условиях не реа-

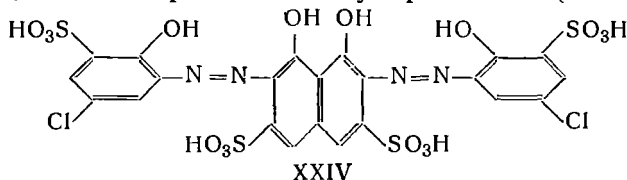


гирует. Комплекс Nb можно экстрагировать из растворов в 0,1—0,6 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  полярными растворителями, что повышает избирательность реакции [1]. На устойчивость комплекса не влияет присутствие винной или лимонной кислоты. Допустимо присутствие лишь небольшого количества оксалат-иона или ЭДТА [1], однако сообщалось [13], что ЭДТА можно использовать для маскирования Zr, Ti и Fe. Ниже приведено описание этого интересного метода для определения Nb в лопарите.

**Методика.** 20 мг пробы минерала разлагают в 1,5 мл смеси  $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$  и упаривают до выделения белого дыма. Затем разбавляют водой и упаривают досуха. Остаток сплавляют с 2 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , охлаждают и после этого растворяют в винной кислоте, следя за тем, чтобы окончательная концентрация этой кислоты была 0,1 М. К аликвотной части объемом 2 мл добавляют 1 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 5 мл 0,2 М винной кислоты, 2,5 мл 10 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2 мл 0,002 М раствора реагента в 30%-ном водном ацетоне. Смесь нагревают на водяной бане 3—5 мин, охлаждают до комнатной температуры и измеряют поглощение в 1-сантиметровой кювете при 510 нм. Калибровочную кривую строят на основе анализа стандартных проб, приготовленных из  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Закон Ламберта—Бера выполняется при колориметрировании 0,001—0,01 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ С СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛОМ С

Значительное число диазопроизводных хромотроповой кислоты (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты) дает очень чувствительные цветные реакции с ниобием, в частности, в сильно-кислых растворах. Чувствительность реакции зависит от природы заместителя и составляет 0,1—0,8 мкг/мл Nb [1]; нижний предел определения 0,1 мкг/мл. Он достигается при использовании сульфохлорфенола С — 2,7-бис-[азо-2,3,5-оксисульфохлорбензол]-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты (XXIV).



Исследование синтеза и реакций этой группы соединений проводили в основном советские ученые; обзор их работ опубликован Алимариным [1].

Сульфохлорфенол С представляет собой темно-красный порошок, его растворимость в воде 1%, растворы устойчивы. Исчез-

новение окраски может происходить только при действии сильных восстановителей или окислителей. Максимум поглощения красителя в кислых растворах находится при 560 нм, а максимум поглощения его комплекса с ниобием — при 610 и 615 нм. Комплекс имеет состав 1:1 и образуется в широкой области кислотности: 0,5—3 М по HCl или 0,5—6 М по HNO<sub>3</sub>. Молярный коэффициент погашения при 650 нм равен 33 000. Окраска развивается при комнатной температуре медленно, но этот процесс значительно ускоряется при нагревании. Чтобы реакция закончилась, при 80 °C требуется нагревание в течение 5 мин, а при 40 °C — 10 мин. Поскольку реакция протекает в сильнокислой среде, мешают лишь очень немногие элементы. Для многих элементов допустимо соотношение Nb:Me от 1:100 до 1:1000. Например, титан не мешает, если указанное соотношение больше 1:100. Такое же соотношение допустимо в случае Zr, если для маскирования применяют ЭДТА или фторид-ион. Влияние железа можно устранить, восстанавливая его аскорбиновой кислотой. Тантал не дает контрастирующей цветной реакции и может присутствовать в соотношении 1:1. Более высокие количества Ta (0,1—0,25 мг на 25 мл) приводят к сильному занижению результатов определения ниобия. Кроме этого, комплекс Nb в форме дифенилгуанидиновой соли можно экстрагировать бутанолом и измерять его поглощение непосредственно в органической фазе при 650 нм. При этом чувствительность реакции повышается и возможно определение 1—2 мкг Nb в 25 мл раствора [14].

*Методика Алимарина* [14]. К раствору пробы в HCl, содержащему 1—50 мкг Nb, добавляют 1 мл 10%-ного солянокислого гидроксиламина (и 20—50 мг аскорбиновой кислоты, если присутствует Fe) и осторожно нагревают. После этого добавляют 1 мл 5%-ного раствора ЭДТА, соляную кислоту, чтобы ее окончательная концентрация была 1 н., и затем 1 мл 0,1%-ного раствора реагента. Разбавляют водой до 25 мл и нагревают при 60—80 °C в течение 30 мин. Раствор охлаждают, переносят в делительную воронку и добавляют 1 мл 20%-ного хлоргидрата дифенилгуанидина, 25 мл бутанола и встряхивают. В указанных условиях Zr, Ti и Ta не мешают. Поглощение измеряют непосредственно в бутанольном растворе при 650 нм. Определению не мешают сульфат-, фосфат-, хлорид-, тартрат- и цитрат-ионы. Из анионов мешают только фторид и оксалат.

### *Практическое применение*

В настоящее время колориметрический метод определения ниобия с сульфохлорфенолом С применяется при анализе сталей и сплавов циркония.

### *Определение ниобия в сплавах циркония [15]*

Для определения Nb в концентрациях 0,5—3% 50 мг пробы растворяют при нагревании в 3 мл конц. HCl и 2 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , упаривают досуха и остаток растворяют в 100 мл 5%-ной винной кислоты при нагревании. Аликвотную часть, содержащую 5—50 мкг Nb, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 6 мл 6 н. HCl, 0,5 мл 5%-ного раствора ЭДТА, 2 мл ацетона и 1 мл 0,05%-ного водного раствора реагента. Раствор разбавляют почти до метки и нагревают при 50—60°C в течение 1—15 мин, охлаждают и доводят объем до метки. Поглощение измеряют в 1-сантиметровой кювете при 650 нм. Калибровочную кривую получают обычным способом. Методика определения Nb в сталях аналогична. После растворения пробы в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  смесь упаривают досуха, остаток растворяют в винной кислоте и проводят колориметрическое определение в солянокислом растворе (12 мл конц. HCl на 50 мл раствора). Такая кислотность (не менее 1,5 М по HCl) устраняет влияние даже 500-кратного избытка циркония. Тантал при соотношении до 1,5:1 и титан при соотношении до 100:1 тоже не мешают определению. ЭДТА не мешает, однако в данном случае она не используется как маскирующий реагент [15].

### **д) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ**

Бромпирогаллоловый красный (формула IX) был рекомендован в качестве наиболее чувствительного реагента на Nb Белчером, Рамакришной и Уэстом [7, 16]. Реакция с бромпирогаллоловым красным при pH 5,8 в присутствии ЭДТА и KCN практически специфична на ниобий. Голубые растворы имеют максимум поглощения при 610 нм. Интересен также механизм образования комплекса. Когда ЭДТА отсутствует, комплекс имеет состав 3:1 и молярный коэффициент погашения 60 000. В присутствии ЭДТА образуется комплекс состава 2:1 с молярным коэффициентом погашения 53 000. Таким образом, обе эти реакции более чувствительны, чем все известные в настоящее время реакции на ниобий (см. табл. 24). Однако голубая окраска, которая развивается в результате реакции, неустойчива и быстро становится более светлой, особенно при разбавлении. Желатина стабилизирует окраску, но значительно повышает интенсивность некоторых других цветных реакций бромпирогаллолового красного. Так, Ta, W, Mo, Al и Ti дают лишь слабое окрашивание с реагентом в присутствии ЭДТА или вовсе не дают цветных реакций. Если в растворе присутствует желатина, эти элементы дают очень интенсивную окраску. Очевидно, что комплекс нио-

бия имеет коллоидную природу; его можно собрать в виде хлопьев на границе раздела фаз при встряхивании с бензолом. Кроме этого, комплекс можно экстрагировать раствором ди-*n*-октилметиламина в амилацетате.

В другой работе [16] также изучали состав и устойчивость комплексов, образующихся в присутствии и в отсутствие ЭДТА. Получены условные константы устойчивости (по экспериментальным данным) для комплексов состава 3:1 и 2:1; они равны  $2,7 \cdot 10^{18}$  и  $1 \cdot 10^{12}$  соответственно. Комплекс состава 2:1 образуется в присутствии ЭДТА и имеет большое аналитическое значение, так как ЭДТА необходима для устранения влияния многочисленных элементов. Благодаря исключительной чувствительности реакции (чувствительность по Сенделлу 0,0017 мкг Nb на 1 см<sup>2</sup>) этот способ имеет большое практическое значение, поэтому мы опишем его более подробно.

**Помехи.** Растворы, содержащие ЭДТА в концентрации 0,01 М, можно анализировать без помех, даже в присутствии 100-кратного избытка следующих элементов: As, Be, Ca, Cd, Ce<sup>III</sup>, Cr, Co, Cu, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, La, Pb, Mg, Mn, Ni, Sr, Sn<sup>IV</sup>, Zn, Zr.

Если присутствуют Bi и Hg, окраска комплекса с ниобием развивается очень медленно, так что ее интенсивность достигает максимальной величины только через 4 ч.

Церий(IV) и ванадий(V) необходимо восстанавливать аскорбиновой кислотой. Помехи со стороны Al и Th можно устранить, добавляя фторид. U и Zr в количествах до 0,5—1,0 мг можно маскировать фосфатом, а Ag — с помощью KCN.

Sb, Mo, Ta, W и Ti в высшем валентном состоянии будут мешать даже в миллиграммовых количествах, хотя они не реагируют с бромпирогаллоловым красным, если отсутствует желатина. Удовлетворительные результаты определения Nb (18 мкг) получены даже в присутствии указанных элементов после увеличения концентрации тартрата, однако чувствительность реакции ниже. Молярный коэффициент погашения для среды, содержащей 0,01 М ЭДТА и 2% тартрата, равен 47 500, а чувствительность — 0,0018 мкг Nb на 1 см<sup>2</sup>. Даже в этом случае реакция более чувствительна, чем другие применяемые реакции.

Единственный анион, снижающий интенсивность окраски, — цитрат; снижение составляет ~7%. Сульфид-ион вызывает помутнение раствора. Важным наблюдением является то, что в отличие от других реакций фториды и фосфаты не мешают определению Nb.

### *Определение ниобия*

**Реагенты.** 0,0001 М стандартный раствор Nb (стр. 352).

0,0025 М раствор бромпирогаллолового красного. 0,1396 г

бромпирогаллолового красного растворяют в 500 мл абсолютного этанола и разбавляют водой до 1 л. Этот раствор лучше готовить через каждые 7 сут.

Буферный раствор (рН 6,0). 80 г ацетата аммония растворяют в воде, раствор обрабатывают 6 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л.

0,1 М раствор ЭДТА. 37,225 г дигидрата динатриевой соли ЭДТА растворяют в 1 л воды.

1%-ный раствор желатины. 1 г желатины растворяют в теплой воде, охлаждают и разбавляют до 100 мл.

*Калибровочная кривая.* В мерные колбы емкостью 100 мл вносят аликвотные части (по 1—5 мл) 0,0001 М раствора  $NbV$ , добавляют 10 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 10 мл 0,0025 М раствора бромпирогаллолового красного и 1 мл 1%-ного раствора желатины. На этой стадии раствор не разбавляют и, перед тем как разбавлять, оставляют стоять на 1,5 ч. Поглощение растворов, которые содержат ниобий, измеряют относительно холостой пробы, приготовленной аналогичным способом, но без добавления раствора ниобия. Измерения проводят в 4-сантиметровых кюветах при 610 нм.

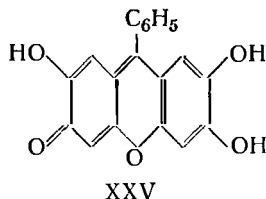
*Методика.* Берут аликвотную часть раствора ниобия, содержащую 45 мкг  $Nb$ . Раствор ниобия должен быть 2%-ным по винной кислоте и предварительно нейтрализован  $NaOH$  до рН 5,7—6,6. Ниобий определяют по методике, описанной для построения калибровочной кривой.

*Особые меры предосторожности.* Если присутствуют четырехвалентный церий или пятивалентный ванадий, вносят достаточное количество твердой аскорбиновой кислоты для восстановления до трехвалентного церия и четырехвалентного ванадия соответственно. Если присутствуют  $Al$  или  $Th$ , добавляют 5 мл 0,2 М фторида натрия. Этого будет достаточно для миллиграммовых количеств обоих элементов. Уран(VI) и цирконий (в количествах, не превышающих 1 мг) маскируют, добавляя 5 мл 0,1 М фосфата натрия. В присутствии  $Ag$  добавляют необходимое количество 1%-ного раствора  $KCN$ . При внесении всех указанных реагентов нет необходимости строить новый калибровочный график. Когда присутствуют металлы, склонные к гидролизу, следует следить за тем, чтобы не превысить емкость буферной системы.

В присутствии миллиграммовых количеств  $Ta$ ,  $Ti$ ,  $W^{VI}$ ,  $Mo^{VI}$  или  $Sb^V$  при определении по описанному выше способу необходимо добавление 10 мл 20%-ного раствора тартрата аммония до внесения бромпирогаллолового красного. В этом случае следует добавлять такое же количество тартрата аммония при построении калибровочной кривой.

### е) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ

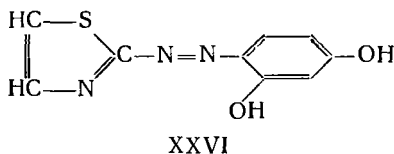
Фенилфлуорон — 2,3,7-триокси-9-фенил-6-флуорон (XXV) — известен как реагент для колориметрического определения германия. По данным Люка [17], его можно использовать для колориметрического определения Та в присутствии ЭДТА.



При реакции тантала с фенилфлуороном раствор приобретает красную окраску; максимум поглощения находится при 530 нм. В присутствии ЭДТА реакция протекает медленно даже при оптимальном pH 4,5, так что поглощение будет усиливаться до некоторой степени даже после выдерживания раствора в течение 30 мин. На скорость реакции влияют такие факторы, как pH, концентрация фторидов, ЭДТА и реагента. При добавлении ЭДТА мешают только Ge, Te, Ti, Cr<sup>VI</sup>, Sb<sup>III</sup> и Nb. Если присутствуют указанные элементы, тантал следует отделять первым. Для этого проводят экстракцию метилизобутилкетонем из среды, содержащей HF—HCl. Однократной экстракцией можно удалить 92% Та. При двукратной экстракции достигается 98%-ное отделение Та. Автор решает задачу устранения влияния металлов, присутствующих в очень низкой концентрации (100—500 мкг), когда концентрация Та составляет 100 мкг. Такая постановка вопроса не может считаться удовлетворительной в случае анализа сложных материалов, таких, как стали и др., поэтому подробное описание метода мы не приводим.

### ж) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ С ТАР

ТАР — 4-(тиазолил-2-азо)резорцин (XXVI) — впервые был предложен как комплексонометрический индикатор; его свойства напоминают свойства ПАР.



Патровский [18] применил ТАР для колориметрического определения Nb. Реакция аналогична реакции Nb с ПАР (стр. 350) и в тех же условиях дает количественные результаты. Чувствительность реакции ниже, чем при использовании ПАР, особенно в присутствии 2%-ной винной кислоты или 0,08%-ного оксалата аммония, что показывают значения молярных коэффициентов погашения:

Раствор	Молярный коэффициент погашения	
	Nb — ПАР	Nb — ТАР
0,02%-ная винная кислота	39 000	31 500
0,2%-ная винная кислота	38 000	29 000
2%-ная винная кислота	30 000	15 000
0,08%-ный оксалат аммония	28 000	17 000

В присутствии 10 мг  $Ta_2O_5$ , 6 мг  $ZrO_2$ , 6 мг  $TiO_2$ , 6 мг  $SnO_2$ , 6 мг W и 3 мг Sc можно определить 0,1 мг  $Nb_2O_5$  с ошибкой  $\pm 7\%$ . Следы железа необходимо маскировать с помощью ЭДТА или ДЦТА, которые одновременно образуют комплексы с другими металлами (Al, Zr, Mn и т. д.). Определение Nb в металлах, сплавах, рудах и различных силикатах следует проводить в зависимости от природы пробы, предварительно отделяя различными способами Nb или Ta. Ниобий и тантал можно отделить от W, Sn и частично от Ti осаждением с 7,8-диокси-4-метилкумарином в присутствии ЭДТА, винной кислоты и пирокатехина [19] или осаждением фениларсоновой кислотой в присутствии ЭДТА и винной кислоты [20, 21].

### 3) ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА С ЭДТА И ПИРОКАТЕХИНОМ

Принцип метода описан на стр. 203 [22]. Яноушек и Чехова [23] частично модифицировали его для определения Nb в сталях. Оба элемента сначала отделяют от железа, осаждая фениларсоновой кислотой. При осаждении мешают Ti и W. Титан осаждается в количестве, прямо пропорциональном содержанию ниобия в пробе. От W ( $>2\%$ ) Nb и Ta следует отделять при помощи купферона. После этого Nb определяют колориметрически по Патровскому [22]. Экстракцию Ta проводили в виде фторидного комплекса с малахитовым зеленым, применяя в качестве растворителя бензол; затем колориметрически определяли Ta в органической фазе. Подробности можно найти в цитированных работах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алимарин И. П., Саввин С. Б., *Talanta*, **13**, 689 (1966).
2. Wehber P., *Z. anal. Chem.*, **158**, 10 (1957).
3. Wehber P., *Z. anal. Chem.*, **166**, 186 (1959).
4. Cheng K. L., Goydich B. L., *Talanta*, **9**, 987 (1962).
5. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S., *Talanta*, **9**, 943 (1962).
6. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S., *Talanta*, **10**, 1013 (1963).
7. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S., *Chem. Ind.*, **1963**, 531; *Anal. Abs.*, **11**, № 537 (1964).
8. Алимарин И. П., Хань Си-и, *ЖАХ*, **18**, 182 (1963).
9. Елинсон С. В., Победина Л. И., Резова Т. А., *Завод. лаб.*, **31**, 1434 (1966).
10. Елинсон С. В., Победина Л. И., *ЖАХ*, **18**, 189 (1963).
11. Елинсон С. В., Резова А. Т., *ЖАХ*, **19**, 1078 (1964).
12. Kajiyama R., Watanabe M., *Japan Analyst*, **15**, 173 (1966).
13. Алимарин И. П., Хань Си-и, *Вестник МГУ, сер. хим.*, № 1, 65 (1964).
14. Алимарин И. П., Саввин С. Б., Дедков Ю. М., *ЖАХ*, **19**, 328 (1964).
15. Саввин С. Б., Борцова В. А., Малкина Е. Н., *ЖАХ*, **20**, 947 (1965).
16. Belcher R., Ramakrishna T. V., West T. S., *Talanta*, **12**, 681 (1965).
17. Luke C. L., *Anal. Chem.*, **31**, 904 (1959).
18. Patrovský V., *Talanta*, **12**, 971 (1965).
19. Patrovský V., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 1824 (1962).
20. Majumdar A. K., Mukherjee A. K., *Anal. Chim. Acta*, **21**, 330 (1959).
21. Patrovský V., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 1727 (1965).
22. Patrovský V., *Chem. listy*, **51**, 968 (1957); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 1774 (1958), (in Russian); *Anal. Abs.*, **5**, № 3694 (1958).
23. Janoušek I., Čechová D., *Chemist-Analyst*, **19**, 29 (1966).

## СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kygeyama R., Endo Y., Tomoi T., Spectrophotometric determination of small amounts of niobium with thiocyanate by using EDTA-beryllium separation, *Japan Analyst*, **14**, 531 (1965); *Anal. Abs.*, **14**, № 1387 (1967).
2. Курбагова В. И., Феофантова В. В., Суслова С. П., Труды Всесоюзного научно-исслед. ин-та стандарт. образцов и спектр. эталонов, **2**, 90 (1965).
3. Yu-Chin Yu, Yeh-Kun Wang, Spectrometric determination of niobium using Eriochrome Blue-Black A, *Acta Chim. Sin.*, **31**, 542 (1965); *Anal. Abs.*, **14**, № 1948 (1967).
4. Motojima K., Hashitani H., Spectrophotometric determination of niobium and molybdenum with 8-quinolinol in uranium-base alloys; *Anal. Chem.*, **33**, 48 (1961).
5. Shui-Chia Hung, Hsin-Chien Teng, Spectrophotometric determination of micro amounts of niobium with 2-(2-thiazolylazo)-5-(diethylamino)phenol, Hua Hsueh Tung Pao, **182**, 164 (1966); *Chem. Abs.*, **65**, 7998b.

## 11. ТИТАН

Реакция четырехвалентного титана с ЭДТА протекает несколько сложнее, чем реакции с рассмотренными выше элементами. В растворах с pH 1—2,5, по-видимому, образуется простой комплекс состава  $TiY$ , дающий обратимую волну —0,22 В относительно стандартного каломельного электрода. Это подтверждают результаты полярографических исследований, которые провели Блумер и Кольтофф [1] и Песок и Маверик [2]. При



$\text{pH} > 2,5$  образуется комплекс титанила  $\text{TiOY}^{2-}$  ( $\log K_{\text{TiOY}} = 17,3$ ), который при  $\text{pH} > 3,0$  гидролизуетс $\ddot{y}$  с образованием коллоидной гидроокиси.  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  можно количественно осадить из комплекса  $\text{Ti}-\text{ЭДТА}$  гидроокисью натрия. Осаждение аммиаком протекает медленно, однако преимуществом осаждения аммиаком служит то, что другие металлы, в том числе алюминий и железо, количественно маскируются в присутствии ЭДТА. Эта реакция применяется также для гравиметрического определения  $\text{Ti}$  [3] и в несколько модифицированном виде — для отделения следов титана перед колориметрическим определением [4].

Неустойчивость комплекса  $\text{Ti}-\text{ЭДТА}$  была использована в других цветных реакциях титана. Некоторые методы определения описаны ниже.

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Четырехвалентный титан образует с перекисью водорода в кислой среде соединения, окрашенные в цвета от желтого до оранжевого, что обусловлено образованием раствора «пертитаната». Для состава комплекса предложены различные формулы, например катионные  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{4+}$ ,  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ti}(\text{HO}_2)]^{3+}$  и др. Некоторые исследователи считают, что ион  $\text{O}_2^{2-}$  замещает ион  $\text{O}^{2-}$  и в результате образуется пертитанил-ион  $\text{TiO}_2^{2+}$ .

Железо, никель и хром мешают определению из-за собственной окраски. Ванадий, церий и молибден тоже образуют окрашенные соединения с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Все комплексообразующие соединения типа щавелевой, лимонной кислот и особенно фториды подавляют реакцию титана. Мешают также большие количества фосфатов, сульфатов и солей щелочных металлов. Селективное определение титана возможно только после его отделения. Предложен целый ряд методов отделения в зависимости от количественного состава анализируемых проб. Однако все методы продолжительны и их не всегда можно применить. Пиккеринг [4] предложил очень простой метод отделения  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , основанный на ранее разработанной «гравиметрической» реакции [3], т. е. на осаждении аммиаком титана в виде гидроокиси в присутствии избытка ЭДТА. Реакция протекает медленно, но количественно заканчивается в течение 0,5—5 ч. По данным Пиккеринга, процесс можно ускорить, добавляя сульфат магния, который связывает избыток ЭДТА и вытесняет титан из его комплекса с ЭДТА. Таким способом удается осадить титан в течение 15—20 мин после растворения пробы, отделив его от всех сопутствующих элементов.

**Методика.** К кислому раствору ( $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), содержащему титан и мешающие элементы, добавляют избыток ЭДТА, чтобы связать катионы. Вносят 1 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и добавляют аммиак. Если в пробе присутствует железо, оно образует красный комплекс, служащий индикатором.

На этой стадии раствор следует тщательно охлаждать; объем должен быть  $\sim 50$  мл. В зависимости от количества  $\text{Ti}$  в пробе добавляют 10—20 мл 10%-ного сульфата магния и смесь энергично встряхивают несколько минут. Образовавшийся осадок отфильтровывают и промывают разб. раствором аммиака. Полученный осадок содержит весь титан и некоторое количество магния; его растворяют в теплой 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и проверяют полноту растворения, промывая фильтр перекисью водорода. Если появится желтое окрашивание, остаток на фильтре следует полностью смыть в фильтрат дополнительной порцией 5%-ной серной кислоты.

Окрашенный фильтрат, содержащий не менее 5 мл 3%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ , разбавляют до стандартного объема и при 425 нм сравнивают со стандартными растворами титана.

Пиккеринг сделал несколько замечаний относительно этой методики.

а) количество ЭДТА должно быть достаточным, чтобы связать все гидролизующиеся катионы. Кремово-желтый цвет осадка  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  следует рассматривать как признак того, что количество ЭДТА недостаточно. Окраска в большинстве случаев обусловлена следами железа, поэтому до проведения собственно колориметрического анализа надо добавить немного фосфорной кислоты.

б) В случае избытка сульфата магния одновременно осаждается  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . На холоду достаточно добавить 10 мл 10%-ного раствора  $\text{MgSO}_4$ , но если содержание титана превышает 5 мг, может потребоваться даже большее количество сульфата магния.

Этим методом было определено 0,1—10 мг  $\text{Ti}$  в искусственно приготовленных растворах, содержащих 0,05—1,0 г  $\text{Fe}$ ; результаты анализа были вполне удовлетворительными. Метод был сравнен с методом электролитического разделения на ртутном катоде; и в этом случае результаты хорошо согласуются.

**Замечание.** Результаты наших исследований показывают, что бериллий, уран и олово(IV) количественно осаждаются с титаном. Хром(III) соосаждается. Присутствие фосфата приводит к осаждению избытка сульфата магния в виде  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Сомнения вызывает вопрос, сколько времени требуется для количественного осаждения  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Новотный [5] пытался повторить результаты Пиккеринга и получил несколько противоречивые результаты. По его данным, отделение небольших количеств

$\text{Ti}(\text{OH})_4$  из сернокислой среды не является надежным и количественным. Так, из сернокислых растворов 5 проб идентичного состава только в одном выпал осадок  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  в течение 2 ч, в двух — в течение 5 ч, в одном — в течение 24 ч, а из одного раствора осадок не выпал вовсе. Новотный установил, что при осаждении сульфатом магния из хлорнокислых растворов  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  в виде мути образуется комплекс  $\text{Ti}$ —ЭДТА в течение 5 мин. На количественное отделение  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , по его оценке, требуется в целом 1 ч. Это противоречит наблюдениям Кавахаты [6], сообщившего, что после образования  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на количественное осаждение требуется 3 мин. Кавахата использовал этот метод для анализа сталей, нагревая растворенные пробы с хлорной кислотой до дымления.

Автору данной книги не удалось установить, было ли известно японским исследователям о работе Новотного, опубликованной двумя годами ранее их работы.

Для количественного отделения титана (в легированных сталях [5]) оптимальны следующие условия:

а) Для анализа образца стали на 1 г достаточно добавлять 25 мл  $\text{HClO}_4$ . Избыток кислоты не мешает анализу.

б) Избыток ЭДТА не должен превышать 1—2 г. Для связывания железа, содержащегося в 1 г стали, достаточно 7 г ЭДТА.

в) Количество аммиака имеет решающее значение для осаждения  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Избыток в 4—6 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  является оптимальным; большие количества аммиака приводят к соосаждению железа.

г) Чтобы вытеснить титан из комплекса с ЭДТА без загрязнения осадка  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , достаточно 3 г сульфата магния.

Корбетт [7] предложил другой метод отделения титана от молибдена и ванадия. Он осаждал  $\text{Ti}$  купферомом в присутствии ЭДТА из растворов с pH 6. Купферонат титана экстрагировали тремя порциями хлороформа, хлороформные экстракты упаривали досуха в платиновой чашке и остаток прокаливали до  $\text{TiO}_2$ . Последний сплавляли с  $\text{KHSO}_4$ , растворяли в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем колориметрировали. ЭДТА в данном случае играет несколько иную роль. Ванадий и молибден не осаждаются купферомом даже в отсутствие ЭДТА, поскольку среда кислая, однако комплекс титана при pH выше 3 гидролизует. ЭДТА предотвращает гидролиз до внесения реагента. Автор сообщает, что этот способ позволяет отделить титан от ванадия и молибдена при соотношениях  $\text{Ti}:\text{V}=1:20$  и  $\text{Ti}:\text{Mo}=1:50$ . Однако Корбетт не учитывал мешающего действия Fe, Al и других металлов, которые осаждаются купферомом, несмотря на присутствие ЭДТА. Привлекает внимание замечание Ченга [8], что ванадий не мешает при  $\text{pH}>5,5$ , однако pH 5,7 — верхний предел, при

котором еще возможна количественная экстракция титана. Ченг рассмотрел также и другие помехи, например со стороны Fe.

### *Практическое применение*

Отделение титана в сочетании с «пертитанатным методом» имеет практическое значение при анализе проб с высоким содержанием железа. Поэтому этот метод был использован для определения титана в легированных сталях [5, 6].

### **Определение титана по Новотному [5]**

*Методика.* В стакане емкостью 600 мл растворяют 1 г пробы в смеси азотной и соляной кислот; растворение можно ускорить нагреванием. Приливают 30 мл 75%-ной хлорной кислоты и сильно нагревают до начала дымления. Нагревание продолжают до тех пор, пока весь хром не превратится в бихромат (при этом зеленая окраска раствора перейдет в желто-оранжевую). По охлаждении перхлораты растворяют в 200 мл воды, приливают 70 мл 10%-ного раствора ЭДТА, нейтрализуют аммиаком по лакмусовой бумаге и добавляют еще 5 мл конц. раствора аммиака. Затем добавляют 30 мл 10%-ного раствора сульфата магния и выдерживают 1 ч, часто помешивая. Осадок отфильтровывают на фильтре с «белой лентой» и промывают разб. раствором аммиака.  $Ti(OH)_4$  растворяют на фильтре в 50 мл горячей  $H_2SO_4$  (1 : 3), собирая фильтрат в мерную колбу на 200 мл. Фильтр тщательно промывают горячей водой, подкисленной  $H_2SO_4$ . Промывные воды соединяют с фильтратом. К полученному раствору добавляют 5 мл фосфорной кислоты, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Содержимое колбы делят на две порции по 100 мл. К одной порции добавляют 5 мл 16%-ного раствора перекиси водорода, к другой — 5 мл воды. Поглощение измеряют при 436 нм.

*Замечание.* При сравнительно высоком содержании ванадия осадок  $Ti(OH)_4$  загрязнен этим металлом. Осадок необходимо вновь растворить в серной кислоте и еще раз осадить титан гидроокисью натрия. Осадок отфильтровывают и промывают разб. раствором щелочи. В остальном поступают так, как описано выше. Эта операция необходима, если соотношение T : V больше 1 : 10.

Автор проанализировал ряд сталей различного состава (до 20% Cr, 64% Ni или 10% W, 3% Mo и т. д.). Содержание титана менялось от 0,05 до 2,45%, ошибка его определения была 2%.

*Замечание.* Почти идентичный метод опубликовали японские химики [6]. Анализ легированных сталей, содержащих ниобий

и вольфрам, отличаются по их данным тем, что титан в небольших количествах адсорбировался на  $\text{WO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Эти исследователи рекомендуют определять адсорбированный титан отдельно и учитывать в виде поправки к основному результату анализа. Титан, адсорбированный на  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , следует определять с гидрохиноном, а титан, адсорбированный на  $\text{WO}_3$ , — с перекисью водорода. Кроме того, они наблюдали, что ванадий соосаждается с  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , приводя тем самым к завышению результатов для титана.

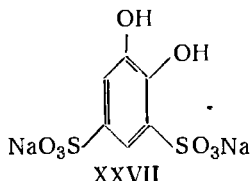
## 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С КУПФЕРОНОМ

Купферон — аммониевая соль нитрозофенилгидроксиламина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4$  — был предложен в качестве аналитического реагента в 1909 г. [9]. Он отличается сравнительно низкой избирательностью и осаждает большое число элементов. Купферон-ом лучше всего проводить групповые осаждения, например отделять Fe, Ti, V и Zr от Al или V от U, Sn от Cu, Pb, As и т. п. Осажденные купферонаты экстрагируются органическими растворителями. Большинство купферонатов образует в органических растворителях бесцветные растворы. Лишь немногие из них, такие, как купферонаты железа, титана, ванадия, церия и урана, дают окрашенные растворы. Ченг [8] установил, к примеру, что раствор купфероната титана в органическом растворителе поглощает в ультрафиолетовой области. Он считает наиболее подходящим растворителем для экстракции 4-метилпентанон-2. В некоторых условиях указанный растворитель не экстрагирует купфероната железа. Закон Ламберта—Бера выполняется при 350, 400 и 425 нм и концентрациях 0,5—500 мкг Ti в 10 мл растворителя. В присутствии ЭДТА при pH 5,5—5,7 осаждение количественное. Применение ЭДТА незначительно улучшает селективность, приводя к маскированию лишь некоторых элементов. Железо, алюминий, ванадий, ниобий, тантал, цирконий, гафний, редкоземельные элементы осаждаются, несмотря на присутствие ЭДТА. Особенно тщательно следует устранять железо: по данным автора, оно осаждается избытком реагента и, кроме того, экстрагируется растворителем. При недостатке реагента раствор будет иметь желтую или коричневую окраску, которая не исчезает при действии растворителя. Необходимо очень тщательно соблюдать все другие условия, например pH, количество ЭДТА и реагента.

Ченг привел практические примеры анализа чугуна, глины, сплавов никеля. Подробности читатель найдет в оригинальной литературе.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С ТИРОНОМ

Тиرون — натриевая соль пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (XXVII) — в качестве колориметрического реагента на титан и железо предложен Иоэ и сотр. [10, 11].



Тиرون, разумеется, специфичен не только в отношении Fe или Ti; он дает цветные реакции и с некоторыми другими элементами и был использован для колориметрического определения молибдена [12], ванадия [13] и урана [14]. Шварценбах и Вилли [15] изучали комплексы тирона с железом, а также применение этого реагента в качестве комплексометрического индикатора. В зависимости от pH существует три комплекса с железом: в диапазоне pH 1—4 синий комплекс состава 1:1, при pH 5—7 фиолетовый комплекс 1:2, в щелочной среде красновато-оранжевый комплекс состава 1:3. Эти комплексы имеют различную устойчивость. С ЭДТА реагируют только те комплексы, которые образуются в кислых средах. Эта информация важна для разработки метода колориметрического определения титана в присутствии железа.

Небольшие количества железа можно восстановить, например, дитионитом натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  [11]. Шарваш и Чисар [16] установили, что  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  восстанавливает только очень незначительные количества железа, не превышающие содержание титана; при более высоком содержании железа этот восстановитель непригоден, так как он вызывает помутнение раствора, а дитионит в более высоких концентрациях обладает некоторым поглощением при 410 нм. Поэтому применению ЭДТА для маскирования трехвалентного железа уделяется большое внимание.

### Определение титана по Шарвашу и Чисару [16]

Эти исследователи подробно изучили реакцию титана с тироном и ЭДТА. Их наблюдения можно резюмировать следующим образом.

При pH 2 титан образует с тироном лимонно-желтый комплекс. С понижением кислотности до pH 4 интенсивность окраски усиливается; в более щелочных средах интенсивность окраски не меняется.

В присутствии ЭДТА при рН 2 образуется устойчивый красновато-коричневый комплекс  $Ti$ —тирон—ЭДТА. Интенсивность поглощения этого комплекса постепенно уменьшается с повышением рН и при  $pH > 5,3$  раствор сразу приобретает окраску, характерную для комплекса титана с одним лишь тироном (при 420 нм). Таким образом, происходит мгновенная диссоциация комплекса  $Ti$ —тирон—ЭДТА. ЭДТА не влияет на интенсивность окраски при  $pH > 5,3$ .

Комплекс  $Fe$ —тирон, имеющий интенсивную сине-фиолетовую окраску, при  $pH < 6$  реагирует с ЭДТА, давая бесцветный комплекс  $Fe$ —ЭДТА. Таким образом, для определения титана в присутствии железа оптимальным является диапазон рН 5,3—6,3. При более высоких концентрациях железа появляется бледно-желтая окраска, характерная для комплекса  $Fe$ —ЭДТА. Чтобы исключить его действие, в качестве раствора сравнения используют другую аликвотную часть пробы, в которую добавлена ЭДТА.

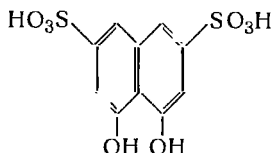
*Методика.* К 1 мл раствора пробы, содержащему 3—100 мкг  $Ti$  и 0—10 мг  $Fe$ , помещенному в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 5 мл 1%-ного раствора тирона и перемешивают. К полученному раствору добавляют 5 мл 0,05 М ЭДТА, а затем 1 мл 1 М ацетата натрия, доливают до метки водой и тщательно перемешивают. В другую мерную колбу вносят те же объемы этих растворов, за исключением раствора тирона, и используют ее содержимое в качестве раствора сравнения. Поглощение измеряют при 420 нм.

*Замечание.* Авторы приводят ряд результатов (полученных в присутствии 10 мл  $Fe$ ). При содержании  $Ti$  40—80 мкг ошибка определения составляла около 0,5%, но при более низких его концентрациях ошибка возрастала, например, до +3% (для 13,2 мкг  $Ti$ ) или до -6,6% (для 3—6 мкг  $Ti$ ). Определение можно проводить в присутствии меди, ванадия(V) и церия(III). Молибден и уран реагируют подобно титану и поэтому мешают определению.

## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ

Хромотроповая кислота — 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (XXVIII) — использовалась для определения титана уже в 1912 г. [17]. После добавления хромотроповой кислоты к соляно- или серноокислым растворам титана возникает красновато-коричневая окраска. Эта реакция не протекает в концентрированных растворах азотной кислоты. В концентрированной серной кислоте, по данным Файгля [18], появляется фиолетовая окраска.

Эту реакцию можно использовать в качестве очень чувствительного метода определения титана (предел обнаружения 0,1 мкг, предельное разведение  $1 : 5 \cdot 10^6$ ).



XXVIII

Различные авторы использовали хромотроповую кислоту для колориметрического определения Ti. Соммер [19, 20] показал, что в зависимости от pH среды образуется несколько комплексов. Аналитическое применение находят только два комплекса: комплекс красного цвета состава 1 : 2 с максимумом поглощения при 470 нм, существующий в диапазоне pH от 2,5 до 3,2, и комплекс состава 1 : 3 оранжевого цвета с максимумом поглощения при 420 нм, существующий при pH 5—8. Автор считает, что эти комплексы имеют формулы  $\text{TiOR}_2^{6-}$  и  $\text{TiOR}_3^{10-}$ .

Соммер предложил два метода определения титана. Первый основан на измерении поглощения смеси красного и оранжевого комплексов,  $\text{TiOR}_2^{6-}$  и  $\text{TiOR}_3^{10-}$ , в формиатном буферном растворе при pH 2,9—3,2. Поскольку в анализируемом растворе присутствуют два соединения, измерения следует проводить в изобестической точке при 466—470 нм. Автор использовал этот метод для определения титана в сталях [21]. Метод позволяет определить даже такие низкие концентрации титана, как 0,2 мкг, с относительной ошибкой 2% при отношении  $\text{Ti} : \text{Fe} = 1 : 10\,600$ . Железо необходимо восстановить аскорбиновой кислотой.

Второе определение основано на измерении поглощения оранжевого комплекса  $\text{TiOR}_3^{10-}$  при pH 5,4—6 в присутствии ЭДТА, которая связывает в основном железо, а также другие элементы.

**Методика.** К раствору, содержащему помимо других элементов 5—200 мкг Ti, добавляют 5—10 мл 0,1 М ЭДТА, 10 мл 1%-ной хромотроповой кислоты и 10 мл ацетатного буферного раствора (130 г ацетата натрия и 10 мл ледяной уксусной кислоты и 1000 мл воды). С помощью нескольких капель аммиака (1 : 1) устанавливают pH 5,4—6, после чего разбавляют. Ставят в темное место на 30—35 мин и затем измеряют поглощение при 440 нм. Максимум поглощения лежит при 420 нм, но при этой длине волны начинает в определенной мере поглощать комплекс Fe—ЭДТА и другие элементы. Поэтому измерение проводят при больших длинах волн.



*Замечание.* Определению мешают оксалаты, органические оксикислоты, бериллий,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{NbO}_3^-$  и все окислители. Приведено несколько результатов определения 1,5—2,9 мкг Ti в присутствии Fe, Al, Mn, Th, Zr и Mo. Вторым методом имеет то преимущество, что анализу с его помощью не мешают азотная и соляная кислоты. О поведении фторидов не упоминается. Для работы следует использовать абсолютно чистые реагенты (динатриевую соль хромотроповой кислоты). Это условие трудновыполнимо: реагент легко окисляется, а очистка его затруднительна [20].

Черемухина [22] использовала хромотроповую кислоту в сочетании с ЭДТА для определения следов титана в алюмохромовых катализаторах.

## д) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С АЗОКРАСИТЕЛЯМИ

Азокрасители дают с титаном цветные реакции, которые происходят только в метаноле и соляной кислоте. Эти реакции высокочувствительны; грубо говоря, с их помощью можно определить  $0,1 \cdot 10^{-4}\%$  Ti. Были исследованы следующие красители: солохромовый черный RN (индекс цвета «Mordant черный 15»), который с титаном дает синевато-фиолетовый комплекс, имеющий максимум поглощения при 570 нм [23], и солохромовый темно-синий (индекс цвета «Mordant черный 17»), образующий с Ti красный комплекс с максимумом поглощения при 640 нм [25]. Реакция протекает в сильноокислой среде, так что многие элементы не мешают. Железо и медь следует восстанавливать аскорбиновой кислотой. Небольшие количества гафния и циркония маскируют с помощью ЭДТА. Однако молибден, ванадий, фосфаты, а также в некоторой степени Sn, Sb и Ta мешают определению. В таких случаях титан отделяют на ионообменных смолах. Для этих целей разработано несколько методов. Читатель найдет их в цитированной литературе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blumer M., Kolthoff I. M., Experimentia, 8, 138 (1952); Chem. Abs., 46, 11006 (1952).
2. Pecsok R. L., Maverick E. F., J. Am. Chem. Soc., 76, 358 (1954).
3. Přibil R., Schneider P., Chem. listy, 45, 7 (1951); Chem. Abs., 45, 6534 (1951); Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 886 (1950); Chem. Abs., 46, 1386 (1952).
4. Pickering W. F., Anal. Chim. Acta, 9, 324 (1953); Anal. Abs., 1, № 270 (1954).
5. Novotný M., Hutnické listy, 13, 430 (1958); Anal. Abs., 6, № 1324 (1959).

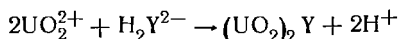
6. Kawahata M., Mochizuki H., Misaki T., Japan Analyst, 9, 1019 (1960); Anal. Abs., 9, № 3713 (1962).
7. Corbett J. A., Anal. Chim. Acta, 30, 126 (1964); Anal. Abs., 12, № 2178 (1965).
8. Cheng K. L., Anal. Chem., 30, 1941 (1958).
9. Baudisch O., Chem. Ztg., 33, 1298 (1909); Chem. Abs., 4, 557 (1910).
10. Yoe J. H., Jones A. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 111 (1944).
11. Yoe J. H., Armstrong A. R., Anal. Chem., 19, 100 (1947).
12. Willi F., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 8, 546 (1953); Anal. Abs., 1, № 78 (1954).
13. Sarma B., J. Sci. Ind. Res. India, 16B, 569 (1957).
14. Sarma B., Saviar C. P., J. Sci. Ind. Res. India, 16B, 80 (1957); Anal. Abs., 4, № 3943 (1957).
15. Schwarzenbach G., Willi A., Helv. Chim. Acta, 34, 528 (1951).
16. Szarvas P., Csiszár B., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 7, 401 (1955); Anal. Abs., 2, № 3015 (1955).
17. Hoffman K. H., Berichte, 45, 2480 (1912).
18. Feigl F., Spot Tests, vol. I, p. 188, Fourth Edit., Elsevier Publishing Co., New York, 1954.
19. Sommer L., Z. anal. Chem., 164, 299 (1958); Anal. Abs., 6, № 2912 (1959).
20. Sommer L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 18, 121 (1959).
21. Sommer L., Chem. listy, 51, 875 (1957); Anal. Abs., 4, № 3668 (1957).
22. Черемухина Т. А., Пром. синтез каучука, 1966 (2), 40; Anal. Abs., 14, № 6709 (1967).
23. Korkisch J., Z. anal. Chem., 182, 92 (1961); Anal. Abs., 9, № 615 (1962).
24. Korkisch J., Talanta, 8, 583 (1961); Anal. Abs., 9, № 1418 (1962).
25. Korkisch J., Mikrochim. Acta, 1962, (1—2), 16; Anal. Abs., 9, № 3141 (1962).

## СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Nazarenko V. A., Biryuk E. A., Sensitive and selective method for the photometric determination of titanium with disulphophenylfluorone; Zhur. anal. khim., 15, 306 (1960); Anal. Abs., 9, № 612 (1962).

## 12. УРАН

Реакции уранил-иона  $\text{UO}_2^{2+}$  с ЭДТА протекают намного сложнее, чем реакции с двухвалентными катионами. Кейбелл [1] провел качественные исследования этой реакции и предположил, что  $\text{UO}_2^{2+}$  образует с Y комплекс состава 2 : 1. Утверждение о том, что потенциметрические измерения кислотности указывают на реакцию типа



недостаточно убедительно. Хара и Уэст [2] доказали существование комплекса состава 2 : 1 методом высокочастотного титрования. К тому же выводу пришли Рао и Сомидевамма [3] на основе спектрофотометрических измерений. Этот комплекс относительно устойчив в растворах с pH 3—6, но легко гидролизуются при более высоких pH. Избыток ЭДТА приводит к об-

разованию комплекса состава 1:1, который при рН выше 9 гидролизуеться. Константы устойчивости комплексов уранил-иона были определены различными исследователями. Козлов и Крот [4] привели следующие значения  $\log K$ , рассчитанные по фотометрическим данным:  $(\text{UO}_2)_2\text{Y}$   $15,2 \pm 0,3$ ;  $\text{UO}_2\text{Y}$   $10,4 \pm 0,2$  (при  $24^\circ\text{C}$  и  $\mu=0,1$ ). Старый и Прасилова [5] идентифицировали 1:1-комплекс. Данные, полученные методом экстракции растворителями, привели к значению  $\log K_{\text{UO}_2\text{Y}}$ , равному 7,32. Бхат и Кришнамурти [6], использовав спектрофотометрические данные, получили для двух комплексов величины 7,96 и 18,01 соответственно. Да Силва [7] исследовал комплексы уранил-иона с различными производными ЭДТА и вывел следующее уравнение, справедливое, по его мнению, для всех комплексов уранила:

$$\log K_{\text{ML}} = 1,19 \log K_{\text{HL}} - 1,87$$

Ошибка при расчете по этому уравнению не превышает  $\pm 0,25$ .

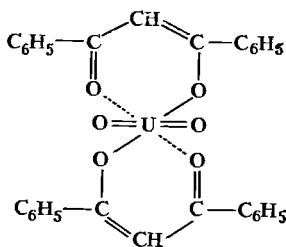
Значения, рассчитанные для 12 комплексов уранил-иона, хорошо согласовывались с экспериментальными, за исключением комплекса ЭДТА  $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^-$ . Для него расчетная величина  $\log K$ , полученная подстановкой  $K_{\text{HL}}=6,18$  (третьей константы диссоциации ЭДТА), была равна 5,48, а экспериментально найденная —  $7,40 \pm 0,02$  [8]. Несколько более высокую устойчивость этого комплекса автор объяснил образованием водородной связи между одним из протонированных атомов азота и одним из атомов кислорода в  $\text{UO}_2^{2+}$ . Комплекс четырехвалентного урана состава 1:1 намного устойчивее: по данным Клыгина [9] и Крога [10], константа устойчивости имеет порядок  $10^{25}$ . Комплекс с более высокой стабильностью был использован для маскирования, а также во многих комплексонометрических определениях.

Относительно низкая прочность комплекса шестивалентного урана была использована в большом числе колориметрических методов определения. В настоящее время добавление ЭДТА или ее производных является вполне обычным во всех вновь предложенных методах определения, как прямых, так и сочетающих экстракцию или разделение на ионообменных колонках с колориметрическим окончанием.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С ДИБЕНЗОИЛМЕТАНОМ

Химическое название дибензоилметана (ДБМ) — 1,3-дифенилпропандион-1,3 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ). Это кристаллический порошок, нерастворимый в воде, но весьма хорошо растворяющийся в спирте, эфире и хлороформе; он довольно хорошо рас-

творим также в растворах гидроокиси и карбоната натрия. Подобно всем другим дикетонам (ацетил- или бензоилацетону), он образует ряд комплексов, которые легко экстрагируются органическими растворителями. ДБМ дает очень устойчивую желтую окраску с уранил-ионом; по-видимому, в реакции участвует енольная форма соединения (XXIX).



XXIX

Гётте впервые привлек внимание к экстракции урана раствором ДБМ в этилацетате [11]. Он, однако, полагал, что реакция не имеет аналитического значения, потому что при этом экстрагируются практически все другие металлы. ДБМ был предложен для колориметрии одновременно Пршибилом и Елинеком [12] и Иоэ, Уиллом и Блэком [13]. Первый метод основан на экстракции урана из раствора, содержащего ЭДТА, которая маскирует практически все элементы; второй метод предусматривал предварительную экстракцию урана эфиром из раствора 1 н. по азотной кислоте, насыщенного нитратом аммония. Эта реакция — одна из наиболее чувствительных на уран. В присутствии ЭДТА она обладает значительной специфичностью и поэтому привлекла внимание многочисленных исследователей. Применение новых методов экстрагирования урана несколько упростило первоначальные методики, хотя и приходится использовать некоторые дорогие, труднодоступные органические растворители. Принцип метода и рабочие методики ниже охарактеризованы более подробно.

## 1. Определение урана по Пршибилу и Елинеку [12]

*Принцип метода.* Уран экстрагируют нейтральным раствором ДБМ в этилацетате в присутствии ЭДТА. Избыток ЭДТА количественно связывают нитратом кальция.

*Методика* К 20 мл слабокислого раствора, содержащего менее 0,5 мг урана и другие металлы, добавляют достаточное

количество ЭДТА (5%-ный раствор). Избыток ЭДТА связывают нитратом кальция (1%-ный раствор); каков бы ни был избыток последнего, он не мешает. Далее осторожно нейтрализуют до рН 7 разб. раствором аммиака по универсальной индикаторной бумаге. Эта операция легко выполнима, поскольку ЭДТА оказывает сильное буферное действие. Полученный раствор в делительной воронке экстрагируют тремя порциями 0,5%-ного раствора ДБМ по 5, 10 и 10 мл каждая; продолжительность одного экстрагирования 10 мин. Объединенные экстракты (в мерной колбе емкостью 25—30 мл) осветляют, добавляя несколько капель спирта, и разбавляют до метки.

Поглощение измеряют при 410 нм (или используют фильтр 425 В). Закон Ламберта—Бера выполним для 0,01—0,10 мг концентраций U в 25 мл экстрагирующего агента. Стандартная калибровочная кривая позволяет определять до 0,5 мг U в 25 мл раствора. Определению не мешают двухвалентные металлы, а также торий, алюминий, висмут и железо. Небольшие количества молибдена (до 5 мг) не мешают анализу, если экстракцию проводить из раствора объемом ~100 мл. Хром следует превращать в хромат-ион; ванадий можно восстановить сульфатом железа(II) перед добавлением ЭДТА, который количественно свяжет  $V^{VI}$  и избыток  $Fe^{II}$ .

*Замечание.* В оригинальной статье указан максимум поглощения при 360 нм. Такая величина была получена из-за отсутствия более точных инструментов. По данным других авторов, максимум поглощения лежит при 395—400 нм.

## 2. Определение урана по Шигемацу и Табуши [14]

*Принцип метода.* При действии раствора ДБМ в ацетоне на нейтральный раствор урана, содержащий ЭДТА и эквивалентное количество хлорида кальция, образуется желтый комплекс  $UO_2$  с ДБМ, который экстрагируется бутилацетатом.

*Методика.* К раствору пробы добавляют 2 мл 10%-ного раствора ЭДТА и эквивалентное количество  $CaCl_2$ . Устанавливают рН 6—7, прибавляют 0,5—1 мл 5%-ного раствора ДБМ в ацетоне, разбавляют до 40 мл, нагревают до 60—70 °С в течение 10—15 мин, охлаждают и переносят в делительную воронку. Полученный раствор экстрагируют 20 мл бутилацетата. Поглощение измеряют при 400 нм. Поглощение пропорционально концентрации урана при его содержании до  $10^{-3}\%$ . Авторы сообщают, что определению сильно мешают Си и Мп при содержании выше 2 мг и Fe, Ti и Cr при содержании этих элементов выше 1 мг.

### 3. Определение урана по Бланке [15]

*Принцип метода.* Поглощение измеряют при 415 нм непосредственно в растворе, содержащем ЭДТА, винную кислоту и пиридин. Все мешающие металлы осаждают карбонатом натрия. Если перед внесением карбоната добавить  $\text{FeCl}_3$ , можно, кроме того, количественно отделить фосфат- и арсенат-ионы. Бланке использовал этот метод для определения 0,05—25% U в урановых рудах. Сингер [16] отмечает, что эта методика трудоемка и требует больших затрат времени. Подробное описание методики читатель может найти в более позднем сообщении автора [17].

### 4. Определение урана с ДБМ после предварительной экстракции

Как уже указывалось ранее, ДБМ — очень чувствительный реагент на уран. Реакция с ДБМ в пять раз чувствительнее реакции с роданидом. По данным Иоэ [13], при оптической плотности 0,001 ( $l=1$  см) чувствительность составляет 0,013 мг/л. Хортон и Уайт [18] установили, что молярный коэффициент поглощения комплекса уранил-иона с ДБМ равен 18 000 и 13 000 при 405 и 416 нм соответственно. В конце пятидесятых — начале шестидесятых годов был предложен целый ряд новых, очень селективных экстрагирующих агентов для отделения урана, что позволило определять уран с ДБМ непосредственно в экстрактах. Ниже будут описаны лишь принципы методов, поскольку они не связаны с применением ЭДТА, но имеют большое значение в аналитической химии урана.

Мы уже говорили, что Иоэ [13] первым использовал ДБМ для определения урана после его экстракции эфиром из растворов с высоким содержанием нитратов (10 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 5 мл раствора). Методика, описанная в этой работе, довольно сложна и требует весьма больших затрат времени. Лонг и Джилл [19] предложили экстрагировать трибутилфосфатом. Этот же растворитель был предложен Умедзаки [20]. Лонг и Джилл использовали в качестве буфера *трис*-(оксиметил) метиламин, а в качестве реагента для проведения цветной реакции — спиртовой раствор ДБМ; поглощение измеряли при 405 нм. Для молярного коэффициента поглощения авторы привели значение 16 000. Умедзаки перед проведением колориметрирования добавлял к спиртовому раствору ДБМ пиридин. Лернер и Эберле [21] использовали для экстракции раствор трибутилфосфата в этилацетате, а Сингер [16] — раствор трибутилфосфата в *n*-гексане. Перед проведением цветной реакции он добавлял в спиртовой раствор

ДБМ гексаметилентетрамин. Франсуа [22] экстрагировал уран 10%-ным раствором трибутилфосфата в изооктане, а реагент растворял в пиридине. Адам и Мэкс [23] для экстрагирования урана из растворов, содержащих нитрат алюминия в качестве высаливающего агента, использовали чистый этилацетат. Мэкс и сотр. [24] отделяли уран от целого ряда элементов в виде тетрапропиламмонийуранилтринитратного комплекса, который они экстрагировали 4-метилпентанол-2 (метилизобутилкетон). И в этом случае в качестве высаливающего агента использовали нитрат алюминия. Дальнейшие сведения обо всех этих методах читатель найдет в цитированной литературе.

## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Кришен и Фрейзер [25] первыми применили ацетилацетон  $(AcAc)CH_3COCH_2COCH_3$  в сочетании с ЭДТА для экстракции урана. Экстракцию проводили при pH 7,5, что позволило работать в присутствии 500-кратного избытка Bi. В части экстракта уран определяли полярографически, используя в качестве несущего электролита 0,1 М ЭДТА + 2 М  $CH_3COONa$ . Кроме того, авторы указали, что максимум желтого комплекса  $UO_2(AcAc)_2$  лежит при 365 нм. Эти авторы не разработали колориметрического метода определения урана.

Табуши [26] рекомендует экстрагировать уран хлороформным раствором ацетилацетона. Он предложил также экстрагировать бутилацетатом комплекс, образуемый уранил-ионом [27, 28]; при pH 6,5—7,0 этот комплекс экстрагируется почти количественно. ЭДТА значительно понижает способность комплекса к экстракции, но избыток ее можно связать хлоридом кальция, который не мешает проведению экстракции. При 365 нм закон Ламберта—Бера выполним для концентрации вплоть до  $7 \cdot 10^{-3}\%$ . Желтая окраска устойчива не менее 24 ч.

*Методика* [27]. К раствору, содержащему 200—1500 мкг U, добавляют 2 мл 10%-ного раствора ЭДТА и эквивалентное количество раствора  $CaCl_2$ . Устанавливают pH около 7, добавляют 2 мл 5%-ного водного раствора ацетилацетона и разбавляют до 50 мл водой. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 100 мл и экстрагируют комплекс уранил-иона с ацетилацетоном 20 мл бутилацетата. Органическую фазу обезвоживают с помощью  $Na_2SO_4$ ; поглощение измеряют при 360 или 365 нм относительно холостой пробы с реагентами.

*Помехи.* Определению не мешают 10 мг Ag, Al, Bi, Cd, Co, Ni, Mg, Pb, V, W, Zn и щелочноземельных металлов. Ti и Sr образуют гидроокиси и поэтому затрудняют анализ. В более

высоких количествах Fe под действием ацетилацетона выпадает в осадок и, кроме того, окрашивает экстракт. Mn тоже мешает определению, а Cu может содержаться в количестве до 2 мг. Авторы полагают, что Fe надо предварительно экстрагировать ацетилацетоном при pH 4.

*Замечание.* Авторы сообщают, что выделенный комплекс урана с АсАс имеет состав  $\text{UO}_2 \cdot (\text{AcAc})_2 \cdot \text{AcAc}$ .

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С ДРУГИМИ $\beta$ -ДИКЕТОНАМИ

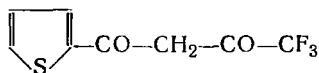
Пытаясь найти наиболее чувствительный реагент, Файнштейн [29] изучил другие  $\beta$ -дикетоны и их комплексы с ураном. В табл. 25 приведены данные об оптимальных pH, длинах волн и молярных коэффициентах погашения.

Таблица 25

Комплексы уранила с некоторыми  $\beta$ -дикетонами

Реагент	pH	Оптимальная длина волны, нм	Молярный коэф- фициент погашения
2-Теноилтрифторацетон	5,5	380	20 600
2-Теноилперфторбутирилметан	6,5	385	21 400
2-Фурилтрифторацетон	4,5	330	31 200
2-Фурилперфторбутирилметан	6,0	385	24 000

Среди перечисленных в табл. 25 соединений три имеют чувствительность, сравнимую с чувствительностью дибензоилметана (19 000), а 2-фурилтрифторацетон — более высокую чувствительность. Все соединения обладают одинаковой избирательностью, и их нельзя использовать без соответствующей маскировки мешающих элементов или без предварительного экстрагирования. К настоящему времени в аналитической химии урана нашел применение 2-теноилтрифторацетон (ТТА, XXX).



XXX

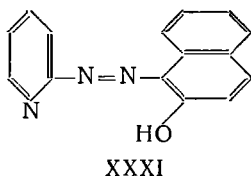
Хопкар и Де [30] экстрагировали 0,2—1,2 мг U при pH 10 в присутствии ЭДТА 0,15 М раствором ТТА в бензоле и измеряли поглощение при 430 нм относительно холостой пробы.



Ямане и Йошида [31] применили для колориметрического определения урана другой дикетон — *n*-карбоксидибензоилметан, а Шигемацу, Табуши и Матсуи [32] использовали бензоилтрифторацетон. Первое из названных соединений не очень устойчиво в кислых растворах, но в боратном буферном растворе с рН 7,3—7,5 оно может храниться в течение одной недели. Методика определения урана (с одновременным маскированием с помощью ЭДТА) аналогична описанным ранее. Заслуживает упоминания применение *n*-аминодибензоилметана [33], который дает комплекс с молярным коэффициентом погашения 30 000.

### г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ (ПАН)

ПАН (XXXI) был впервые предложен Ченгом и Бреем [34] в качестве комплексометрического индикатора на Cu, Zn и Cd.



С большинством катионов (включая уранил) ПАН образует окрашенные в интенсивно красный цвет комплексы, нерастворимые в воде, но прекрасно растворяющиеся в большинстве органических растворителей. Ченг [35] предложил использовать ПАН для колориметрического определения урана, потому что он обеспечивает хорошее извлечение и значительную чувствительность цветной реакции ( $\epsilon = 23\,000$ ). Результаты, полученные Ченгом, можно резюмировать следующим образом:

а) Оптимальным для образования комплекса является рН 10. Кривая «образование комплекса — рН» имеет ясно выраженный максимум как раз при рН 10, так что рН следует регулировать с точностью  $\pm 0,2$ . При рН ниже 5 и выше 12 комплекс не образуется совершенно. В оптимальных условиях окраска развивается в течение 10—15 мин.

б) Наилучшими экстрагирующими агентами являются растворы *o*- и *m*-дихлорбензола в бромбензоле. Комплекс нерастворим в спирте,  $\text{CCl}_4$ , эфире и хлороформе (см. также работу Шибата).

в) Комплекс имеет состав  $2\text{ПАН}:\text{UO}_2$ ; его максимум поглощения лежит при 560—570 нм.

г) Определению мешает большое число катионов; их надо маскировать с помощью ЭДТА (Zn, Fe, Th) или KCN

(Cu, Ni, Co, Hg). Авторы отмечают, что маскирование некоторых катионов, содержащихся в более высоких концентрациях, фактически сводится к очень точному регулированию pH (это зависит также от концентрации ЭДТА).

Неблагоприятное действие избытка ЭДТА было отмечено также другими авторами. Ченг [36] установил, что ДЦТА даже в избытке не влияет на экстракцию комплекса  $UO_2$ —ПАН. Он объяснял это тем, что комплекс U—ДЦТА менее устойчив, чем комплекс U—ПАН. ДЦТА можно использовать для маскирования тяжелых и щелочноземельных металлов. Ее использовали на практике для определения следов урана во фториде кальция (см. ниже). НТА как маскирующий агент непригодна.

д) Как показали количественные исследования автора, из анионов не мешают хлорид, бромид, иодид, сульфат, карбонат, тиосульфат, ацетат, сульфид и фторид. Фосфат осаждает уран даже в присутствии ЭДТА.  $H_2O_2$  тоже подавляет реакцию ПАН с уранил-ионом. Иод дает с реагентом осадок темного цвета, а дихлорбензольный экстракт окрашивает в желтый цвет.

Шибата [37, 38] обнаружил, что хлороформ экстрагирует комплекс  $UO_2$ —ПАН из аммиачной среды лишь частично, а в присутствии хлорида или сульфата натрия — количественно. Оптимальный диапазон pH 9,5—10. Все другие наблюдения Шибата (о влиянии ЭДТА на экстракцию урана, мешающих соединениях и т. д.) согласуются с результатами, полученными Ченгом [35].

Джилл и сотр. [39] сначала экстрагировали уран раствором трибутилфосфата в хлороформе в присутствии ЭДТА и фторида калия. Окраска развивалась непосредственно в экстракте после добавления пиридина и раствора ПАН в метаноле. Для сравнения приведены все три методики.

## 1. Определение урана по Ченгу [35]

**Методика.** Аликвотную часть слабокислого или нейтрального раствора, содержащего 2—100 мкг U, смешивают с 1 мл буферного раствора ( $NH_4OH$ — $NH_4Cl$ , pH 10), разбавляют приблизительно до 20 мл, добавляют 1 мл 1%-ного раствора KCN и, если необходимо, гидроокисью аммония устанавливают pH 10. Добавляют 2 мл 0,1%-ного раствора ПАН в метаноле и выдерживают 10—15 мин. Приливают ровно 10 мл о-дихлорбензола и энергично встряхивают 30—60 с. Дихлорбензольный экстракт центрифугируют и измеряют поглощение при 570 нм относительно холостой пробы с реагентами.

## 2. Определение урана по Шибата [37]

*Методика.* Аликвотную часть слабокислого или нейтрального раствора, содержащего 2—100 мкг U, смешивают с 5 мл аммиачного буферного раствора (рН 9,5—10), 2 мл 0,1 М ЭДТА и 2 г NaCl и разбавляют приблизительно до 20 мл. Приливают 2 мл 0,1%-ного раствора ПАН в метаноле и дают постоять 5 мин. Добавляют ровно 10 мл хлороформа и энергично встряхивают 1—2 мин. Затем экстракт центрифугируют и измеряют поглощение при 560 нм относительно холостой пробы с реагентами.

## 3. Определение урана по Джиллу [39]

*Методика.* 10 мл раствора, содержащего не более 400 мкг U, переносят в делительную воронку емкостью 150 мл, добавляют 0,2 г фторида калия, 0,2 г ЭДТА и затем перемешивают вращательными движениями до растворения. Добавляют две капли метилового оранжевого и нейтрализуют аммиаком (1:1) или азотной кислотой (1:1) до перехода окраски индикатора или до появления исчезающего осадка (в присутствии Fe или Al). Добавляют 20 мл высаливающего раствора нитрата алюминия и 10 мл трибутилфосфата и встряхивают 2 мин. Чтобы полностью удалить воду из органического экстракта, его фильтруют через поглощающий фильтр из ваты в мерную колбу емкостью 25 мл. Экстракции повторяют с 5 мл трибутилфосфата, после чего промывают водную фазу 3 мл хлороформа. В объединенные профильтрованные экстракты приливают 5 мл 0,05%-ного раствора ПАН и 0,5 мл пиридина и разбавляют до метки хлороформом. Содержимое колбы тщательно перемешивают и через 15 мин измеряют поглощение при 560 нм, используя в качестве раствора сравнения нулевой стандарт.

*Реагенты.* Раствор нитрата алюминия. В 920 мл воды растворяют 1800 г  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Если 20 мл этого раствора разбавить 10 мл дистиллированной воды, кажущийся рН будет 0,0—0,3. При отклонении рН от указанной величины его следует отрегулировать с помощью конц.  $HNO_3$  или конц. раствора аммиака.

Трибутилфосфат, 0,9%-ный раствор. 10 мл три-*n*-бутилфосфата разбавляют 100 мл хлороформа (ч.).

Раствор ПАН, 0,05%-ный. В безводном метаноле растворяют 0,100 г ПАН, фильтруют через стеклянную вату и разбавляют до 200 мл. Этот раствор устойчив в течение нескольких недель при хранении в посуде из дымчатого стекла. Для каждой новой партии реагента необходимо заново строить калибровочный график.

Последняя из приведенных трех методик применялась для анализа сплавов и руд (см. разд. «Практическое применение», стр. 395—396).

#### 4. Определение урана по Хейесу и Райту [40]

Хейес и Райт указали, что ПАН и его комплекс с уранилином нерастворимы в водных растворах в условиях, при которых проводится определение по приведенным выше методикам. Реакция фактически происходит в гетерогенной среде (между нерастворимым комплексом  $\text{UO}_2^{2+}$  и твердым реагентом, концентрация которого в растворе мала). Поэтому реакция очень чувствительна к изменениям pH. Авторы показали, что проведение реакции в водно-органической среде, т. е. в «гомогенных условиях», позволит получать комплекс ПАН—U в широком диапазоне pH; этот комплекс практически нерастворим, хотя он растворяется в водном ацетоне (1:1) при концентрации урана не выше  $4 \cdot 10^{-6}$  М. Хейес и Райт рекомендуют отделять комплекс фильтрованием и после промывания растворять его в HCl. После этого измеряют интенсивность желтой окраски несвязанного ПАН при 440 нм. Молярный коэффициент погашения возрастает почти на 50% (до 33 000) благодаря образованию комплекса состава  $\text{UO}_2(\text{ПАН})_2$ . Молярные коэффициенты погашения, приведенные Ченгом и Шибата, равны соответственно 23 000 и 21 000. Фильтрование небольших количеств осадка не представляет никакого труда, равно как и промывание водным раствором ацетона (1:1). Выделенный комплекс нельзя растворять в органических растворителях из-за прилипания осадка к фильтру, но легко растворить в HCl. На окрашивание раствора несвязанным ПАН концентрация HCl не влияет: окраска постоянна при 5—40%-ной концентрации HCl. Чтобы осадок быстро растворился на асбестовом фильтре, достаточно брать 20%-ную HCl.

Наблюдения этих исследователей относительно мешающего действия других элементов в общем совпадают с наблюдениями цитированных выше авторов. Магний и молибден не мешают определению. Двух- и трехвалентные никель и железо образуют с ПАН нерастворимые комплексы. Cu, Pb, Cr, Zr, Th, Mn, V образуют комплексы, которые растворяются в буферной водно-ацетоновой среде. ЭДТА в допустимых для определения 40 мкг U количествах не устраняет мешающего действия Mn, V, Cu, Cr и Zr. Для маскирования этих металлов лучше использовать смесь ЭДТА с винной кислотой. Мешающие элементы отделяют методом распределительной хроматографии с обращением фаз (Kе1-F + трибутилфосфат). Подробности указанной методики можно найти в цитированной работе.

## д) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ (ПАР)

Реакция уранил-иона с ПАР (см. формулу XXII) была в общих чертах описана Бусевым и Ивановым [41]. При оптимальном pH (7—8) образуется комплекс состава 1 : 1 с максимумом поглощения при 510 нм. Поллард, Хансон и Джери [42] также считают ПАР подходящим для определения урана реагентом.

Флоренс и Фаррар [43] изучали реакцию между ПАР и уранил-ионом. Молярный коэффициент погашения комплекса U—ПАР в триэтаноламинном буфере при pH 8 равен 38 700 (длина волны 530 нм), что соответствует 0,0062 мкг U на 1 см<sup>2</sup> по шкале Сенделла. Представляет интерес, как влияют различные комплексы на поглощение. Для растворов (50 мл), содержащих 105 мкг U и 2 мл 5%-ного раствора комплексона, при pH 8 наблюдалось снижение поглощения на следующие величины (в %): ДЦТА на 0,5, ЭДТА на 43, НТА на 47, ДЭГТА на 57, ДТПА на 49. ДЦТА — наиболее подходящий агент для маскирования мешающих элементов как по данным Ченга [36], так и по наблюдениям автора книги. Этот реагент, несомненно, следует применять и во всех других колориметрических методах определения урана. Авторы улучшили избирательность реакции, используя дополнительные маскирующие агенты, например фторид и сульфосалициловую кислоту. В присутствии этих агентов поглощение постепенно уменьшалось (на 3% за 20 ч при 25°), однако без них поглощение за первые 4 ч падало на 3% и за последующие 20 ч еще на 7%. Авторы объяснили это окислением реагента, который разлагается даже следами Fe<sup>III</sup>. Следовательно, ДЦТА и другие соединения дают значительный стабилизирующий эффект.

Авторы разработали метод прямого колориметрического определения урана с одновременным маскированием, а также метод с предварительным отделением урана на ионообменной колонке. Ниже описаны оба метода.

### 1. Прямое колориметрическое определение

*Реагенты.* Комплексообразующий раствор. В 500 мл воды взбалтывают 50 г ДЦТА, 5 г NaF и 130 г сульфосалициловой кислоты. Нейтрализуют NaOH до pH 8 и разбавляют до 1 л.

1 М триэтаноламинный буферный раствор. В 800 мл воды растворяют 149 г триэтанолamina (ч.), нейтрализуют HCl до pH 8 и доливают до 1 л.

*Индикатор ПАР.* Авторы рекомендуют очищать его двукратной кристаллизацией из 50%-ного этанола с последующей сушкой над силикагелем. Титрование раствором TiCl<sub>3</sub> и элемен-

тарный анализ дают одну и ту же чистоту получающегося препарата —  $100 \pm 0,2\%$ . Для колориметрирования используют 0,2%-ный водный раствор.

**Методика.** В мерную колбу емкостью 50 мл переносят с помощью пипетки аликвотную часть нейтрального или слабокислого раствора, содержащего менее 300 мкг U. Добавляют 5,0 мл комплексообразующего агента, 5,0 мл триэтаноламинного буферного раствора и 2,00 мл 0,2%-ного водного раствора ПАР. Смешивают и разбавляют до метки. Поглощение измеряют в кювете с  $l=1$  см при 530 нм относительно холостой пробы с реагентами.

**Замечание.** Если присутствуют заметные количества железа (больше 200 мкг), поглощение следует измерять в течение 10—15 мин. Такого же рода помехи создают  $V^{V}$ , Zr и  $Cr^{III}$ . Цирконий лучше всего маскировать мезовинной кислотой. Ванадий можно восстановить аскорбиновой кислотой.

## 2. Определение урана после ионообменного отделения

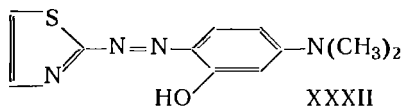
**Реагенты.** Ионообменная смола дауэкс А-1, 50—100 меш (фирма «Доу кемикл интернейшнл», США).

**Методика.** Через 2 мл ионообменной смолы пропускают сначала 20 мл 1 М NaCl, а затем 20 мл воды. К аликвотной части пробы добавляют 2 мл 5%-ного раствора ДЦТА и с помощью HCl устанавливают pH 3. Раствор пробы пропускают через колонку со смолой (1 мл/мин) и промывают колонку 20 мл воды (pH 3). Уран элюируют 20 мл 5 М HCl, к элюату добавляют 1 мл 72%-ной  $HClO_4$  и упаривают досуха под инфракрасной лампой. Заканчивают анализ, как описано выше.

**Замечание.** Для количественного удерживания урана на смоле и вымывания большинства элементов необходимо присутствие ДЦТА и pH 3. Пятивалентный ванадий также удерживается в колонке, что приводит к завышению результатов.

## е) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИАЗОЛА

В последние годы синтезирован ряд тиазольных аналогов ПАР и ПАН. Они дают гораздо более чувствительные реакции с катионами, чем упомянутые ранее реагенты. Особого внимания заслуживает 5-диметиламино-2-(2-тиазолилазо)фенол (ДАМ, XXXII).



Это соединение впервые описал Енсен [44], получивший его реакцией диазосочетания 2-аминотиазола с *м*-диметиламинофенолом. Сёренсен [45] рекомендовал ДАМ, обладающий большим молярным коэффициентом поглощения (40 000), для колориметрического определения урана. Он экстрагировал уран метилизобутилкетон из растворов, содержащих  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  в качестве высаливающего агента. Цветную реакцию проводили непосредственно в органической фазе при pH 7 раствором реагента в пиридине. Поглощение измеряли при 575 нм.

Касиура и Минчевский [46] экстрагировали уран из 7 М  $\text{HNO}_3$  20%-ным раствором трибутилфосфата (ТБФ) в хлороформе и проводили цветную реакцию, встряхивая органическую фазу с водным раствором ДАМ при pH 7. Некоторые мешающие элементы они маскировали с помощью ЭДТА. Касиура и Минчевский сообщают, что образуется комплекс состава 1:1 и что калибровочный график можно построить для 0—6 мкг концентраций урана в 1 мл. Эти исследователи считают, что метилизобутилкетон, рекомендованный Сёренсеном, является менее подходящим растворителем, поскольку для его экстракции требуется большой промежуток времени, в течение которого оптическая плотность снижается. На экстракцию урана трибутилфосфатом время встряхивания не влияет.

На определение не влияют такие анионы, как  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ . Мешают анионы, образующие с ураном комплексы, например тартрат, оксалат, фторид, карбонат, фосфат, а также ацетат, ЭДТА и перекись водорода.

Избыток ЭДТА, использованного для маскирования других элементов, можно, как обычно, количественно связать нитратом или хлоридом кальция [12]

**Методика.** В делительную воронку вносят пипеткой аликвотную часть, содержащую 10—100 мкг урана, разбавляют до 10 мл водой и затем добавляют 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$ . Уран экстрагируют 3 раза 20%-ным раствором ТБФ в хлороформе порциями по 5 мл. Экстракт промывают каждый раз 7 М  $\text{HNO}_3$ . После этого объединенные экстракты встряхивают с ~5 мл воды и 2 мл 0,3 М ЭДТА. Аммиаком устанавливают pH около 5, добавляют 2 мл 0,001 М ДАМ, 5 мл пиридинового буферного раствора и 2 мл 0,4 М  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Затем встряхивают 30 с и дают отстояться. Органическую фазу сливают в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают ее до метки хлороформом. Поглощение измеряют при 575 нм.

**Реагенты.** Буферный раствор с pH ~7. Смешивают 10,5 мл конц.  $\text{HCl}$  с 80 мл пиридина и разбавляют водой до 250 мл. 0,001 М ДАМ. В 10 мл 1 н.  $\text{NaOH}$  растворяют 248,3 мг реагента и разбавляют до 1 л водой.

*Замечание.* Авторы использовали этот метод для определения от 0,001 до 0,409% урана в рудах. Результаты хорошо согласовались с результатами, полученными дибензоилметановым, роданидным или флуорометрическим и радиометрическим методами.

## ж) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ

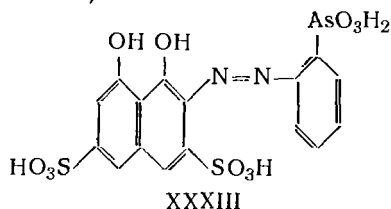
Соммер, Шепель и Куржилова [47] предложили применять хромотроповую кислоту в сочетании с 6,7-диоксинафталин-2-сульфокислотой для колориметрического определения уранил-иона. Оптимальным для реакции является рН около 8 (1 М триэтанолламин) при концентрации реагента 0,06 М. Поглощение измеряют при 450 нм. Окисление реагента предотвращают, добавляя сернокислый гидразин. Мешающее действие некоторых металлов можно ограничить уже известным способом — добавлением ДЦТА.

В статье не приведено никаких других подробностей. В целом она носит теоретический характер.

## з) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С АРСЕНАЗО I

Интересной группой соединений, дающих чувствительные реакции с определенными катионами, являются красители из ряда азо- и диазопроизводных хромотроповой кислоты, содержащих одну или две арсоновые группы в *орто*-положении к азогруппе. Эти соединения изучали в основном Кузнецов и его ученики. Саввин [48] опубликовал о них подробный обзор, а также рассмотрел некоторые теоретические вопросы строения их комплексов. Ни одно из производных этого ряда не является специфичным в отношении шести- или четырехвалентного урана. В кислой среде наряду с ураном реагируют Th, Zr, Hf, Nb, Ta и Ti, также образуя окрашенные продукты. Применение маскирующих агентов (ЭДТА, ДЦТА, фторидов и других) делает указанные реакции более селективными.

Простейшим из рассматриваемых веществ является арсеназо I, или 3-(2-арсонилфенилазо)-4,5-диокси-нафталин-2,7-дисульфокислота (XXXIII):





Арсеназо I ранее применялся для качественного определения некоторых элементов [49, 50], например в чувствительном методе обнаружения бериллия [51], и для колориметрического определения циркония [52] и алюминия [53].

Фриц и Джонсон-Ричард [54] предложили использовать этот реагент для колориметрического определения шестивалентного урана. По данным этих авторов, при оптимальном pH 7—8 образуется исключительно комплекс состава 1:1 с максимумом поглощения при 595 нм. Комплекс образуется мгновенно. Он вполне устойчив. Молярный коэффициент погашения при pH 7,5 равен 22 900. Определению не препятствуют хлорид, перхлорат, нитрат или ацетат. Фторид, оксалат и сульфат могут присутствовать в концентрациях до 0,01 М. Сульфат в 0,2 М концентрации приводит к занижению результатов на 2,4%. Фосфат сильно мешает определению.

Все обычные катионы следует маскировать. Большинство из них прекрасно маскируются ЭДТА, которая не мешает, если ее избыток не превышает 5 мкмоль в 50 мл. Молибден и вольфрам легко маскируются винной кислотой. Титан тоже маскируется этой кислотой, но результаты будут все же слегка завышенными. Алюминий можно маскировать ЭДТА, а также сульфосалициловой кислотой. Тиоглицерин — хороший маскирующий агент для As, Bi и Cu. Значительный избыток этих маскирующих агентов не влияет на результаты для урана. Авторы сообщают, что этим способом уран можно определять в растворе с молярным отношением мешающего металла к урану не выше 35:1. В указанных условиях единственным мешающим элементом будет торий, который нельзя замаскировать ни одним из перечисленных выше агентов. Поэтому авторы прибегают к экстракции урана в виде диэтилдитиокарбамата (см. стр. 285) хлороформом. Как известно, многие элементы маскируются в присутствии ЭДТА, так что одновременно с ураном будут экстрагироваться только Bi, Hg, Cu, Ag и Co.

Метод, разработанный Холкомбом и Йоз [55], основан на том же принципе, но отличается тем, что уран экстрагируют непосредственно из кислой среды эфиром [13]. Однако в данном случае требуется четырехкратная экстракция и упаривание, а также осаждение следов Fe и следов других элементов карбонатом натрия с последующим отфильтровыванием гидроокисей. Ниже приведены два метода Фрица и для сравнения метод Холкомба.

## 1. Определение урана по Фрицу [54]

*Реагенты.* Арсеназо. Реагент очищают, медленно прикапывая его насыщенный водный раствор в равный объем конц соляной

кислоты. Оранжевый осадок отфильтровывают, промывают ацетонитрилом и сушат при  $110^{\circ}\text{C}$  в течение 1—2 ч. Из очищенного продукта готовят 0,001 М раствор.

Диэтилдитиокарбамат натрия (НаДДК), 2%-ный водный раствор. Каждые два дня следует готовить свежий раствор (см. разд. 2).

Раствор ЭДТА, 0,01 М.

Раствор карбоната натрия, 0,02%-ный.

Триэтаноламинный буферный раствор. Смешивают равные объемы 1 М триэтаноламина и 0,5 н.  $\text{HNO}_3$ .

Нитрат уранила. Из очищенного  $\text{U}_3\text{O}_8$  готовят 0,00005 М раствор.

*Методика.* В аликвотной части, содержащей 5—500 мкг U, устанавливают рН приблизительно 2 или 3 с помощью гидроокиси натрия или аммиака, добавляют столько 0,01 М ЭДТА, чтобы связать в комплексы посторонние катионы, реагирующие с ней. Избыток ЭДТА не должен превышать 0,5 мл раствора. Если содержание посторонних катионов пренебрежимо мало, приливают 0,5 мл 0,01 М раствора ЭДТА. Добавляют 2 мл 0,001 М раствора арсената, затем 5 мл триэтаноламинного буферного раствора и разбавляют приблизительно до 40 мл. Устанавливают рН 7,5 с помощью разбавленной  $\text{HNO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ , переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и доливают до метки. Измерения проводят относительно холостой пробы с реагентами или относительно воды при 595 нм в кювете с  $l=1$  см.

Если в пробе находится алюминий, то после добавления ЭДТА имеет смысл нагревать раствор, а если присутствуют  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$  или  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , то, прежде чем работать по методике, надо добавить 1 мл 0,1 М винной кислоты. Эти металлы не связываются в комплекс под действием ЭДТА в условиях проведения анализа.

## 2. Экстракция урана по Фрицу [54]

К пробе, содержащей не более 0,08 ммоль посторонних катионов, добавляют 2 мл 0,05 М ЭДТА и приблизительно 1 мл пиридина. Разбавляют приблизительно до 20 мл, приливают 3 мл 2%-ного раствора НаДДК и устанавливают рН 7—8. Без промедления переносят в делительную воронку и экстрагируют 25 мл хлороформа. Для улучшения разделения слоев можно добавить несколько миллилитров насыщенного раствора нитрата натрия. Хлороформный слой переносят в другую делительную воронку, содержащую 50 мл 0,02%-ного раствора карбоната натрия. К водному слою добавляют еще 1 мл раствора НаДДК и вновь экстрагируют 15 мл хлороформа. Полученный при этом хлороформный экстракт спускают в раствор карбоната натрия и объединенные хлороформные экстракты встряхивают 30 с, чтобы

экстрагировать уран. Хлороформный слой, полученный при этой повторной экстракции, спускают в другую делительную воронку и снова экстрагируют второй порцией (25 мл) карбоната натрия. К объединенным карбонатным растворам добавляют 1 мл конц. хлорной кислоты, чтобы разложить карбонаты, затем приливают 5 мл триэтаноламинного буферного раствора, 5 мл 0,001 М раствора арсеназо и устанавливают pH 7,5. Разбавляют точно до 200 мл и измеряют поглощение при 595 нм.

### 3. Экстракция урана по Холкомбу [55]

К приблизительно 5 мл раствора, содержащего 2,5—9 мг урана в виде нитрата и 1 М по  $\text{HNO}_3$ , помещенного в делительную воронку емкостью 60 мл, добавляют около 10 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  на каждые 5 мл раствора (10 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  увеличат объем раствора с 5 до 10 мл). Приливают равный или несколько больший объем этилового эфира и встряхивают 1 мин. Затем дают отстояться в течение 1 мин. Водный слой сливают в маленький стаканчик, эфирный слой перемешивают вращательными движениями и дают постоять 1 мин. После этого остатки водного слоя сливают в стаканчик.

Эфирный слой переносят в стакан емкостью 250 мл, содержащий 15 мл воды. При таком объеме стакана создается большая поверхность для испарения эфира. Водный слой вновь переливают в делительную воронку, обмывают стакан 0,3 мл конц. азотной кислоты на каждые 10 мл раствора урана. Кислоту, использованную для обмывания, сливают в делительную воронку. Затем стакан обмывают эфиром, который предстоит использовать для повторной экстракции урана. Экстракцию повторяют, как описано, 4 раза. Затем эфирный слой, находящийся над водным, осторожно упаривают на водяной бане. Водный слой нейтрализуют  $\text{NaOH}$ , осадок, если он образуется, растворяют в азотной кислоте, затем добавляют столько  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , чтобы ее концентрация была 1—5%. Раствор кипятят около 15 мин, чтобы гидроокись железа(II) количественно скоагулировала. Осадок отфильтровывают, промывают 3 маленькими порциями воды, охлаждают фильтрат и промывные воды в колбе емкостью 100 мл и разбавляют до метки.

Аликвотную часть полученного раствора можно затем использовать для определения урана (после разложения карбонатов) по описанному выше методу или по методу, который использовал Холкомб и который не будет здесь описан за недостатком места.

Практически такой же метод разработали Шибата и Матсумае [56]. Они тоже использовали ЭДТА для повышения селективности арсеназо. Авторы сообщают, что наиболее интенсивная

окраска получается при рН 5—7. Поглощение измеряют при 600 нм.

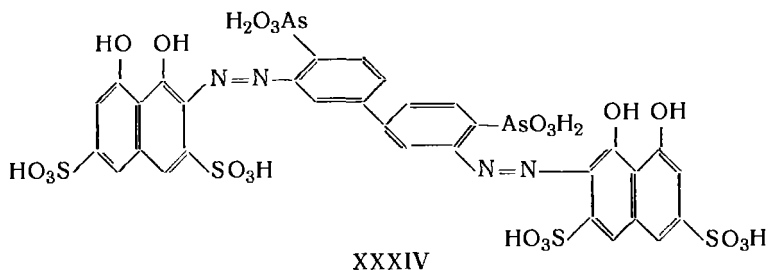
В противоположность прежним наблюдениям в работе [54] утверждается, что присутствие тория не влияет на определение урана. Реакцию уранил-иона с арсеназо для колориметрического анализа использовали также Матсуяма, Хара и Койяма [57]. Эти исследователи определяли уран колориметрически в аналогичных условиях после его отделения на ионообменниках. Хьюс и Хениксман [59] модифицировали первоначальную методику; они обнаружили, что ее можно использовать и в случае более высоких концентраций молибдена. Маскирующим агентом опять-таки была ЭДТА. Применение NaCN в качестве дополнительного маскирующего агента позволяет устранить мешающее действие Cd, Co, Cu, Au, Hg, Ni, Ru и Zn в значительно более высоких концентрациях. Коэффициент вариации единичных определений равен 0,4 %.

Четырехвалентный уран дает с арсеназо синевато-фиолетовую окраску. Это объясняется образованием довольно устойчивого комплекса, содержащего две молекулы реагента на один атом урана. Форман [58] сообщает, что этот комплекс можно стабилизировать добавлением ацетона. Максимум поглощения лежит при 535 нм, а наиболее интенсивная окраска развивается в 0,2 н. растворах HCl. Однако эта реакция весьма далека от специфичности. Авторы отделяли мешающие Fe, Bi и Cu, экстрагируя их в виде купферонатов. После этого хлороформом экстрагировали из водных растворов уран в виде комплекса с ДДК в присутствии ЭДТА и CaCl<sub>2</sub>. Уран еще раз экстрагировали карбонатом аммония и восстанавливали металлическим свинцом в кислой среде. После добавления ацетона и подходящего количества арсеназо измеряли поглощение. Кузнецов и Никольская [60] отделяли уран в присутствии ЭДТА, осаждая его аммиаком вместе с роданидом и кристаллическим фиолетовым. Осадок отфильтровывали, восстанавливали уран иодидом и после этого проводили реакцию с арсеназо при рН 1,5—1,8. Поглощение измеряли при 555 нм. Авторы рекомендовали этот метод для определения не менее 0,003 % урана в рудах. Подробное описание обоих методов читатель найдет в цитированных работах.

## и) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С АРСЕНАЗО II

Арсеназо II, или 3,3'-бис-(1,8-диокси-3,6-дисульфо-2-нафтил-азо)-4,4'-диарсонодифенил (XXXIV), представляет собой еще один реагент, изученный советскими химиками.

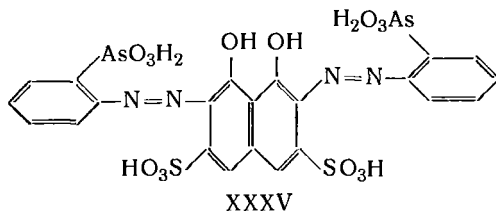
Кузнецов и Саввин [61] также предложили применять это соединение для определения урана колориметрическим методом.



Оно реагирует в кислой среде только с ураном, цирконием, гафнием, торием, титаном, железом и ураном (IV) и в слабокислой среде с Al, In, Ga, Sn, Be и U<sup>VI</sup>. Комплексы с арсеназо II намного устойчивее, чем соответствующие комплексы с арсеназо I. Поэтому фосфат, сульфат и фторид мешают в меньшей степени. По данным этих авторов, уран можно экстрагировать в присутствии 5—6 мг Р в 1 мл раствора. Авторы не приводят никаких дальнейших подробностей. Вероятно, использование ЭДТА и особенно ДЦТА сделали бы эту реакцию более селективной.

### к) ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА С АРСЕНАЗО III

Арсеназо III, или 1,8-диокси-3,6-дисульфо-2,7-дизонафталин-бис-(бензол-2-арсоновая) кислота (XXXV), которую можно назвать короче 2,7-бис-(2-арсонилфенилазо)хромотроповой кислотой, также представляет собой важный аналитический реагент.



Арсеназо III — темно-красный порошок, который хорошо растворяется в воде, давая очень устойчивую розовую окраску. В кислой среде от pH 4 до pH, создаваемой 10 M HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, он дает цветные реакции с более чем 20 элементами; окраска переходит из фиолетовой или голубой в зеленую. Комплексы арсеназо III по меньшей мере в 100—1000 раз устойчивее комплексов с арсеназо I. Это позволяет определять элементы при очень высоких разбавлениях, в очень кислых растворах, а также в присутствии анионов, образующих комплексы, например фосфата, сульфата, фторида, ЭДТА и т. п. С этим реагентом уран реагирует в четырех- и шестивалентном состоянии.

Кузнецов и Саввин [62] описали колориметрическое определение  $U^{VI}$ . Комплекс арсеназо III с уранилом образуется в присутствии дифенилгуанидина и ЭДТА. Его экстрагируют бутанолом при pH 3 и, кроме того, из 0,1—0,2 н. растворов HCl. Молярный коэффициент погашения при 660 нм приблизительно равен 100 000.

В принципе определение проводят следующим образом. К раствору, содержащему 1—50 мкг  $UO_2^{2+}$ , добавляют 2,5 мл 5%-ного ЭДТА, 1 мл 0,5%-ного водного раствора реагента и 0,5 мл раствора хлоргидрата дифенилгуанидина, который готовят, растворяя 1—5 г вещества в 80 мл 6 н. HCl и разбавляя затем до 1 л. Экстрагируют 5 мл бутанола, разделяют фазы и колориметрируют органическую фазу при 660 нм. Двухвалентные металлы,  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , а также  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$  не мешают. (Относительно строения комплексов см. работу Саввина [48].)

Палей, Немодрук и Давыдов [63] сначала экстрагировали уран 20%-ным раствором трибутилфосфата в  $CCl_4$  в присутствии ЭДТА. Эти авторы сообщают, что при определении 0,002 мкг U в 1 мл ошибка составляет 5%. Такая высокая чувствительность метода, указанная этими исследователями, заслуживает его более подробного изучения.

**Методика.** 1—5 мл анализируемого раствора, содержащего 5—50 мкг U, разбавляют до 25 мл 60%-ным раствором  $NH_4NO_3$ , содержащим 0,25% ЭДТА, и устанавливают pH 2,5—3 водным аммиаком (1:1) или азотной кислотой (1:4), используя универсальную индикаторную бумагу или 2—3 капли 0,5%-ного метанилового желтого. Приливают 15 мл 20%-ного раствора трибутилфосфата в  $CCl_4$  и встряхивают 2 мин. Через 3 мин фазы разделяют и повторяют экстракцию 10 мл трибутилфосфата. Экстракт фильтруют через сухую бумагу, добавляют 15 мл 0,006%-ного раствора арсеназо III при pH 3, встряхивают 1 мин и измеряют поглощение водного слоя при 655 нм в кюветах с  $l=2$  см (можно использовать красный светофильтр) относительно холостой пробы с реагентами. Калибровочную кривую строят по результатам анализа в аналогичных условиях проб, которые содержат от 0,1 до 45 мкг U в 1 мл.

**Замечание.** Определению не мешает 10-кратный (по весу) избыток редкоземельных элементов, а также (в скобках указана кратность допустимого избытка) Zr (100), V (150), W, Mo, Fe (200), Th (300), Al, Ca (5000), Be, Mn (1000), Cu, Ni, Co, Zn (8000),  $F^-$  (400), Cr,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  (10 000), Na и ацетат (20 000).

Экстракцию приходится проводить по-другому, если концентрация фторидов превышает указанный предел. Вместо  $NH_4NO_3 + ЭДТА$  добавляют 40%-ный раствор  $Al(NO_3)_3$ , а потом промы-

вают экстракт 20 мл 50%-ного раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , насыщенного ЭДТА и имеющего pH 3.

Описанный выше метод пригоден также для определения  $\text{U}^{\text{VI}}$  в присутствии 150-кратного избытка  $\text{U}^{\text{IV}}$ .  $\text{U}^{\text{IV}}$  сначала связывают с помощью ЭДТА, а чтобы он не окислился, добавляют аскорбиновую кислоту [64]. Советские исследователи применяли реакцию уранил-иона с арсеназо III для автоматизированного экстракционно-колориметрического определения урана [65].

Не следует забывать о реакции арсеназо III с четырехвалентным ураном, которая намного селективнее в отсутствие ЭДТА, потому что окрашенный в интенсивно-зеленый цвет комплекс образуется в сильноокислом растворе 3—9 н. по HCl. Лукьянов, Саввин и Никольская [66] восстанавливали уран металлическим цинком в 4 н. HCl. Молярный коэффициент погашения равен 100 000. Зингер и Матуха [67] привели величину 120 000. Определению мешает цирконий, но его можно замаскировать щавелевой кислотой. Сильно мешает также торий. Титан в отношении 1 : 9 слегка занижает результаты. Метод применяли для определения урана в рудах [67] после его восстановления в висмутовом редуторе.

## л) ДРУГИЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА

Число реакций, предложенных для колориметрического определения урана, возрастает день ото дня. В отношении специфичности не приходится ожидать больших неожиданностей. Я упомяну лишь некоторые реакции, в которых в качестве маскирующего агента применяется ЭДТА. Большинство из этих методов позволяет определять уран в присутствии небольших, иногда следовых количеств других элементов. В некоторых случаях необходимо сначала экстрагировать либо уран, либо мешающие элементы. Большинство из этих методов еще не нашло практического применения.

Реакция уранил-иона с 8-оксихинолином в присутствии ЭДТА для количественного отделения урана была впервые использована Пршибилом и Седларжем [68], Шельтон [69] применял ее для анализа сплавов урана с висмутом, а Кирби и Кроули [70] — для экстрактивной колориметрии урана в этих сплавах. Жидкие сплавы урана с висмутом имеют большое значение для урановых реакторов, и поэтому их анализу было уделено большое внимание. Гвин [71] экстрагировал уран непосредственно *трис*(2-этилгексил)фосфиноксидом (ТЭГФО), одновременно маскируя  $\text{V}^{\text{I}}$  с помощью ДЦТА. Радиоактивность полученного экстракта измеряют счетчиком  $\alpha$ -частиц, используя для

калибрования растворы  $^{233}\text{U}$  с известной концентрацией. Действительно, колориметрическое определение урана с 8-оксихинолином проводили Мотоджима и сотр. [72]. Алимарин и Золотов [73] рекомендовали экстракцию  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом главным образом после отделения ванадия и железа. Умланд и Меккеншток [74] использовали для колориметрического определения урана глиоксаль-бис-(2-оксанил). Эти авторы сообщают, что определению не мешает даже 150-кратный избыток ЭДТА. Воглиотто [75] экстрагировал уран в виде роданидного комплекса трибутилфосфатом в присутствии ЭДТА и определял его в виде перураната с перекисью водорода. Из других колориметрических реагентов мы хотели бы упомянуть оксим никотинамида [76], диэтанолдитиокарбаминовую кислоту [77], кверцетинсульфокислоту [78], родамин В [79], а также целый ряд азокрасителей, которые были исследованы Коркишем и Янауэром [80—82].

### *Практическое применение*

Колориметрические методы определения урана имеют большое значение для анализа руд, некоторых сплавов, продуктов расщепления атомного ядра и т. д. Были разработаны методики для определения ультрамалых количеств урана в морской воде, некоторых минералах, промышленных отходах и т. п. Лишь некоторые из описанных методов нашли практическое применение: для иллюстрации ниже приведены некоторые из этих методов.

#### *Определение урана во фториде кальция*

Фторид кальция с присадкой  $\text{U}^{\text{III}}$  является прекрасным лазером. Ченг [36] разработал очень простой метод анализа, основанный на реакции уранил-иона с ПАН (см. стр. 380).

**Методика.** К 0,2 г тонкоизмельченного фторида кальция, помещенного в стакан емкостью 100 мл, добавляют 2 мл 60%-ной хлорной кислоты и упаривают на плитке с закрытой спиралью до объема около 1 мл. По охлаждении переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают ее до метки. В маленький стакан переносят пипеткой подходящую аликвотную порцию, которая должна содержать не более 100 мкг U. После этого добавляют небольшой избыток ДЦТА и несколько миллилитров буферного раствора ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ , pH 10), одну каплю 2%-ного раствора KSCN и 2 мл 0,1%-ного раствора ПАН в метаноле. Разбавляют водой приблизительно до 20 мл и, если это необходимо, устанавливают pH  $10 \pm 0,1$  аммиаком или соляной кислотой. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 60 мл и дают постоять 10—15 мин. Приливают точно 10 мл



о-дихлорбензола и энергично встряхивают в течение 30—60 с. Экстракт фильтруют через стеклянную вату и измеряют поглощение при 570 нм относительно холостой пробы.

Авторы сообщают, что этот метод дает превосходные результаты при содержании 10—100 мкг U в 0,1 г  $\text{CaF}_2$ .

### *Определение урана в алюминии [83]*

**Принцип метода.** После растворения пробы уран определяют с арсеназо III.

**Методика.** 1 г пробы кипятят с 15 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и несколькими каплями  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Добавляют 5 мл 5%-ного ЭДТА (чтобы маскировать все мешающие элементы, за исключением алюминия) и 5 г  $\text{NaF}$  (чтобы замаскировать алюминий) и в течение 5 мин кипятят с 5 мл 10%-ной  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . По охлаждении раствора устанавливают рН 1,5—2,0 с помощью 0,5 мл 20%-ного раствора дифенилгуанидина и  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ . Смесь встряхивают с 1 мл 0,1%-ного арсеназо III и 10 мл бутанола в течение 3 мин и измеряют поглощение бутанольного слоя при 660 нм. Этим способом можно определить в алюминии  $0,4 \cdot 10^{-4}\%$  U.

### *Определение урана в рудах*

Для этой цели предложено несколько методов. Джилл [39] использует колориметрирование комплекса  $\text{UO}_2$ —ПАН после разложения 0,5—2,0 г пробы с помощью  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ . Нерастворимый остаток сплавляют с 4—8 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , сплав растворяют в  $\text{HNO}_3$  и соединяют с исходным фильтратом, который затем разбавляют до 100 мл. В остальном эта методика совпадает с методикой, описанной ранее на стр. 382.

Касиура и Минчевский [46] для колориметрирования урана использовали реагент ДАМ. Пробу руды (0,2—2,0 г) разлагали в смеси азотной и плавиковой кислот и 2—3 раза упаривали раствор с  $\text{HNO}_3$ , а затем с  $\text{HCl}$ . Фильтрат разбавляли до метки в мерной колбе подходящей емкости, а в остальном поступали, как описано на стр. 386 в соответствующей методике.

Холкомб и Йоз [55] использовали аналогичный метод разложения пробы руды и в дальнейшем определяли уран с арсеназо I в соответствии с указаниями, приведенными на стр. 387.

### *Определение урана в сплавах*

Первые два из описанных здесь методов были использованы для определения урана в различных сплавах, например в сплавах  $\text{Vt}$  [55] или любого другого металла, не указанного конкретно, содержащих 0,0023—1,55% U [39].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cabell M. J., *Analyst*, **77**, 859 (1952).
2. Hara R., West P. W., *Anal. Chim. Acta*, **12**, 285 (1955).
3. Gopala Rao G., Somidevamma G., *Z. anal. Chem.*, **157**, 27 (1957).
4. Козлов А. Г., Крот Н. Н., *ЖНХ*, **5**, 1959 (1960).
5. Starý J., Prašilová J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 361 (1961).
6. Bhat T. R., Krishnamurthy M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 587 (1964).
7. De Silva J. J. R. F., Simoes M. L. S., *Rev. Port. Quim.*, **7**, 137 (1965).
8. Da Silva J. J. R. F., Simoes M. L. S., *Talanta*, **15**, 609 (1968).
9. Клыгин А. Е., Смирнова И. Д., Никольская Н. А., *ЖНХ*, **4**, 2766 (1959).
10. Крот Н. Н., Ермолаев Н. П., Гельман А. Д., *ЖНХ*, **7**, 2054 (1962).
11. Gotte H., *Z. angew. Chemie*, **60**, 18 (1948); *Z. Naturforschung*, **36**, 149 (1948).
12. Přibil R., Jelínek M., *Chem. listy*, **47**, 1326 (1953); *Chem. Abs.*, **48**, 3846 (1954); *Anal. Abs.*, **2**, № 71 (1955).
13. Yoe J. H., Will F., Black R. A., *Anal. Chem.*, **25**, 1200 (1953).
14. Shigematsu T., Tabushi M., *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 265 (1960); *Anal. Abs.*, **8**, № 2842 (1961).
15. Blanquet P., *Anal. Chim. Acta*, **16**, 44 (1957); *Anal. Abs.*, **4**, № 2184 (1957).
16. Singer E., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **28**, 279 (1961); *Chem. Ztrbl.*, **133**, 1340.
17. Blanquet P., *Chim. Anal.*, **41**, 247 (1959); *Anal. Abs.*, **7**, 974 (1960).
18. Horton C. A., White J. C., *Anal. Chem.*, **30**, 1779 (1958).
19. Long J. L., Gill J. F., *U. S. Atom. En. Comm. Rep. RFP-78* (1957); *Anal. Abs.*, **7**, № 976 (1960).
20. Umezaki Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 769 (1963); *Anal. Abs.*, **11**, № 4256 (1964).
21. Lerner M. V., Eberle A. R., *U. S. Atomic En. Comm. Rep. NBL-127*, **8** (1956).
22. Francois C. A., *Anal. Chem.*, **30**, 50 (1958).
23. Adam J. A. S., Maeck W. J., *Anal. Chem.*, **26**, 1635 (1954).
24. Maeck W. J., Booman G. L., Elliot M. C., Rein J. E., *Anal. Chem.*, **31**, 1130 (1959).
25. Krishen A., Freiser H., *Anal. Chem.*, **29**, 288 (1957).
26. Tabushi M., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **37**, 226 (1959); *Anal. Abs.*, **7**, № 2712 (1960).
27. Tabushi M., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **37**, 237 (1959); *Anal. Abs.*, **7**, № 2713 (1960).
28. Shigematsu T., Tabushi M., *Japan Analyst*, **8**, 253 (1959); *Anal. Abs.*, **7**, № 1733 (1960).
29. Feinstein H. I., *Microchem. J.*, **1**, 237 (1957); *Anal. Abs.*, **5**, № 1503 (1958).
30. Khopkar S. M., De A. K., *Analyst*, **85**, 376 (1960); *Anal. Abs.*, **8**, № 114 (1961).
31. Yamane Y., Yoshida T., *Japan Analyst*, **9**, 763 (1960); *Anal. Abs.*, **9**, № 3192 (1962).
32. Shigematsu T., Tabushi M., Matsui M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1333 (1964); *Anal. Abs.*, **13**, № 88 (1966).
33. Ishidate M., Yamane Y., *Yokugaku Zasshi*, **77**, 386 (1957) (см. примечание к ссылке 24, стр. 1134).
34. Cheng K. L., Bray R. H., *Anal. Chem.*, **27**, 782 (1955).
35. Cheng K. L., *Anal. Chem.*, **30**, 1027 (1958).
36. Cheng K. L., *Talanta*, **9**, 739 (1962).
37. Shibata S., *Anal. Chim. Acta*, **22**, 479 (1960); *Chem. Abs.*, **56**, 4074e; *Anal. Abs.*, **9**, № 1806 (1962).
38. Shibata S., *Rep. Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya*, **9**, 174 (1960).
39. Gill H. G., Rolf R. F., Armstrong G. W., *Anal. Chem.*, **30**, 1788 (1958).

40. *Hayes M. R., Wright J. S.*, *Talanta*, **11**, 607 (1964); *Anal. Abs.*, **12**, № 3294 (1965).
41. *Бусев А. И., Иванов В. М.*, Вестник МГУ, сер. хим., **1960**, № 3, 52
42. *Pollard F. E., Hanson P., Geary W. J.*, *Anal. Chim. Acta*, **20**, 26 (1959); *Anal. Abs.*, **6**, № 3372 (1959).
43. *Florence T. M., Farrar Y.*, *Anal. Chem.*, **35**, 1613 (1963).
44. *Jensen B. S.*, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 927 (1960); *Anal. Abs.*, **7**, № 5132 (1960).
45. *Sörensen E.*, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 965 (1960); *Anal. Abs.*, **8**, № 1020 (1961).
46. *Kasiura K., Minczewski J.*, *Nukleonika*, **11**, 399 (1966); *Anal. Abs.*, **14**, № 6037 (1967).
47. *Sommer L., Šepel T., Kuřilová L.*, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **30**, 3426 (1965); *Anal. Abs.*, **14**, 627 (1967).
48. *Саввин С. Б.*, *Talanta*, **8**, 673 (1961); **11** (1) (1964); **11**, 7 (1964).
49. *Кузнецов В. И.*, *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, **31**, 898 (1941).
50. *Кузнецов В. И.*, *ЖАХ*, **7**, 226 (1952).
51. *Кузнецов В. И.*, *ЖАХ*, **10**, 276 (1955); *Anal. Abs.*, **3**, № 1263 (1956).
52. *Кузнецов В. И., Буданова Л. М., Матросова В. Т.*, *Завод. лаб.*, **22**, 406 (1956).
53. *Кузнецов В. И., Голубцова Р. Б.*, *Завод. лаб.*, **21**, 1422 (1955). *Anal. Abs.*, **3**, № 2020 (1956).
54. *Fritz J. S., Johnson-Richard M.*, *Anal. Chim. Acta*, **20**, 164 (1959); *Anal. Abs.*, **6**, № 2947 (1959).
55. *Holcomb H. P., Yoe J. H.*, *Anal. Chem.*, **32**, 612 (1960).
56. *Shibata S., Matsumae T.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 279 (1959); *Anal. Abs.*, **6**, № 2948 (1959).
57. *Matsuyama H., Hara T., Koyama K.*, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.* (*Nippon Kagaku Zasshi*), **79**, 958 (1958); *Anal. Abs.*, **6**, № 2132 (1959).
58. *Foreman J. K., Riley C. J., Smith T. D.*, *Analyst*, **82**, 89 (1957).
59. *Hues A. D., Hericksman A. L.*, *U. S. Atom. En. Comm. Rep. La-3226*; 1965; *Anal. Abs.*, **13**, № 2893 (1966).
60. *Кузнецов В. И., Никольская И. В.*, *Завод. лаб.*, **26**, 266 (1960).
61. *Кузнецов В. И., Саввин С. Б.*, *Радиохим.*, **1**, 589 (1959).
62. *Кузнецов В. И., Саввин С. Б.*, *Радиохим.*, **2**, 682 (1960).
63. *Палей П. Н., Немодрук А. А., Давыдов А. В.*, *Радиохим.*, **3**, 181 (1961).
64. *Немодрук А. А., Палей П. Н., Глухова Л. П.*, *Радиохим.*, **7**, 372 (1965).
65. *Палей П. Н., Немодрук А. А., Давыдов А. В.*, *Труды комиссии анал. хим. АН СССР*, **14**, 281 (1963).
66. *Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В.*, *ЖАХ*, **15**, 311 (1960).
67. *Singer E., Matucha M.*, *Z. anal. Chem.*, **191**, 248 (1962); *Anal. Abs.*, **10**, № 2686 (1963).
68. *Přibíl R., Sedlář V.*, *Chem. listy*, **44**, 200 (1960); *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **16**, 398 (1961).
69. *Shelton R. A. J.*, *Analyst*, **82**, 531 (1957).
70. *Kirby K. W., Crawley R. H. A.*, *Anal. Chim. Acta*, **19**, 363 (1958).
71. *Gwyn A. H. A.*, *U. S. Atom. En. Comm. Rep. NYO-7569*, 1959.
72. *Motojima K., Yoshida H., Izawa K.*, *Anal. Chem.*, **32**, 1083 (1960).
73. *Alimarin I. P., Zolotov Yu. A., Zhur. Anal. Khim.*, **12**, 176 (1957).
74. *Umland F., Meckenstock K. U.*, *Angew. Chemie*, **72**, 324 (1960).
75. *Vogliotto F.*, *Energia Nucleare*, **7**, 169 (1960); *Anal. Abs.*, **7**, № 4762 (1960).
76. *Tripathi K. K., Banerjee D.*, *Z. anal. Chem.*, **168**, 326 (1959); *Anal. Abs.*, **7**, № 1341 (1960).
77. *Hass W., Schwarz T.*, *Mikrochim. Acta*, **1963**, 253; *Chem. Abs.*, **58**, 13126.
78. *Kanno T.*, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, **12**, 532 (1960); *Chem. Abs.*, **55**, 10210e.
79. *Moeken H. H. Ph., Neste W. A. H.*, *Anal. Chim. Acta*, **37**, 480 (1967).

80. Korkisch J., Janauer G. E., Z. anal. Chem., 183, 85 (1961).
81. Korkisch J., Janauer G., Anal. Chim. Acta, 25, 463 (1961).
82. Janauer G. E., Korkisch J., Talanta, 9, 427 (1962)
83. Kuroha T., Sakakibara M., Sibuya S., Japan Analyst, 15, 569 (1966); Anal. Abs., 14, № 6023 (1967).

## СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шипунова Л. Г., Методы колич. опред. элементов, ЛГУ, 1964, 107.
2. Anderson D. L., Smith H. E., A refined spectrophotometric determination of uranium with PAN, Atom. En. Comm. R. L. (SA) 38 (12pp.) (1965); Chem. Abs., 64, 8924g.
3. Fujii I., Ishiguro Y., Shibata S., Preparation and stability of PAR solutions as analytical reagent, Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku, 15, 171 (1966); Chem. Abs., 11319c.
4. Palomares Delgado F., Vera Palomino J., Peterment Eguluz J. C., Spectrophotometric uranium determination with Aresnazo I by extraction and colour development in organic medium; An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. B, 1966; 275; Anal. Abs., 14, № 3899 (1967); 12, № 3293 (1965).
5. Немодрук А. А., Дебердеева Р. Ю., Радиохим., 8, 248 (1966).
6. Mohai M. F., Upor E., Jurcsik I., Some problems in the uranium determination with Arsenazo III, Magyar kem. Foly, 71, 334 (1965); Anal. Abs., 13, № 6785 (1966).
7. Мукашев Ф. А., Сыромятников Н. Г., Завод. лаб., 31, 1009 (1965).
8. Кузнецов В. И., Горшков В. В., Акимова Т. Г., Никольская И. В., Труды комиссии анал. хим. АН СССР, 15, 296 (1965).

## 13. БЕРИЛЛИЙ

По опубликованным сведениям бериллий образует с ЭДТА нестойкий комплекс  $\text{BeY}^{2-}$ , который существует лишь в узком интервале рН от 4 до 5. Для этого комплекса приведены следующие значения  $\log K$ : 9,8 [1] и 9,2 [2]. Другие авторы утверждают, что эта величина имеет значение 10,2 [3]. Предполагают, что существует протонированный комплекс  $\text{BeHY}^-$  ( $\log K=8,8$  [4]) и гидроксо-комплекс  $\text{BeOHY}^{-3}$  ( $\log K=5,4$  [3]).

Комплекс  $\text{Be}-\text{ЭДТА}$  легко гидролизуется; при добавлении  $\text{NH}_3$  количественно осаждаются  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Фосфат образует с бериллием осадок  $\text{BeNH}_4\text{PO}_4$ . Обе эти реакции были использованы для количественного определения бериллия и для отделения его от других элементов [5, 6].

На другие реакции иона бериллия присутствие ЭДТА почти не влияет. Это само по себе наводит на мысль об использовании ЭДТА для повышения избирательности всех цветных реакций бериллия при его колориметрическом определении, а также для его отделения, например с применением ионообменников. Бериллий уже не относится к числу необычных элементов; он находит все более широкое применение, и поэтому методам определения этого элемента уделяется много внимания.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Ацетилацетон ( $\text{AcAc}$ ) в енольной форме образует с бериллием растворимый в хлороформе комплекс, который имеет максимум поглощения при 295 нм. Для маскирования всех элементов, реагирующих с ацетилацетоном, Адам, Бут и Стрикленд [7] использовали ЭДТА.

Бериллий лучше всего экстрагировать из растворов с pH 7—8. Реакция очень чувствительна, так как позволяет определить 0,25 мкг Ве. Однако несвязанный ацетилацетон сильно поглощает при 295 нм, так что его необходимо удалить из хлороформного раствора с помощью разбавленного NaOH. Авторы сообщают, что добавление ЭДТА приводит к маскированию различных металлов, если их количества не превышают 1 мг. Если эти металлы присутствуют в количествах до 5 мг, необходимо провести мокрое озоление хлороформного экстракта и повторить экстракцию. Еще большие количества примесей металлов лучше отделять известными аналитическими методами. Приводим подробную методику, поскольку метод применяли в различных модификациях.

*Методика.* К 50 мл раствора, содержащего не более 10 мкг Ве, добавляют достаточное количество щелочи (если присутствуют сильные кислоты), чтобы раствор имел pH 0,5—1,0. После этого добавляют 2 мл 10%-ного раствора ЭДТА, нейтрализуют 0,1 н. NaOH до pH 7—8, добавляют 5 мл 5%-ного раствора ацетилацетона и вновь нейтрализуют до pH 7—8. Через 5 мин 3 раза экстрагируют хлороформом порциями по 10 мл. Объединенные экстракты разбавляют 15 мл воды на водяной бане, добавляют 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 2 мл 60%-ной  $\text{HClO}_4$ , осторожно упаривают досуха и еще раз разлагают  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ . Остаток растворяют в 15 мл 0,1 н. раствора азотной кислоты и выливают в делительную воронку, после чего добавляют 1 мл 2%-ного раствора ЭДТА, несколько капель бромтимолового синего и нейтрализуют до pH 7. После добавления 1%-ного ацетилацетона опять нейтрализуют до pH 7. Через 5 мин 3 раза экстрагируют хлороформом порциями по 8 мл, экстракты собирают в мерную колбу на 25 мл и доливают ее до метки. Раствор в делительной воронке энергично встряхивают 30—60 мин с 50 мл 0,1 н. NaOH, чтобы перевести непрореагировавший ацетилацетон в водную фазу, и еще раз экстрагируют 50 мл 0,1 н. NaOH. После разделения фаз хлороформный слой сливают через маленький бумажный фильтр в кварцевую кювету с  $l=1$  см и измеряют поглощение при 295 нм относительно чистого хлороформа.

*Калибровочная кривая.* К 25 мл 0,02 М NaCl добавляют известное количество Be, после чего экстрагирование и определение проводят, как описано выше.

### *Практическое применение*

Описанный выше метод с незначительными изменениями используется для определения Be в алюминии, сталях, магниевых сплавах, воде и биологических материалах. Ниже приведено несколько примеров.

#### *Определение бериллия в сплавах алюминия [8]*

*Методика.* 0,5 г пробы растворяют в 5 мл конц. HCl и разбавляют до 100 мл. К аликвотной части в 5—10 мл добавляют 20 мл 10%-ного раствора ЭДТА и 2,5 г NaCl и устанавливают pH 7. Затем приливают 5 мл 5%-ного водного ацетилаcetона, повторно устанавливают pH 7 и встряхивают с 10+5+5 мл хлороформа. Хлороформный экстракт упаривают досуха, нагревают с 1 мл HClO<sub>4</sub> до начала дымления и добавляют воду, 15 мл 10%-ного ЭДТА и 2,5 г NaCl. Доводят pH до 7, добавляют 1,5 мл 5%-ного ацетилаcetона и экстрагируют 20 мл CHCl<sub>3</sub>. Органическую фазу 3 раза промывают 0,1 н. NaOH, высушивают над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и измеряют поглощение при 295 нм.

Этим методом можно определить бериллий при содержании его не выше 0,01 %.

#### *Определение бериллия в железе и сталях [9]*

*Принцип метода.* Бериллий экстрагируют из раствора с pH 7,0—7,5 в присутствии ЭДТА, цитрата и NaCl.

*Методика.* 0,25 г пробы растворяют в 15 мл царской водки. Если присутствует хром, нагревают с HClO<sub>4</sub> и NaCl до начала дымления и разбавляют до 250 мл. К 10 мл раствора добавляют 5 мл 20%-ной лимонной кислоты, 10 мл 5%-ного ЭДТА и 10 мл 20%-ного раствора NaCl. Устанавливают pH 7—7,5, после чего разбавляют приблизительно до 70 мл. Встряхивают в течение 3 мин с 10 мл CHCl<sub>3</sub>, органический слой промывают 50 мл 0,1 н. NaOH, фильтруют через сухую хлопчатобумажную вату и измеряют поглощение при 295 нм.

*Замечание.* Хром в количествах более 2 мг на 1 мкг Be мешает определению последнего. Авторы рекомендуют отделять его в виде CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Относительно действия алюминия мнения исследователей расходятся. В методике анализа сплавов алюминия, описанной выше, утверждается, что экстракт приходится

озолять только при содержании 0,5 г Al и что экстракцию хлороформом нужно повторять. Данные о действии небольших количеств алюминия согласуются с результатами Адама [7] (см. также следующий раздел).

### *Определение бериллия в сплавах алюминия с магнием [10]*

*Принцип метода.* Al (в присутствии 10<sup>-4</sup>% бериллия) отделяют из раствора, содержащего ЭДТА, на ионообменной колонке. Если содержание бериллия превышает 0,001%, алюминий можно непосредственно маскировать с помощью ЭДТА и экстрагировать Be при pH 6.

*Методика.* Навеску образца (0,5 г) растворяют в конц. соляной кислоте и разбавляют раствор до 250 мл (в мерной колбе). К 50 мл раствора добавляют 2,5 мл 10%-ного ЭДТА и 5 М NaOH или 1 М HCl и устанавливают pH 3,5. Алюминий отделяют на колонке размером 6×1 см, наполненной смолой дауэкс 50-X8 в натриевой форме с размером гранул 50—100 меш, предварительно промытой 100 мл 2%-ного раствора NaCl, содержащего 1,02% гидрофталата калия и 0,0004 М по NaOH. После промывания в колонку заливают 25 мл раствора с pH 3,5—4,0 и элюируют Be вместе с Mg, используя 1 М HNO<sub>3</sub>. Элюат упаривают, остаток растворяют в воде и экстрагируют Be ацетилацетоном в присутствии ЭДТА, как описано в приведенных выше разделах.

Ота [11] использовал этот метод для определения Be в сплавах Zn и Mn. Комплекс Be с ацетилацетоном экстрагировали хлороформом (при pH 7,2—9,4) из растворов, содержащих ЭДТА и NaCl. В качестве высаливающих агентов можно применять также Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или NaNO<sub>3</sub>. Метод пригоден для определения 0,002—0,1% Be даже в сплавах с высоким содержанием Mn.

### *Определение бериллия в биологическом материале [12]*

Сама по себе эта методика аналогична предыдущей. Поэтому ниже описана лишь подготовка пробы.

*Методика.* Биологический материал озоляют при температурах до 600°C, золу разлагают смесью HF с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривают и растворяют остаток в HCl. Be (1 мкг в 1 г золы) соосаждают с 30 мг Fe при pH 11. Кальций следует количественно маскировать небольшим избытком ЭДТА. Осадок растворяют в HCl, Fe маскируют раствором ЭДТА, после чего экстрагируют Be ацетилацетоном, как описано выше.

### *Определение бериллия в пресной воде [12]*

*Принцип метода.* К  $\sim 10$  л воды добавляют 20 мг Fe и устанавливают рН 8. Отфильтрованный осадок растворяют в HCl, в остальном поступают, как обычно.

Колориметрическое определение Be в виде комплекса с ацетилацетоном проводят в ультрафиолетовой части спектра. Если исследователи предпочитают работать в области видимого спектра, Be экстрагируют, только чтобы отделить его от других элементов (в присутствии ЭДТА); последующее определение проводится с другими подходящими реагентами. В сочетании с экстракцией ацетилацетоном были использованы, например, бериллон II [3], морин [14], эриохромцианин R [15].

Некоторые из таких способов определения будут рассмотрены в соответствующих разделах.

## **б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С ДРУГИМИ ДИКЕТОНАМИ**

Шигемацу и Табуши [16] для экстракции бериллия рекомендовали дибензоилметан (ДБМ, см. стр. 374). Они экстрагировали 10—20 мкг Be из продуктов расщепления атомного ядра. Экстракцию проводили в присутствии ЭДТА и эквивалентного количества кальция, используя 5%-ный раствор ДБМ в ацетоне, при рН 6,5—7,0.

Скрибнер [17] рекомендовал экстрагировать бериллий трифторацетоном и гексафторацетилацетоном из растворов, содержащих ЭДТА. Экстракты можно анализировать на Be с помощью газового хроматографа, так как оба комплекса обладают значительной летучестью.

## **в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Комплекс бериллия с 5-сульфосалициловой кислотой бесцветен, но имеет отчетливый максимум поглощения в ультрафиолетовой части спектра при 317 нм. Мек и Бэнкс [18] предложили эту реакцию для колориметрического определения Be. Оптимальным является рН 9,2—10,5. Мешающее действие алюминия можно полностью устранить, добавив ЭДТА. Определению мешают железо и медь, а также нитраты и фосфаты. Хлориды, сульфаты, хлораты и небольшие количества фторидов не вызывают затруднений при анализе. Ацетат вызывает лишь незначительные помехи. Этим способом в алюминии можно определить 0,0015—0,25% Be.

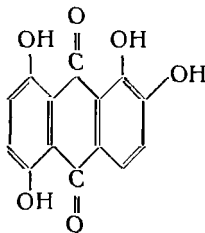


*Методика.* В минимальном количестве  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HClO}_4$  растворяют 2 г металлического алюминия и раствор разбавляют до 100 мл (в мерной колбе). К полученному раствору добавляют 10 мл 0,01 М сульфосалициловой кислоты и приблизительно 50 мл 0,5 М ЭДТА при pH 8—9 (для этого используют три- и тетранатриевые соли). С помощью pH-метра устанавливают pH 9,2—10,8 конц. аммиаком и разбавляют до 200 мл. Конечный pH раствора не должен превышать 10,5. Поглощение измеряют при 317 нм.

*Калибровочная кривая.* Для ее построения были использованы растворы Be с известной концентрацией, к которым добавляли по 0,2 г раствора алюминия, не содержащего Be. Другие условия полностью совпадали с условиями, указанными в методике. Бугаева и Мироненко [19] этим методом определяли в сплавах Mg 0,002—0,1% Be. Относительная ошибка определения составляла  $\pm 2,5\%$ .

## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С ХИНАЛИЗАРИНОМ

Хинализарин, 1,2,5,8-тетраоксиантрахинон (XXXVI), был предложен Ханом, Вольфом и Егером [20] для определения магния. Позднее его использовали для определения некоторых других металлов.



XXXVI

Хинализарин образует красные иглы с зеленоватым металлическим блеском. Он нерастворим в воде, малорастворим в спирте (0,1%); в щелочах растворяется с образованием темно-фиолетовых растворов.

В щелочной среде Be образует с этим реагентом интенсивно окрашенные синие растворы или осадки. Эта реакция имеет несколько недостатков. Элементы, образующие нерастворимые гидроксиды, мешают определению, а цинк дает такую же синюю окраску, как и Be, только менее интенсивную. Кальций тормозит эту реакцию. Сообщается, что алюминий не мешает. Дру-

гим важным фактором является влияние концентрации гидроокиси на окраску. Помимо прочего, окраска неустойчива и со временем ослабевает, так как реагент неустойчив в щелочной среде. Васильев [21] упоминает о возможности использования ЭДТА для маскирования двухвалентных элементов; он стабилизировал окраску с помощью  $\text{Na}_2\text{S}$ . Карве [22] отделял мешающие элементы  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Ca}$  в виде комплексов с ЭДТА, пропуская раствор через ионообменную колонку (амберлит IRC-50). При этом количественно поглощался бериллий, и его элюировали 2 М  $\text{HCl}$ . После упаривания элюата в остатке определяли бериллий в присутствии ЭДТА. Окраску стабилизировали солянокислым гидросиламином.

## д) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С ДРУГИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АНТРАХИНОНА

Для колориметрического определения  $\text{Be}$  предложен ряд производных антрахинона: хинизарин (1, 4-диоксиантрахинон) [23, 24], 5, 8-дихлорхинизарин и 1-амино-4-окси- и 1, 4, 5, 8-тетраоксиантрахинон [24]. Авторы сообщают, что последнее соединение позволяет определять  $\text{Be}$  в концентрациях 0,1—10 мкг/мл. Максимум поглощения комплекса, как и максимумы поглощения реагентов, лежит при 533 нм при pH 5,57 (?). При соотношении  $\text{Be}:\text{Al}$ , равном 1:100, алюминий можно замаскировать ЭДТА, и он не будет мешать определению. Было предложено еще одно соединение для колориметрического определения  $\text{Be}$  — хинизарин-2-сульфокислота [25]; в качестве очень чувствительного реагента Оуэнс и Йоэ [26] рекомендовали 2-феноксихинизарин-3,4'-дисульфокислоту, которая образует с  $\text{Be}$  очень прочный комплекс фиолетового цвета с максимумом поглощения при 550 нм. Реакция Оуэнса и Йоэ настолько чувствительна, что позволяет обнаружить бериллий в разведении 1:250 000 000. Образование комплекса и устойчивость его окраски в значительной мере зависят от кислотности и ионной силы раствора. Оптимальным является pH  $6 \pm 0,1$ . При более высоких значениях pH окраска развивается быстро, но интенсивность ее вскоре ослабевает. Эта реакция не очень селективна, но ряд элементов в концентрациях, не превышающих  $10^{-2}\%$ , можно замаскировать комплексом  $\text{Ca}$ —ЭДТА. Из 64 элементов определению мешают  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , а также одновалентная ртуть и серебро. Если металлы содержатся в более высоких концентрациях, их следует отделять электролизом или на ионообменных колонках. Прямое определение  $\text{Be}$  возможно лишь в некоторых случаях, например в металлическом алюминии (при отношении  $\text{Be}:\text{Al}$  до 1:120), в металлическом железе

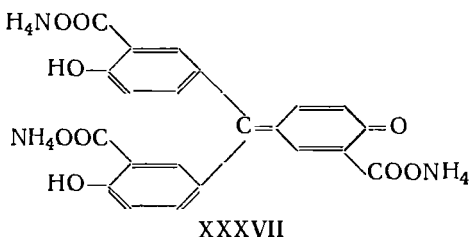
при содержании Be не более 0,25%, в берилле с 5%-ным содержанием Be и в сплавах с медью при отношении Be:Cu вплоть до 1:120. Подробные указания читатель найдет в цитируемой литературе.

В более поздней работе [27] было проведено подробное исследование этих соединений и их комплексов, а также сделана попытка разработать метод последовательного колориметрического определения Be и Al. Их метод основан на маскировании мешающих элементов комплексом Cd—ЭДТА и определении суммарного содержания Be и Al. Насколько известно из литературных источников, перечисленные методы никем не применялись. Было испытано также одно производное нафтохинона—нафтазарин (5, 6-диоксид-1, 4-нафтохинон), который применяли в сочетании с ЭДТА [24].

### е) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С АЛЮМИНОМ

Алюминон, аммониевая соль ауринтрикарбоновой кислоты (XXXVII), в слабокислой среде образует с бериллием комплекс красного цвета с максимумом поглощения при 540 нм.

Люк и Кемпбелл [28] предложили использовать алюминон в присутствии ЭДТА особенно при колориметрическом определении Be в бронзах. Реакция в ацетатном буфере протекает медленно; поглощение следует измерять при 515 нм через 20 мин. Добавление ЭДТА предотвращает гидролиз некоторых элементов, а также их взаимодействие с алюминоном.



Небольшие количества меди (2 мг/100 мл) не мешают определению; по данным авторов, ЭДТА в некоторой степени влияет на интенсивность окраски. Кроули [29] и Тсучиа [30] рекомендуют ускорять реакцию либо нагреванием на водяной бане в течение 10 мин, либо кипячением в течение 5 мин. Тсучиа установил, что избыток ЭДТА в виде аммониевых или натриевых солей действует отрицательно. Положительный эффект наблюдается при повышении концентрации реагента — поглощение усиливается (в присутствии желатины). Чувствительность реак-

ции выше в буферном растворе на основе ацетата натрия или ацетата аммония. На оптимальное значение pH (5,1—5,5) слегка влияет концентрация реагента и присутствие желатины. Поглощение измеряли при 530 нм со светофильтром. Автор рекомендует этот метод для определения бериллия в рудах, промежуточных продуктах переработки и в сплавах; ниже приведена его методика.

*Методика.* К раствору, содержащему 4—32 мкг Ве, добавляют 1—5 мл 2,5%-ного ЭДТА, 10 мл раствора реагента и 5 мл 0,5%-ной желатины. Осторожно кипятят 5 мин, охлаждают и разбавляют до 50 мл водой. Раствор будет иметь pH 5,1—5,5. Поглощение измеряют, используя светофильтр фирмы «Хитачи» № 53 (530 нм).

*Раствор реагента.* В 1 л растворяют 0,500 г алюминона, 272 г трехводного ацетата натрия и 27 мл уксусной кислоты.

*Замечание.* Ошибка определения не превышает 2%; на анализ затрачивается приблизительно 20 мин. Алюминий в количествах меньше 250-кратного избытка и медь, железо, свинец, цинк, кальций и магний в количествах меньше 2000-кратного избытка не мешают определению.

### **Практическое применение**

Алюминоновый метод использовали для определения Ве в бронзах, сплавах ниобия и атмосфере (следы бериллия в атмосфере в виде пыли неблагоприятно влияют на здоровье человека, вызывая хронические бериллиозы, дерматиты).

#### **Определение бериллия в бронзах [28]**

*Методика.* В довольно большой колбе растворяют 0,2 г пробы в 5 мл конц. HCl и добавляют 5 мл 30%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Во время энергичной реакции колбу охлаждают водой. Когда растворение закончится, избыток H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> удаляют кипячением. Содержимое колбы количественно переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и доливают ее до метки. Из полученного раствора в мерную колбу емкостью 100 мл переносят пипеткой 2 мл раствора, разбавляют до 75 мл водой, добавляют 2 мл 2,5%-ной ЭДТА, 15 мл буферного раствора, содержащего алюминон, разбавляют до метки и измеряют поглощение при 515 нм.

*Калибровочная кривая.* В мерной колбе емкостью 100 мл разбавляют 1—10 мл стандартного раствора BeSO<sub>4</sub> (в 1 мл содержится 0,01 мг Ве) до 75 мл дистиллированной водой, добавляют раствор CuCl<sub>2</sub> (2 мг Cu), затем 2 мл 2,5%-ной ЭДТА и, наконец, 15 мл буферного раствора, содержащего алюминон.

Объем смеси доводят до метки и раствор тщательно перемешивают. Поглощение измеряют точно через 20 мин после добавления алюминона, причем растворы немедленно переносят в кюветы и защищают от действия света, пока не будет сделан отсчет.

*Реагенты.* Буферный раствор с алюминоном. Растворяют 250 г ацетата аммония в 500 мл воды, подкисляют 40 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 0,5 г алюминона, растворенного в 25 мл воды, и 1 г бензойной кислоты, растворенной в 10 мл метанола. Разбавляют до 1 л. Одновременно растворяют 5 г желатины в 130 мл дистиллированной воды, нагревая на водяной бане, и по охлаждению раствора разбавляют до 500 мл, после чего смешивают его с первым раствором. Смесь хранят в темноте.

Аналогичный способ был использован Адамовичем и Юцисом [31] для определения бериллия в бронзе. Подходящую аликвотную часть азотнокислого раствора пробы нагревают с реагентом при pH 4 (аммиачно-ацетатный буферный раствор) в течение 5 мин. Поглощение измеряют через 30 мин при 520 нм, используя зеленый светофильтр. Реагент состоит из 1,25 г ЭДТА и 0,1182 г алюминона, растворенных в 100 мл буферного раствора (смесь 0,1 н. уксусной кислоты с 0,1 н. аммиаком в соотношении 3:1).

#### *Определение бериллия в сплавах, содержащих ниобий [32]*

*Методика.* Сплавляют 0,1 г пробы с 1,2—2,0 г  $K_2S_2O_7$  при 700—800 °С. Растворяют плав в 10 мл 10%-ной винной кислоты и 20—30 мл воды. Устанавливают pH 6 и приливают раствор, аналогичный вышеупомянутому. Поглощение измеряют при 506 нм через 20 мин после приготовления раствора.

#### *Определение бериллия в атмосферной пыли*

Кроули [29] улавливал пыль с помощью мембранных фильтров AF400 и AF600, которые были гораздо эффективнее, чем фильтровальная бумага № 41. Остаток от озоления сплавляли с  $KHSO_4$ , плав экстрагировали HCl, осадок двуокиси кремния удаляли центрифугированием. ЭДТА маскирует ряд элементов при их содержании не более 2 мг, например Ca, Mg, Zn, Al, Ti, Co, Cu, Ni, V. Цирконий и хром практически не мешают. Добавление НТА полностью устраняет мешающее действие циркония и отчасти хрома. Следующая стадия описана в предыдущих разделах. В качестве оптимального был выбран буферный раствор с pH 5,8; поглощение измеряли при 530 нм.

## ж) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С МОРИНОМ

Морин (см. стр. 344) дает с щелочными растворами Be зеленовато-желтую флуоресценцию [33]. Эта реакция была несколькими способами использована для качественного определения Be [34]. После отфильтровывания гидроокисей удаляется целый ряд мешающих элементов. Алюминий не мешает определению. Реакция очень чувствительна; в ультрафиолетовом свете бериллий можно обнаружить в разведении 1 : 2 000 000. В присутствии алюминия Be можно обнаружить при их соотношении до 1 : 100 000 [34]. Файгль [35] указал, что в присутствии ЭДТА предел идентификации бериллия 0,07 мкг, а предел разведения 1 : 710 000. Определение можно проводить в присутствии 2000-кратного избытка Al, Fe, Ca и Mg.

Сенделл [36] предложил использовать реакцию с морином для колориметрического определения Be. Этому определению в основном мешают Li, Sc, Zr и Ca. Хотя реакция считается очень чувствительной и селективной при точном соблюдении условий проведения анализа, определение Be с морином нельзя считать простым делом. Лайтинен и Кивало [37] доказали, что флуоресценция сильно зависит от температуры, концентраций морина, гидроокиси натрия и других солей. К некоторым «простым» методикам, приведенным в литературе, следует относиться с осторожностью. Подробную оценку флуориметрического определения Be дали Силл и Уиллис [38]. Авторы тщательно изучили флуоресценцию как функцию концентраций морина, NaOH и ЭДТА, а также каталитическое действие меди на окисление морина на воздухе, помехи со стороны посторонних элементов и другие вопросы. Они критически оценили методы отделения Be, главным образом уделяя внимание экстракции Be ацетилацетоном в присутствии ЭДТА. В качестве конкретных примеров приведено определение Be в атмосферной пыли, костях и моче. Опубликованная работа имеет слишком большой объем, чтобы можно было привести все имеющиеся в ней методики; читатель может найти их в первоисточнике.

В более поздней работе Силл и Уиллис [39] указали на значительные недостатки своей предыдущей работы [38]. Подготовка пробы для флуориметрического определения бериллия очень трудоемка; метод менее селективен, чем этого хотелось бы, так как в применяемых условиях и торий, и иттрий, и цирконий, и скандий, и лантан, и литий — все дают яркую желтоватую флуоресценцию (интенсивность флуоресценции убывает в порядке перечисления элементов). Значительным достижением следует считать использование ДТПА вместо ЭДТА для маскирования. Известно, что комплексы ДТПА значительно устойчивее (в 100—1000 раз), чем комплексы ЭДТА ДТПА замаски-

рует иттрий, скандий, лантан и литий, которые в противном случае будут реагировать с морином. Однако ДТПА не влияет на комплексы мори́на с цирконием и торием.

В статье описан ряд важных наблюдений. Для стабилизации щелочных растворов мори́на широко используется станнит. Окисление мори́на кислородом воздуха вызывает в основном медь, действующая как катализатор, однако в количествах до 1 мг ее можно замаскировать с помощью ЭДТА [38], так что необходимость в станните отпадает. В качестве буфера в работе авторов была использована система пиперидин—гидразин—ЭДТА; такой буфер значительно ускоряет ослабление флуоресценции. Было установлено, что гидразин и гидроксил-амин окисляют морин в щелочной среде. Удаление всех окислителей (гипохлорита) приводит к тому, что для преодоления каталитического эффекта меди и всех других элементов достаточно использовать ЭДТА или ДТПА.

Авторы также обнаружили, что стекло адсорбирует бериллий из щелочных растворов. Совершенно очевидно, что этим фактом нельзя пренебрегать при колориметрических методах определения Ве, в которых используются щелочные растворы этого элемента. По-видимому, многие годы исследователи не обращали внимания на этот источник ошибок микроопределений Ве. Используя метку  $^7\text{Ве}$ , они установили, что из растворов, содержащих до 0,5 мкг Ве, на обычной лабораторной посуде для объемного анализа может адсорбироваться до 15% металла. Авторы объяснили это явление протеканием обменных реакций на поверхности стекла. Подробно изучены все факторы, влияющие на адсорбцию бериллия. В присутствии станнита флуоресценция всегда сильнее, а количество бериллия, адсорбированного на стенках, соответственно меньше. Это объясняли анионным замещением бериллата на обменных центрах. Интересно то, что тщательная очистка стеклянной посуды растворами концентрированной соляной кислоты приводит к значительному снижению интенсивности флуоресценции. При этом обменные центры полностью освобождаются от всех анионов типа станнита, станната, ЭДТА и др. Их место занимает хлорид-ион, который легко замещается анионами бериллия. Чем дольше хранятся растворы, тем больше потери бериллия из-за проникания в стекло. Сосуды из полистирола ведут себя аналогичным образом, и хотя потери бериллия здесь меньше, но они менее пригодны для колориметрических работ. Было установлено, что алюминий является эффективным средством, предотвращающим адсорбцию бериллия на стекле.

На основе тщательных экспериментов авторы дают следующие указания относительно колориметрирования следовых количеств бериллия:

а) Сосуды, содержащие растворы бериллия, следует опорожнять через час после завершения определения. Их следует мыть водой и хранить в 2 М растворе HCl. Если этого не делать, холостые пробы и все последующие анализируемые очень разбавленные растворы Be могут загрязняться этим металлом, адсорбированным из ранее использованных более концентрированных растворов. Перед использованием с аппаратуры следует тщательно удалять смазку.

б) Новая посуда сильно адсорбирует бериллий даже в присутствии алюминия, если ее предварительно не очистить кислотой или сильнощелочными растворами.

Приведена также очень подробная таблица определения от  $10^{-4}$  до  $10^{-7}\%$  Be в тории, цирконии, уране, алюминии, редкоземельных элементах, каолине, асбесте, тальке и в других материалах. Даны специальные указания относительно подготовки проб, чтобы предотвратить возникновение различных помех. Эти указания очень подробны и их повторение здесь заняло бы много места.

С описанной выше работой тесно связана работа, выполненная Меем и Гримальди [40]. Мей и Гримальди анализировали руды, содержащие берилл и берtrandит. Анализу подвергали сильно разбавленные растворы, чтобы свести к минимуму помехи со стороны посторонних элементов после маскирования их ЭДТА. Используя 50 мкг морины по методике, которая приведена ниже, можно определить 0,015 мкг Be; при этом Al, As<sup>V</sup>, Cd, Ca, Co, Cu, Ga, In, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Sn, W, V и Zп не мешают в концентрациях 1 мг в 25 мл. Указаны также пределы концентраций для других элементов, в которых они не мешают. Следует точно соблюдать экспериментальные условия: концентрации ЭДТА, NaOH и морина. Спирт усиливает флуоресценцию холостой пробы, но не влияет на флуоресценцию комплекса морины с Be. Поэтому разумно ограничить количество спирта, вносимого с реагентом (морином), до минимума.

#### *Определение бериллия по Мей и Гримальди [40]*

**Методика.** В платиновом тигле сплавляют 0,5 пробы руды с 3 г флюса. Плав растворяют в 50 мл HCl (3:7), содержащей несколько капель спирта, подогревая, если это необходимо. Иногда осаждается двуокись кремния, но она не мешает анализу. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. Получающийся раствор имеет приблизительно 0,13 н. кислотность.

В мерную колбу емкостью 25 мл вносят 2,5 мл нейтрализованного раствора ЭДТА, 15 мл воды и аликвотную часть (1 мл) раствора пробы и перемешивают. В результате такого разбав-



ления концентрация ионов, которые осаждаются  $\text{NaOH}$ , уменьшается, и это задерживает их осаждение. Добавляют 1 мл 1 М  $\text{NaOH}$  и перемешивают. Приливают 1,00 мл раствора морина, перемешивают и доводят до метки водой. Флуоресценции самой пробы и холостой пробы сравнивают на флуориметре с флуоресценцией 0,1 мкг  $\text{Be}$ . Флуориметр настроен так, чтобы флуоресценция 0,1 мкг  $\text{Be}$  вызывала отклонение стрелки на всю шкалу. Когда приходится анализировать много проб, в качестве стандарта можно использовать флуоресцирующее стекло. При более высоких концентрациях бериллия пробу соответствующим образом разбавляют 0,13 н.  $\text{HCl}$ ; аликвотную часть (1 мл) разбавленной пробы обрабатывают по той же методике. При работе с концентрациями порядка  $10^{-4}\%$  в холостой пробе и в стандарте используют половинное количество морина, а флуориметр настраивают так, чтобы 0,005 мкг  $\text{Be}$  вызывали отклонение стрелки на всю шкалу.

*Реагенты.* Дигидрат морина. Запасной раствор, 0,05 %-ный, в этиловом спирте. Рабочий раствор, 0,005 %-ный. 25 мл запасного раствора разбавляют водой до 250 мл.

Нейтральный раствор ЭДТА. В 200 мл воды растворяют 26 г ЭДТА и 5,38 г  $\text{NaOH}$  и водой разбавляют до 500 мл.

Флюс. Смешивают 3 части  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с 1 частью безводной  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Стандартные растворы с известным содержанием бериллия следует приготавливать в 0,13 н.  $\text{HCl}$ .

*Прибор.* Авторы приводят подробное описание устройства источника возбуждения фотоумножителя, системы фильтров и кювет и других блоков использованного ими флуориметра.

*Замечание.* Состав комплекса бериллия с морином был долгое время неизвестен. По данным Силла и Уиллиса [39], он имеет состав 1 : 1; Брилл и Пруво [46] дают формулу  $\text{Be}_2(\text{морин})_2$ . Они обнаружили, что спирт усиливает флуоресценцию комплекса бериллия с морином на 60 %, но это противоречит наблюдениям Мея и Гримальди [40].

### *Практическое применение*

Морин был использован для колориметрического определения  $\text{Be}$  в минералах и рудах [41, 42], бронзах [43], фильтровальной бумаге [44] и метеоритах [45].

#### *Определение бериллия в бронзе*

По данным Хольцбехера и Покорного [43], для определения бериллия в присутствии 1000-кратного избытка  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}$ , 100-кратного избытка  $\text{Fe}$  и 3-кратного избытка  $\text{Mn}$  можно использовать морин, а в качестве маскирующего агента ЭДТА.

**Методика.** В 15 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) растворяют 0,5 г пробы, окислы азота удаляют кипячением, потом охлаждают и фильтруют. Промывают горячей 1%-ной  $\text{HNO}_3$  и фильтрат разбавляют до 500 мл, затем 50 мл этого раствора разбавляют до 500 мл. К аликвотной части полученного раствора (1—10 мл) приливают 10 мл 5%-ного ЭДТА и 5 мл 2 н.  $\text{NaOH}$ . Разбавляют до 80 мл водой, добавляют 1 мл 0,02%-ного раствора морина в этиловом спирте и разбавляют до 100 мл. Измеряют флуоресценцию и сравнивают со стандартными значениями на калибровочной кривой.

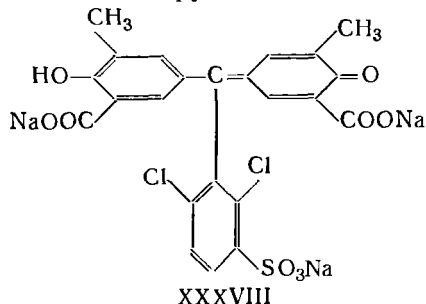
Метод пригоден для определения 0,05%  $\text{Be}$ ; ошибка 5%, на анализ требуется 10—15 мин.

### Определение бериллия в метеоритах [45]

**Принцип метода.** К навеске пробы добавляют 1 мл раствора  $^7\text{Be}$  (приблизительно  $1,3 \cdot 10^5$  имп/мин) и разлагают ее  $\text{HF}$  и  $\text{HNO}_3$ . После упаривания остаток сплавляют с  $\text{KF}$ , затем добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и осадок на фильтре сплавляют с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Бериллий экстрагируют ацетилацетоном в присутствии ЭДТА. Флуориметрия используется для определения  $\text{Be}$  в экстракте [39]. Раствор  $\text{Be}$  и раствор, оставшийся после проведения экстракции, радиометрируют, чтобы проверить распределение  $\text{Be}$  в обеих фазах. В результате флуориметрического определения вносят соответствующие поправки.

## 3) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С ХРОМАЗУРОЛОМ S

Хромазуrol S, натриевая соль 3''-сульфо-2'',6''-дихлор-3,3'-диметил-4-оксифуксон-5,5'-дикарбоновой кислоты (XXXVIII), известный также под названиями солохром бриллиантовый голубой В, политроп голубой R (индекс цвета «Mordant синий» 29), а в советской научной литературе — под названием альберон [47], так как он дает интенсивные цветные реакции с алюминием и бериллием, был предложен в качестве очень чувствительного реагента для обнаружения следов бериллия [48, 49].



Музил и Тейс [50, 51] предложили использовать хромазуrol в качестве комплексометрического индикатора при определении Al, Fe, Cu и Zr, а также Mg, Ca, Ba в щелочной среде. Подкисленные растворы (рН 1—4) чистого реагента имеют красновато-оранжевый цвет, почти нейтральные — желтый, а щелочные — зеленовато-желтый. Реагент образует сильноокрашенные лаки с различными катионами: алюминиевый лак имеет фиолетовый цвет, железный — голубой и т. д. Херманн и Гейер [49] изучали определение с хромазуролом S и рассмотрели также природу образующегося хелата. Уиллард и Хортон [52] считают, что этот реагент — один из наиболее чувствительных индикаторов титриметрического определения фторидов растворами бериллия.

Буд [53] предложил хромазуrol S в основном для колориметрического определения бериллия в атмосфере. Поглощение измеряли при рН 7 (ацетатный буферный раствор) при 530 нм через 30 мин после добавления реагента (в виде 0,2%-ного водного раствора). Автор отметил, что через 24 ч поглощение медленно уменьшается.

Мустафин и Матвеев [47] мешающие элементы маскировали ЭДТА. Al, Fe, Mg, Ca, Mn, Cu и Cr не мешают при рН 4,5, если в системе присутствует ЭДТА. Эти исследователи измеряли поглощение при 570 нм в кюветах с  $l=0,5$  см через 5—10 мин после приготовления раствора. Некоторые из их указаний приведены в разд. «Практическое применение».

Реакцию хромазуrolа S с бериллием изучали также Сильверман и Шиделер [54], а также Кацубе, Уэсуги и Йоэ [55], не применявшие ЭДТА. Сильверман и Шиделер отделяли бериллий на анионообменной смоле IRA-400, а вторая группа исследователей отделяла мешающие элементы осаждением 8-оксихинолином или на анионообменной смоле. Обе группы авторов проводили реакцию при высоких значениях рН (5—6), хотя ряд элементов при таких рН образует с реагентом лаки. Максимум поглощения комплекса Be сильно зависит от рН.

При рН 6—7 комплекс имеет максимум поглощения при 540 нм, а при рН 5 — при 570 нм. Сам реагент при рН 5—6 поглощает очень слабо. Поэтому авторы считают величину рН настолько важной, что рекомендуют соблюдать ее с точностью  $6,0 \pm 0,1$ . Проблема выбора буферной системы тоже очень важна. Окраска лака бериллия с хромазуролом S ослабляется в присутствии ацетата или тартрата. Было установлено, что наиболее пригодна буферная система пиридин — соляная кислота [54]. Она обладает большой буферной емкостью и благоприятно влияет на интенсивность окраски.

Интенсивность окраски лака уменьшается в присутствии

фторидов и ЭДТА. Поэтому для получения точных результатов предложено отделять все мешающие элементы [54].

Адамович и сотр. [56] указывают, что комплекс бериллия имеет состав 1:1 и константу неустойчивости  $(6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$ . Реакцию бериллия с хромазулолом S подробно исследовал также Пакалнс [57, 58]. По его данным, максимум поглощения комплекса приходится на 568—570 нм при оптимальном pH 4,6. Молярный коэффициент погашения при 20 °С, соответствующий этой длине волны, равен 4060, что соответствует 0,0022 мкг Ве на 1 см<sup>2</sup> по шкале Сенделла. Закон Ламберта—Бера выполним при концентрациях Ве ниже 3 мкг в 1 мл. При концентрации 4 мкг Ве в 1 мл ошибка равна 1,5%. Авторы использовали ацетатный буферный раствор, но этот раствор сильно влияет на поглощение. Уменьшение концентрации буферной системы приводит к значительному повышению поглощения. Уменьшение объема буферного раствора с 5 до 2 мл (см. реагенты ниже) приводит к усилению поглощения на 55%. Увеличение объема раствора реагента также значительно усиливает поглощение. При pH 4,6 комплекс бериллия образуется мгновенно в виде коллоидной суспензии в аскорбиновой кислоте и достаточно устойчив в течение 1 ч. Температура сравнительно мало влияет на устойчивость этого коллоида. В интервале температур 15—35 °С увеличение температуры на 1 °С приводит к уменьшению поглощения на 1%. Эффект нейтральных солей относительно мал.

На определение поглощения сильно влияет ЭДТА. При добавлении 1, 2 и 5 мл 10%-ного раствора ЭДТА поглощение конечного раствора объемом 25 мл (1—80 мкг Ве) в заданных условиях уменьшается соответственно на 9, 13 и 30%. Al, Cu, Fe, Cd, Mn, Zn, Pb, Ca можно замаскировать с помощью ЭДТА, хотя и не полностью. Ошибка будет пропорциональна количеству мешающих ионов и аддитивна при любых концентрациях бериллия. Это позволяет определять бериллий в присутствии большого числа мешающих ионов, но к холостой пробе следует добавлять такие же количества этих ионов. Al и Cr следует превращать в комплексы с ЭДТА при нагревании. Zr лишь слабо маскируется с помощью ЭДТА при pH 4,6. Для его маскирования рекомендуют использовать мезовинную кислоту (для холостых, стандартных и анализируемых растворов — раствор 100 мг кислоты с pH 4,6). Автор пришел к выводу, что реакция Ве с хромазулолом S дает лучшие результаты, чем реакция Ве с бериллоном II.

*Методика Пакалнса [57].* Определяют объем 10%-ного NaOH, необходимого для нейтрализации аликвотной части анализируемого раствора, содержащего 1—80 мкг Ве, по метиловому оранжевому. К другой аликвотной части добавляют 1 мл 1%-ной водной аскорбиновой кислоты, 2 мл 10%-ной ЭДТА и 5 мл

ацетатного буферного раствора; после этого добавляют предварительно вычисленный объем водного раствора NaOH, разбавляют до 20 мл, добавляют 2 мл 0,165%-ного раствора хромазуrola S и разбавляют до 25 мл. Поглощение измеряют при 569 нм в кювете с  $l=1$  см относительно холостой пробы.

*Реагент.* Ацетатный буферный раствор. В 1 л растворяют 238 г трехводного ацетата натрия и 102 мл уксусной кислоты. Буферный раствор имеет pH 4,6.

*Замечание.* Как уже упоминалось, присутствие мешающих элементов, образующих с ЭДТА окрашенные комплексы, делает необходимым добавление к холостой пробе точно таких же количеств этих элементов. Стандартное отклонение равно  $\pm 0,4\%$  при содержании 25 мкг Ве. Фториды мешают.

### *Практическое применение*

#### *Определение бериллия в бронзах [47]*

*Методика.* В 5—10 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1) растворяют 0,1 г пробы и упаривают досуха. Затем добавляют 2—3 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и еще раз упаривают. В мерной колбе остаток растворяют в 200 мл разб.  $\text{HCl}$  (1:100). 0,5 мл полученного раствора смешивают с 8 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,4—4,8, добавляют 0,5 мл 5%-ной ЭДТА и 1 мл 0,1%-ного водного раствора хромазуrola S. Поглощение измеряют через 5—10 мин приблизительно при 570 нм в кювете с  $l=0,5$  см.

#### *Определение бериллия в берилле [47]*

По мнению исследователей, самой трудной операцией при анализе минералов и руд является перевод пробы в раствор. Описанные в литературе методы трудоемки и требуют применения для разложения HF, фторида калия и т. п. Авторы [47] установили, что если добавить достаточное количество гранита, берилл легко разлагается при сплавлении со смесью карбонатов калия и натрия.

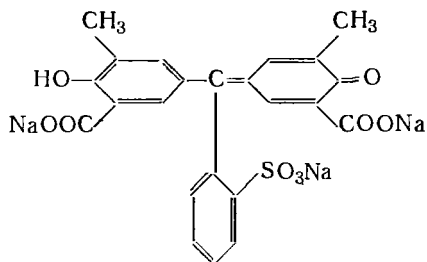
*Методика.* К навеске (0,3—0,5 г) пробы, состоящей из 1 части берилла и 9 частей гранита, добавляют 8—10-кратный избыток смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1:1) и сплавляют при 800—900 °С. Плав извлекают соляной кислотой (1:1) и упаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 0,01 н.  $\text{HCl}$ , слегка подогревая, раствор переносят в мерную колбу на 200 мл и доливают ее до метки той же кислотой. Из аликвотной части отфильтровывают двуокись кремния, после чего поступают следующим образом.

Смешивают 0,3—0,5 мл фильтрата, если содержание Ве в нем велико, или 1—3 мл (при низком содержании Ве) с таким количеством буфера (рН 4,5), чтобы конечный объем раствора был 10 мл, затем добавляют 0,5 мл 5%-ной ЭДТА, 1 мл реагента и продолжают анализ, как указано в методике определения бериллия в сплавах алюминия. Стандартную кривую строят, используя растворы, содержащие 1—20 мкг Ве в 10 мл.

Авторы сравнивали полученные ими результаты с результатами определения по более трудоемкой методике сплавления с KF.

## и) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С ЭРИОХРОМЦИАНИНОМ R

Эриохромцианин R, 2''-сульфо-3,3'-диметил-4-оксифуксон-5,5'-дикарбоновая кислота (XXXIX), представляет собой еще один трифенилметановый краситель, который образует интенсивно окрашенные комплексы или лаки со многими металлами.



XXXIX

По литературным данным это соединение известно главным образом как качественный и колориметрический реагент на алюминий. Он был предложен также в качестве комплексонометрического индикатора для определения циркония [59] и для косвенного комплексонометрического метода определения алюминия [60]. Это практически специфический реагент на бериллий в средах, содержащих ЭДТА [61]; он был использован также для очень чувствительного капельного метода обнаружения на бумаге по Могильнеру [62], для количественного определения методом кольцевой печи по Уэсту и Могильнеру [63] и, наконец, для определения Ве методом хроматографии на бумаге по Адеру и Алону [64]. Чтобы сделать реакцию более селективной при работе по методу кольцевой печи, авторы использовали натриевую соль НТА, но позднее они перешли на бумагу, импрегнированную растворами ЭДТА.

Колориметрический метод определения Ве в комбинации с ЭДТА предложил Хилл [65], который исследовал также основ-

ные условия проведения анализа. Сам краситель при рН от 7 до 10 имеет максимум поглощения при 512 нм. Окраска комплекса зависит от рН раствора. Оптимальным является рН 9,8, при котором максимум поглощения комплекса находится при 512 нм, а красителя — при 432 нм. Окраска комплекса при этом рН не зависит от небольшого избытка ЭДТА; комплекс образуется почти мгновенно и, кроме того, довольно устойчив. В этих условиях ряд элементов, связанных в комплекс с ЭДТА, не выпадает в осадок в виде гидроокисей. Исключение представляет трехвалентное железо, которое постепенно образует гидроокись. Чтобы не превышать при нейтрализации указанного значения рН (9,8), в данном случае лучше использовать КОН. В более высоких концентрациях трехвалентное железо, естественно, мешает определению, так как его комплекс с ЭДТА сам по себе окрашен; поэтому железо должно присутствовать только в двухвалентной форме. Ниже будут упомянуты некоторые практические примеры, приведенные автором. Заслуживают внимания и химические свойства реагента. Хромофорная группа, по данным Хилла [61], легко восстанавливается, например, бисульфитом или гидросульфитом натрия. Эта реакция при более низких рН протекает очень быстро. Все другие восстановители: гидроксилламин, сероводород, тиоацетат — менее эффективны. Восстановление хромофора обратимо. Так, алюминиевый комплекс легко разлагается под действием гидросульфита, но окраска полностью восстанавливается при добавлении 1—2 капель перекиси водорода. Окислители на этот реагент не действуют.

Шигемацу и Табуши [15] применяли колориметрический метод Хилла после экстракции бериллия раствором ацетилацетона в хлороформе из среды с рН 7—8 в присутствии ЭДТА. Они сообщают, что такой метод экстракции дает 97%-ное извлечение и его можно применять для анализа продуктов атомного распада.

### *Практическое применение*

#### *Определение бериллия в алюминии [65]*

**Методика.** В стакане емкостью 250 мл к 1,000 г пробы приливают 20 мл HCl (1:1) и нагревают на электрической плитке, пока проба не растворится. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют до метки.

Аликвотную часть раствора объемом 1,00 мл переносят в мерную колбу на 50 мл, добавляют 5 мл 5%-ного ЭДТА, 5 мл 5%-ного ацетата натрия и 5 мл 0,09%-ного эриохромцианина R. Устанавливают рН 9,7—9,8, титруя 10%-ным раствором NaOH из бюретки. Окраска эриохромцианина R из красной переходит в желтую и, наконец, в темно-фиолетовую. По достижении по-

следней конечной точки добавляют 5 капель 10%-ной  $\text{HCl}$ , чтобы получить рН 9,7—9,8, разбавляют до метки и перемешивают. Можно также устанавливать рН с помощью рН-метра.

Поглощение измеряют относительно холостой пробы алюминия, не содержащего Ве. Холостую пробу обрабатывают, выполняя все операции, предписываемые методикой. Измерения можно проводить в кюветах с  $l=2$  см при 512 нм. Процентное содержание Ве определяют по заранее построенной калибровочной кривой.

#### *Определение бериллия в стали [65]*

*Методика.* Обрабатывают 1,000 г пробы, как и пробу алюминия (см. выше), но рН устанавливают 10%-ным раствором КОН. Железо должно быть в восстановленном состоянии. Поглощение измеряют относительно холостой пробы стали, не содержащей Ве, которую подвергают тем же операциям.

#### *Определение бериллия в меди [65]*

*Методика.* В стакане емкостью 250 мл к 1,000 г пробы добавляют 20 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1). Раствор нагревают, а затем кипятят, чтобы удалить окислы азота; охлаждают и разбавляют до 100 мл в мерной колбе.

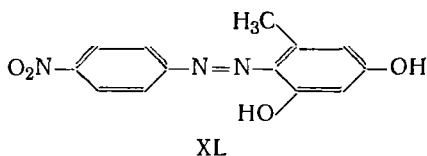
Аликвотную часть раствора объемом 1 мл переносят в мерную колбу на 50 мл и добавляют 5 мл 5%-ной ЭДТА, 5 мл 5%-ного ацетата натрия и 5 мл 0,09%-ного раствора эриохромцианина R. Вносят достаточное количество 10%-ного KSCN (обычно 2 мл), чтобы обесцветить голубые комплексы двухвалентной меди, и устанавливают рН с помощью NaOH. Разбавляют до метки, перемешивают и поступают, как описано выше.

Аналогичная методика приведена авторами для определения Ве в титане, который удерживают в растворе с помощью перекиси водорода. При анализе окислов пробу следует разлагать соляной кислотой и потом фильтровать, чтобы удалить двуокись кремния. Далее поступают, как при анализе силикатов.

## к) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С 4-(*n*-НИТРОФЕНИЛАЗО)ОРСИНОМ

Комаровский и Полуэктов [66] предложили 4-(*n*-нитрофенилазо)орсин (XL) для обнаружения бериллия уже в 1934 г. Этот чувствительный реагент дает с бериллием оранжево-красный лак. Реакцию можно использовать в качестве капельного метода определения 0,2 мкг Ве в 0,04 мл в щелочной среде при разведении 1 : 200 000. Определению мешают многие элементы, но их можно частично маскировать KSCN.





Этот реагент был предложен для колориметрического определения Ве в алюминии и его сплавах [67], минералах и рудах [68].

Винчи [69] использовал эту реакцию для колориметрии Ве, одновременно маскируя некоторые элементы ЭДТА. Развитие окраски не совсем соответствует закону Ламберта—Бера, даже если измерять поглощение при оптимальной длине волны (515 нм). Однако тщательно регулируя pH, строго соблюдая концентрации реагентов, температуру и концентрацию мешающих элементов, можно получить удовлетворительную экспериментальную кривую. Щелочность растворов легко регулировать, применяя цитратно-боратный буферный раствор.

Ковингтон и Майлс [70] применили этот метод для определения бериллия в титане и некоторых его сплавах, а Хайзер и сотр. [71] — для определения Ве в атмосфере. Первая методика описана более подробно: ее большое преимущество, по-видимому, заключается в простоте.

### Практическое применение

#### Определение бериллия в титане [70]

**Принцип метода.** Пробу растворяют, титан маскируют перекисью водорода, другие элементы можно маскировать ЭДТА.

**Методика.** Растворяют 5 г пробы в HCl (1:1) или в 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, охлаждают, разбавляют до 100 мл и отбирают аликвотную порцию, содержащую 0,05—0,6 мг Ве и не более 5 мг Mg, 20 мг Са, 10 мг Fe, 35 мг Al и 100 мг Ti.

Аликвотную часть переносят в колбу Эрленмейера и разбавляют приблизительно до 15 мл. Добавляют 15 мл 3%-ной H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 5 мл раствора хелатирующего агента (см. ниже). Устанавливают pH 5,5, используя 2 н. NaOH или HCl, смотря по обстоятельствам. Выдерживают 5 мин.

Добавляют 10 мл буферного раствора и выдерживают 5 мин. Переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают ровно 10 мл раствора красителя, дистиллированной водой доливают до метки и выдерживают 10 мин.

Определяют процент пропускания при 515 нм на спектрофотометре, отрегулированном на 100%-ное пропускание холостой пробы, не содержащей титана.

**Реагенты.** Буферный раствор. В небольшом количестве воды растворяют 116 г лимонной кислоты, 58,7 г безводного бората натрия и 216 г NaOH и разбавляют до 1 л.

Раствор красителя. В 500 мл 0,1 н. NaOH растворяют 0,150 г 4-(*n*-нитрофенилазо)орсина, перемешивая механической мешалкой в течение 5 ч, и фильтруют через слой асбеста. Хранят в посуде из красного (малоактиночного) стекла. Раствор готовят 1 раз в месяц.

Хелатирующий агент. Разбавляют 1 объем 47%-ного водного раствора тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты 3 объемами воды.

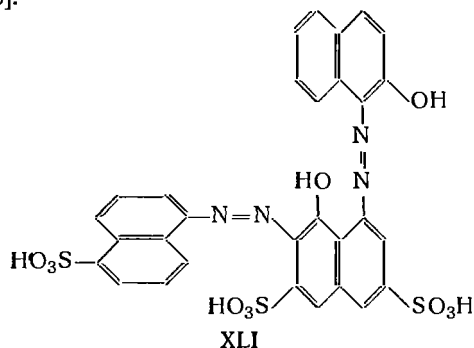
**Замечание.** Последний раствор можно заменить раствором аналитически чистой ЭДТА, имеющим соответствующую концентрацию и щелочность.

Авторы применяли эту методику и для анализа сплавов титана. Хорошие результаты были получены даже при низких (0,03—1,33%) содержаниях бериллия. Для каждой серии определений стандартное отклонение было меньше 0,006%. Другие элементы при анализе обычных выпускаемых промышленностью сплавов, содержащих не более 2,5% Fe, 2,5% Cr, 6% Al, 2,5% Mo, 4% V и 5% Mg, не мешали.

## л) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С ПРОЧНЫМ СУЛЬФОНОВЫМ ЧЕРНЫМ F

Белчер, Клоуз и Уэст [72] тщательно изучили бис-окси-бис-азокраситель прочный сульфоновый черный F (индекс цвета № 26990). Этот краситель (XLI) использовали в очень чувствительном спектрофотометрическом методе определения меди.

Реакция с бериллием очень интересна. Было обнаружено, что образовавшийся комплекс не разлагается под действием фторидов. Кабрера и Уэст [72] использовали реакцию в селективном колориметрическом методе определения Be в присутствии ЭДТА [73].



Реакция протекает в щелочной среде в интервале рН от 11,0 до 11,2. Окраска развивается постепенно в течение 1,5 ч и остается устойчивой 24 ч. Спектры поглощения несвязанного красителя и его комплекса с Ве состава 1:1 необычны для колориметрического метода. Например, при 630 нм реагент имеет большее поглощение, чем комплекс с Ве. Следовательно, калибровочную кривую и все другие аналитические данные следует снимать, используя для настройки инструмента на нуль растворы комплекса Ве и измерять поглощение растворов красителя относительно растворов комплекса. В этих условиях закон Ламберта—Бера строго соблюдается для 0—7,2 мкг Ве при использовании 0,0001 М растворов Ве, всегда разбавляемых до 100 мл (см. ниже). Молярный коэффициент погашения комплекса равен 13 700, что эквивалентно 0,007 мкг/см<sup>2</sup> по шкале Сенделла.

Как и во всех других реакциях, элементы, образующие цианидные комплексы, как, например, Cu, Ni, мешают определению, но в аммиачной среде их можно маскировать избытком KCN. Определению Ве не мешают следующие элементы (в 10-кратном избытке): Ag, Hg, Cu, Ni, Co, Zn, Cd; не мешают также Pb, As, W, Mo, Sn<sup>IV</sup>, V<sup>V</sup>, Al, Mg и Fe<sup>III</sup>.

В присутствии Fe<sup>III</sup> происходит незначительное изменение окраски, но даже 10-кратный избыток этого металла не влияет на результаты определения Ве при 630 нм. В присутствии Ca, Sr и Ba отмечены слегка завышенные результаты. Авторы объясняют это наличием следов Ве в соответствующих солях. В присутствии Sn<sup>II</sup> и Cr<sup>III</sup> получаются сильно заниженные результаты, но эти металлы можно окислить до высших валентных состояний, в которых они не влияют на результаты определения при 630 нм. Низкие результаты получаются также в присутствии Zr и Ti из-за соосаждения Ве в виде Ве(ОН)<sub>2</sub>. Добавление ЭДТА приводит к полному устранению помех со стороны Zr и значительно снижает помехи со стороны Ti. Mn<sup>II</sup> тоже превосходно маскируется под действием ЭДТА, в то время как цианистого калия для маскирования этого металла недостаточно.

Восстановители, вызывающие красное окрашивание, например Sn<sup>II</sup>, аскорбиновая кислота, сульфид и гидроксилламин, мешают реакции. Реакцию можно проводить в присутствии цианида и ЭДТА. На определение не влияет 10-кратный избыток фторида, цитрата и тартрата, но такое же количество фосфата дает отрицательную ошибку, которой можно пренебречь.

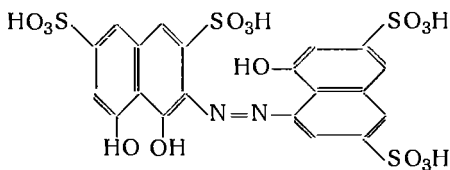
По оценке, эта реакция менее чувствительна, чем флуориметрическая реакция с морином, которая требует предварительного отделения бериллия электролизом, экстракцией или с помощью ионообменных смол. Однако она более селективна, чем реакции с сульфосалициловой кислотой или хинизарин-2-сульфо-

кислотой и другими реагентами. По чувствительности она приближается к ацетилацетоновому методу; и хотя последний в два раза чувствительнее ( $\epsilon = 31\,600$ ), но при этом определению мешают ацетат, цитрат, аммиак и алюминий. Чистый реагент и его комплекс с Ве очень устойчивы. В присутствии KSCN и ЭДТА реакция на много селективнее, чем все другие методы, в которых на ЭДТА возлагается главная роль в устранении помех.

## м) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ С БЕРИЛЛОНАМИ

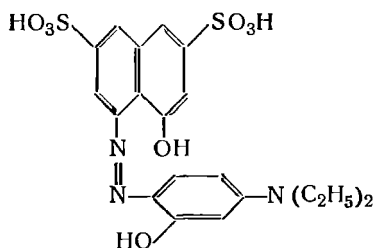
«Бериллонами» называются азокрасители, содержащие один или два замещенных нафталиновых ядра. Наименьшее значение имеет бериллон I, который образуется сочетанием Н-кислоты с диазотированной Н-кислотой (Н-кислотой обозначают 4-амино-5-оксинафталин-2,7-дисульфокислоту). Бериллон I дает чувствительную цветную реакцию с кобальтом и бериллием при рН 5,6—6,0 (ацетатный буферный раствор). Оба эти металла можно определить при концентрации 0,2 мкг в 5 мл [74].

Бериллон II (XLII) [74] получается сочетанием диазотированной Н-кислоты с хромотроповой кислотой. Конденсация Н-кислоты с *m*-диэтиламинофенолом приводит к образованию бериллона III (XLIII) [75]. В кислой среде растворы бериллона II имеют красный цвет, в нейтральной или щелочной — фиолетовый. С бериллием при рН 5,1—6,2 и 11,5—14 образуется голубой комплекс. В кислой или щелочной среде голубые комплексы образуют и некоторые другие катионы. Каранович [76] сообщает, что бериллон II с Ba, Li, Pb, Cd, Zn, As, Hg, Sn, Sb, W, V, Os, Pr, Na и K не дает цветной реакции. За исключением трехвалентного железа, мешающее действие других катионов можно ограничить, добавляя ЭДТА. Это применимо и к колориметрическому определению Ве [74]. Бериллон II использовали для определения Ве в бронзах [77], рудах [42], в пресной воде [78] и в биологических материалах [79, 80].



XLII, бериллон II

3-(8-окси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо)хромотроповая кислота



XLIII, бериллон III

4-окси-5-(4-диэтиламино-2-оксифенилазо)нафталин-2,7-дисульфокислота

Бериллон II, по-видимому, несколько не селективнее некоторых ранее описанных реагентов. Бериллон III в этом отношении превосходит бериллон II, о чем свидетельствуют литературные данные [81, 82]; ниже он будет описан подробнее.

Пакалнс и Флинн [82], сравнивая бериллон II и бериллон III с хромазуролом S, установили, что бериллон III превосходит оба других реагента по чувствительности и в отношении помех со стороны других катионов, особенно хрома.

Молярные коэффициенты поглощения приведенных выше комплексов равны 12000 (с бериллоном II при 630 нм), 6300 (с хромазуролом S при 569 нм) и 19200 (с бериллоном III при 526 нм). Закон Ламберта—Бера соблюдается при содержании в 1 мл раствора 0,08—0,32, 0—2,0 и 0,0—0,18 мкг Be соответственно.

При 526 нм комплекс Be—бериллон III дает широкий пик поглощения, которое измеряют относительно холостой пробы. Приведенный для него коэффициент поглощения эквивалентен 0,0047 мкг/см<sup>2</sup> по шкале Сенделла. Его окраска устойчива не менее 48 ч. Температурный коэффициент равен  $-0,4\%/^{\circ}\text{C}$  в диапазоне температур от 15 до 35 $^{\circ}\text{C}$ . В данном случае большую роль играет концентрация реагента, так как его поглощение может быть очень большим. Авторы рекомендуют в качестве оптимальной 0,004%-ную концентрацию; оптическая плотность этого раствора относительно воды весьма велика (0,91). Определение селективно, если в качестве маскирующих агентов использовать одновременно ЭДТА и триэтаноламин. Другие подробности можно найти в методике.

**Методика** [82]. Порцию (5 мл или меньше) слабокислого раствора пробы, содержащую 10 мкг Be, переносят пипеткой в мерную колбу на 50 мл. В другой порции определяют количество 10%-ного раствора NaOH, необходимого для нейтрализации несвязанной кислоты. Добавляют 2,5 мл раствора комплексобразующего агента, 2 мл 10%-ного раствора NaOH плюс предварительно определенное количество NaOH и раствор вы-

держивают 5 мин. Затем разбавляют его приблизительно до 35 мл и выдерживают еще 5 мин. Приливают 10,00 мл 0,020%-ного бериллона III и разбавляют до метки. Измеряют оптическую плотность в кювете с  $l=1$  см при 526 нм относительно холостой пробы с реагентами. Если в растворе присутствуют  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Th}$  или  $\text{Zr}$ , отсчет необходимо сделать в течение 10 мин.

**Реагенты.** Раствор бериллона, 0,020%-ный. Суспендируют 0,050 г в 25 мл воды и 0,25 мл 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , перемешивают и полученный раствор разбавляют до 250 мл.

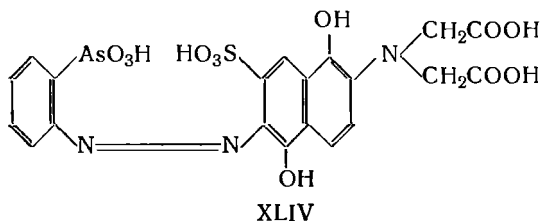
**Комплексообразующий раствор.** Растворяют 10 г динатриевой соли ЭДТА в 80 мл воды, добавляют 6 мл триэтаноламина и разбавляют до 100 мл.

**Замечание.** Большинство элементов при соотношениях до 1 : 200 (по весу) не оказывают сильного мешающего действия. Хром при содержании его в указанном количестве может дать почти 100%-ную ошибку при использовании бериллона II, а при использовании бериллона III — ошибку в  $-2\%$ , если в 50 мл раствора содержится 5 мкг  $\text{Cr}$ . Авторами приведены соответствующие данные о мешающем действии других элементов: для титана  $-33$  и  $-6\%$ , для меди  $+9$  и  $+2\%$  (10 мкг  $\text{Cr}$  в 50 мл); первая цифра относится к бериллону II, а вторая — к бериллону III.

Как показали результаты этого исследования, определению мешают лишь большие концентрации  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  и  $\text{Mn}$ , особенно если измерять поглощение по истечении 10 мин. Имеет значение и концентрация  $\text{NaOH}$ : в описанной выше методике допустимы отклонения в  $\pm 0,4$  мл 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$ .

Узкий диапазон выполнимости закона Ламберта—Бера, несомненно, следует отнести к числу недостатков метода (0,0—0,18 мкг  $\text{Cr}$  в 1 мл). Хромазурол S (0,0—2,0 мкг  $\text{Cr}$  в 1 мл) с этой точки зрения предпочтительнее.

Буданова и Пинаева [83] предложили использовать для определения  $\text{Cr}$  бериллон IV [83]. Бериллон IV представляет собой N-[6-(2-арсонилфенилазо)-1,5-диокси-7-сульфо-2-нафтил]-иминодиуксусную кислоту (XLIV). Сообщается, что это более подходящий, чем бериллон II, реагент, так как в случае применения бериллона IV ЭДТА маскирует алюминий более эффективно



Авторы использовали реакцию с бериллоном IV для определения бериллия в алюминии. Удовлетворительные результаты были получены при содержании бериллия 0,01—0,9%.

**Методика.** Навеску (1 г) алюминия растворяют в 40 мл HCl (1:1), добавляют 5—6 капель HNO<sub>3</sub>. Охлажденный раствор разбавляют до 250 мл. Аликвотную часть (2 или 10 мл) обрабатывают 2 или 8 мл 10%-ного ЭДТА, 10 или 5 мл 0,1%-ного водного бериллона IV и 30 мл 25%-ного раствора гексаметилентетрамина и разбавляют до 100 мл. Поглощение измеряют при 530 нм в кювете с  $l=1$  или 5 см относительно аналогично подготовленного раствора чистого алюминия. Железо, марганец, медь и никель не мешают определению.

## н) НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ

Эта монография не претендует на то, чтобы быть исчерпывающим справочником о всех реагентах, предложенных для определения того или другого элемента. В частности, это относится к бериллию, для которого предложен ряд других методов определения, основанных на простом маскировании мешающих элементов путем добавления ЭДТА, ДЦТА, KCN или других соединений. Если слегка изменить строение молекулы органического реагента, то это будет уже новое соединение; за исключением «некоторых деталей», о нем без риска можно сказать, что это тоже ценный реагент на данный элемент. Так, для колориметрического определения бериллия предложены [84] три производных хромотроповой кислоты; можно было бы привести целый ряд примеров подобного типа.

Применение некоторых других реагентов в сочетании с ЭДТА весьма сомнительно, но об этой возможности все-таки следует упомянуть: это 3-окси-2-нафтойная кислота [85, 86], плазмкоринт В [87], хромотроп 2R [88], торин [89], 8-оксихинальдин [90, 91], хлорфосфоназо [92], а также ксиленоловый оранжевый [93] и многие другие. Насколько полезны эти соединения, покажет только будущее.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merril J. R., Honda M., Arnolds J. R., Anal. Chem. 32, 1420 (1960).
2. Flaschka H., неопубликованные данные.
3. Старостин В. В., Спицын В. И., Силина Г. Ф., ЖНХ, 8, 660 (1963).
4. Адамович Л. П., Нанадайло И. Н., ЖНХ, 16, 158 (1961).
5. Přibil R., Kucharský J., Chem. listy, 44, 153 (1950); Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 132 (1950).
6. Huré J., Kremer M., le Berquier F., Anal. Chim. Acta, 7, 37 (1952).

7. Adam J. A., Booth E., Strickland J. D. H., Anal. Chim. Acta, **6**, 462 (1952).
8. Shigematsu K., Tabushi M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **80**, 162 (1959); Anal. Abs., **7**, № 389 (1960).
9. Maekawa S., Yoneyama Y., Japan Analyst, **10**, 732 (1961); Anal. Abs., **10**, № 3245 (1963).
10. Sudo E., Ogawa H., Japan Analyst, **13**, 406 (1964); Anal. Abs., **13**, № 3425 (1966).
11. Ota K., Nippon Kinzoku Gakkaishi, **28**, 338 (1964); Anal. Abs., **13**, № 1180 (1966).
12. Shigematsu T., Tabushi M., Isojima F., Japan Analyst, **11**, 752 (1962); Anal. Abs., **11**, № 2709 (1964).
13. Рыбцов А. Ф., Сборник трудов по судебн. мед. и судебн. хим., Пермь, **1961**, 236.
14. Sill C. W., Willis C. P., Geochim. Cosmochim. Acta, **26**, 1209 (1962); Anal. Abs., **10**, 1715 (1963).
15. Shigematsu T., Tabushi M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **80**, 1959 (1960); Anal. Abs., **7**, № 388 (1960).
16. Shigematsu T., Tabushi M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **84**, 131 (1963); Anal. Abs., **12**, № 2663 (1965).
17. Scribner W. G., Borchers M. J., Treat W. J., Anal. Chem., **38**, 1779 (1966).
18. Meek H. V., Banks Ch. V., Anal. Chem., **22**, 1512 (1950).
19. Бугаева Н. И., Мироненко Л. К., Завод. лаб., **30**, 419 (1964).
20. Hahn F. L., Wolf H., Jäger G., Ber., **57**, 1394 (1924).
21. Васильев П. И., Сборник науч.-техн. информ., Мин. геологии и охраны недр, **1955**, 131.
22. Karve V. M., Indian Chem. J., **3**, 537 (1965); Anal. Abs., **14**, № 1895 (1967).
23. Fletcher M. H., White C. E., Sheftel M. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 179 (1946).
24. Пржевальский Е. С., Белявская Т. А., Головина А. П., Вестник МГУ, **1956**, 131.
25. Cucci M. V., Neumann F. W., Mulryan J. B., Anal. Chem., **21**, 1358 (1949).
26. Owens E. G., Yoe J. H., Anal. Chem., **32**, 1345 (1960).
27. Owens E. G., Yoe J. H., Talanta, **8**, 505 (1961); Anal. Abs., **9**, № 984 (1962).
28. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., **24**, 1056 (1952).
29. Crawley R. H. A., Anal. Chem. Acta, **22**, 413 (1960); Anal. Abs., **8**, № 38 (1961).
30. Tsuchiya Y., Japan Analyst, **9**, 934 (1960); Anal. Abs., **9**, № 3613 (1962).
31. Адамович Л. П., Юцис Б. В., Завод. лаб., **28**, 920 (1962).
32. Цывина Б. С., Огарева М. Б., Завод. лаб., **28**, 917 (1962).
33. Zermatten H. L. J., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **36**, 899 (1933).
34. Welcher F. J., Organic Analytical Reagents, vol. 4, 372—373, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1948.
35. Feigl F., Spot Tests, vol. 1, 4th English editions, p. 182, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, New York, 1954.
36. Sandell E. B., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **12**, 674 (1940).
37. Laitinen H. A., Kivalo P., Anal. Chem., **24**, 1467 (1952).
38. Sill C. W., Willis C. P., Anal. Chem., **31**, 598 (1959).
39. Sill C. W., Willis C. P., Elygare J. K., Jr., Anal. Chem., **33**, 1671 (1961).
40. May I., Grimaldi F. S., Anal. Chem., **33**, 1251 (1961).
41. Щербов Д. П., Плотникова Р. Н., Завод. лаб., **27**, 1058 (1961).
42. Суворовская Н. А., Воскресенская М. М., Мельникова Т. А., Науч. сообщ. ин-та горн. дела АН СССР, **6**, 63 (1960).
43. Holzebecher Z., Pokorný J., Chem. listy, **54**, 470 (1960); Anal. Abs., **8**, № 460 (1961).
44. Florence T. M., Anal. Chim. Acta, **20**, 472 (1959).
45. Sill C. W., Willis C. P., Geochim. Cosmochim. Acta, **26**, 1209 (1962); Anal. Abs., **10**, № 1715 (1963).



46. Brill J., Pruvot E., Mikrochim. Acta, 1960, № 4, 577; Anal. Abs., 8, № 459 (1961).
47. Мустафин И. С., Матвеев Л. О., Завод. лаб., 24, 259 (1958).
48. Theis M., Z. anal. Chem., 144, 192 (1955).
49. Herrmann W., Geyer R., Mikrochim. Acta, 1963, 495.
50. Musil A., Theis M., Z. anal. Chem., 144, 361, 427 (1955).
51. Theis M., Z. anal. Chem., 144, 106, 275 (1955).
52. Willard H. H., Horton C. A., Anal. Chem., 22, 1190 (1950).
53. Wood J. H., Mikrochim. Acta, 1955, 11; Anal. Abs., 2, № 1769 (1955).
54. Silverman L., Shideler M. E., Anal. Chem., 31, 152 (1959).
55. Katsube Y., Uesugi K., Yoe J. H., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 72 (1961); Anal. Abs., 9, № 3048 (1962).
56. Адамович Л. П., Моргуль-Мешкова О. В., Юцис Б. В., ЖАХ, 17, 678 (1962).
57. Pakalns P., Australian At. En. Comm., Rep. AAEC/TM-175; Anal. Abs., 11, № 502 (1964).
58. Pakalns P., Anal. Chim. Acta, 31, 576 (1964); Anal. Abs., 13, № 1684 (1966).
59. Fritz J. S., Fulda M. O., Anal. Chem., 26, 1257 (1956).
60. Sajó I., Mygyar Kem. Foly, 59, 319 (1953).
61. Hill U. T., Anal. Chem., 28, 1419 (1956).
62. Mohilner P. R., Anal. Chem., 35, 1103 (1963).
63. West P. W., Mohilner P. R., Anal. Chem., 34, 558 (1962).
64. Ader D., Alon A., Analyst, 86, 125 (1961).
65. Hill U. T., Anal. Chem., 30, 521 (1958).
66. Комаровский А. С., Полуэктов Н. С., Microchemie, 14, 315 (1934).
67. Stross W., Osborn G. H., J. Soc. Chem. Ind., 63, 249 (1944); 39, 39 (1945).
68. Osborn G. H., Stross W., Metallurgia, 30, 3 (1944); Chem. Abs., 39, 881 (1945).
69. Vinci F. A., Anal. Chem., 25, 1580 (1953).
70. Covington L. C., Miles M. J., Anal. Chem., 28, 1728 (1956).
71. Hiser R. A., Donaldson H. M., Schwenzfeier C. W., Am. Ind. Hygiene Assoc. J., 22, 280 (1961).
72. Belcher R., Close R. A., West T. S., Chem. and Ind. (London), 1957, 1647.
73. Cabrera A. M., West T. S., Anal. Chem., 35, 311 (1963).
74. Лукин А. М., Заварихина Г. Б., ЖАХ, 11, 393 (1956).
75. Кузнецов В. И., Большакова Л. И., Фан Мин-Э, ЖАХ, 18, 160 (1963).
76. Каранович Г. Г., ЖОХ, 11, 400 (1956).
77. Маркман А. Л., Галкина Л. Л., Узб. хим. журн., 1962, 4, 5—7, Anal. Abs., 10, № 5071 (1963).
78. Эристави Д. И., Броучек Ф. И., Эристави В. Д., Труды Груз. политехн. ин-та, 1966, № 108, 41—45.
79. Рубцов А. Ф., Сборник трудов по судебн. мед. и судебн. хим., Пермь, 1961, 236—240.
80. Розенберг П. А., Лаб. дело, 9, 11 (1963).
81. Кузнецов В. И., Большакова Л. И., Фан Мин-Э, ЖАХ, 18, 160 (1963).
82. Pakalns P., Flynn W. W., Analyst, 90, 300 (1965); Anal. Abs., 13, № 4692 (1966).
83. Буданова Л. М., Пинаева С. Н., Завод. лаб., 32, 401 (1966).
84. Majumdar A. K., Chatterjee A. B., Z. anal. Chem., 202, 323 (1964); Anal. Abs., 12, № 3752 (1965).
85. Черкесов А. И., Жигалкина Т. С., Труды Астрах. техн. ин-та рыбн. пром. и хоз-ва, 1962, 25—49.
86. Kirby G. F., West T. S., Woodward C., Anal. Chem., 37, 137 (1965); Anal. Abs., 13, № 2236 (1966).
87. Uesugi K., Katsube Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 194 (1966); Anal. Abs., 14, № 3049 (1967).

88. *Popa G., Nagoiu D., Vasilescu C.*, Acad. R.P.R. Stud. Cercet. Chim., **9**, 629 (1961); Anal. Abs., **10**, № 3103 (1963).
89. *Athavale V. T., Iyer C. S. P., Tillu M. M., Vaidya G. M.*, Anal. Chim. Acta, **24**, 263 (1961).
90. *Kida K., Abe M., Nichigaki S., Kobayashi K.*, Japan Analyst, **9**, 1031 (1960); Anal. Abs., **9**, № 3614 (1962).
91. *Kida K., Abe M., Nishigaki S., Kusaka T.*, Japan Analyst, **10**, 663 (1961); Anal. Abs., **10**, № 3470 (1963).
92. *Лукьянов В. Ф., Лукин А. М., Князева Е. М., Калинина И. Д.*, ЖАХ, **18**, 562 (1963).
93. *Otomo M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 730 (1965); Anal. Abs., **13**, № 5405 (1966).

## СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rutkowski W.*, Fluorimetric determination of trace amounts of beryllium in silicate minerals with morin. II. Beryllium separation and results, Chem. Anal. Warsaw, **8**, 389 (1963); Anal. Abs., **11**, № 3002 (1964).
2. *Sutton D. C.*, Beryllium determination in urine by exchange separation and fluorimetric measurement (with morin), U. S. Atomic En. Comm., Rep. HASL-134, 1963; Anal. Abs., **11**, № 3804 (1964).
3. *Popa G., Baiulescu G., Barbulescu N., Ilie V. A.*, Spectrophotometric determination of beryllium (with 4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazo)-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one), Acad. R.P.R. Stud. Cercet. Chim., **11**, 291 (1963); Anal. Abs., **11**, № 5366 (1964).
4. *Umemoto S.*, Spectrophotometric determination of beryllium with Eriochrome Cyanine R, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 845 (1956); Anal. Abs., **4**, № 3862 (1957).
5. *Riley J. M.*, A rapid fluorimetric determination method of beryllium (with morin), U. S. Bur. Mines. Rep. Invest., 1956, № 5282, Anal. Abs., **4**, № 3863 (1957).
6. *Буданова Л. М., Жукова Н. А.*, Завод лаб., **25**, 411 (1959).
7. *Белявская Т. А., Колосова И. Ф.*, ЖАХ, **19**, 1162 (1964).
8. *Адамович Л. П., Мирная А. П.*, ЖАХ, **18**, 292 (1963).
9. *Дунаева Ю. Н.*, Труды Свердловского сельхоз. ин-та, **11**, 509 (1964).
10. *Hattori T., Tsukahara I., Yamamoto T.*, Spectrophotometric determination of beryllium in aluminium-, magnesium- and copper-base alloys with Arsenazo I, Japan Analyst, **15**, 41 (1966); Anal. Abs., **14**, № 5296 (1967).

## 14. МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

В высших валентных состояниях молибден и вольфрам образуют с ЭДТА, ДЦТА и другими комплексами очень непрочные комплексы. Комплекс пентавалентного Мо с ЭДТА наиболее устойчив, поэтому именно ЭДТА следует использовать в качестве маскирующего агента для всех мешающих соединений. Применение ЭДТА в колориметрических методах определения Мо и особенно W ограничено. Многие колориметрические и экстракционные методы характеризуются значительной селективностью или проводятся в довольно кислой среде, где маскирующее действие перестает иметь практическое значение.

Для определения Мо наиболее широко применяется реакция с роданидом. В результате реакции в кислой среде в присутст-

вии хлорида олова появляется красная или красновато-коричневая окраска. Продукт реакции можно экстрагировать циклогексаном, эфиром, бутилацетатом или раствором изоамилового спирта в четыреххлористом углероде. Реакция требует большой тщательности в соблюдении всех условий и зависит от многих факторов, например от кислотности раствора, концентрации родамида и времени выдерживания. Многие элементы не мешают определению. Исключение составляют  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$  и  $\text{Re}$ . Бермехо Мартинец и Прието Боуза [1] рекомендовали устранять влияние  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$  и  $\text{Co}$  при помощи ЭДТА. Применение ЭДТА в случае  $\text{Cr}$  может быть очень эффективно, так как фиолетовый комплекс хрома с ЭДТА, образующийся при кипячении, очень устойчив даже в относительно кислых растворах. Окраска других комплексов ЭДТА мешает, поэтому их надо экстрагировать. Титан можно маскировать фторидом.

В цитированной работе приведена только «общая методика», которая позже была применена для определения  $\text{Mo}$  в почвах [2], сталях [3] и растительном материале [4]. Описание соответствующих методик дано в указанных работах.

Среди реакций, в которых для повышения селективности колориметрического определения  $\text{Mo}$  применяется ЭДТА, следует упомянуть реакцию с морином [5]. Комплекс молибдена с морином в присутствии ЭДТА экстрагируется *n*-бутанолом. Реакция пригодна для определения  $\text{Mo}$  (чувствительность 0,05 мкг  $\text{Mo}$  на 5 мл), в частности колориметрически; нижний предел равен 1 мкг  $\text{Mo}$  на 20 мл; поглощение измеряют при 430 нм в кюветах с  $l=3$  см. Весьма вероятно, что аналогичным способом можно определять вольфрам [6].

Бусев и Джан-Фань [7] предложили для отделения и колориметрического определения  $\text{Mo}$  хлорид 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия. Образующийся комплекс экстрагируется хлороформом и имеет молярный коэффициент погашения 50 400 при 535 нм. Чувствительность метода 0,01 мкг/мл  $\text{Mo}$ . Определению не мешают  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Cr}$ . Висмут и железо (в высокой концентрации) можно маскировать ЭДТА; вольфрам мешает.

Гораздо более удобный реагент на молибден — пирогалловый красный (стр. 297). Такеучи и Шийё [8] обнаружили, что этот индикатор образует в слабокислой среде с шестивалентным молибденом голубой комплекс, если присутствует бромид триметилдодecilаммония. Максимум поглощения находится при 587 нм, и поглощение пропорционально концентрации при содержании  $\text{Mo}$  2—15 мкг на 50 мл. Реакция высокоселективна в присутствии ЭДТА и фторида. Определению мешают  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  и  $\text{Au}$ . В присутствии ЭДТА и фторида реакция с вольфрамом протекает очень медленно.  $\text{W}$  в одинаковом с  $\text{Mo}$

количестве не мешает определению, если измерение поглощения проводить в течение 5 мин после добавления реагентов к анализируемой аликвотной части.

Шестивалентный молибден реагирует также с различными азокрасителями в слабокислой среде. Реакцию с солюхромовым фиолетовым R (индекс цвета «Мордант фиолетовый» 5) исследовали Коркиш и Осман [9] и установили, что на образование красного комплекса не влияет присутствие ЭДТА, которую можно использовать для маскирования в основном Zr и некоторых других металлов. W и Fe<sup>III</sup> нельзя замаскировать, но небольшое количество последнего можно восстановить аскорбиновой кислотой. Для образования комплекса оптимальной является кислотность, создающаяся в растворах 0,1 н. HCl. Комплекс имеет максимум поглощения при 565 нм и устойчив приблизительно в течение 12 ч. С помощью этой реакции можно определить до 0,2 мкг Мо на 10 мл раствора.

Молибден в низших валентных состояниях образует интенсивно окрашенные соединения, что тоже можно использовать в колориметрии. Здесь следует упомянуть комплекс пятивалентного Мо с ЭДТА. В присутствии восстановителей типа сернокислого гидразина образуется желтый комплекс Mo<sub>2</sub>(ЭДТА) [10]. Эта реакция не очень чувствительна, но закон Ламберта—Бера выполняется в широком диапазоне концентраций — от 5 до 250 мл. Максимум поглощения комплекса находится при 298 нм. Он довольно устойчив. Вольфрам не мешает в количестве до 500-кратного избытка. В присутствии других окрашенных катионов измерения следует проводить относительно соответствующей холостой пробы (анализируемый раствор + ЭДТА без сернокислого гидразина). В цитированной работе описана общая методика, примененная авторами для чистых растворов. Относительная ошибка определения составляла 1—3%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bermejo F., Prieto A., *Chemist Analyst*, **46**, 66 (1957); *Anal. Abs.*, **5**, № 2611 (1958).
2. Bermejo F., Prieto A., *Inform. Quim. Anal. (Madrid)*, **10**, 123 (1956); *Anal. Abs.*, **4**, № 293 (1957).
3. Bermejo F., Prieto A., *Quim. e Ind. (Bilbao)*, **3**, 168 (1956); *Anal. Abs.*, **4**, № 2615 (1957).
4. Prieto A., Thesis, Univ. Santiago de Compostella, Spain, 1956.
5. Almásy G., Vigvári M., *Magyar Kem. Folyo*, **62**, 332 (1956); *Anal. Abs.*, **4**, № 2588 (1957).
6. Ishibashi N., Kohara H., *Japan Analyst*, **13**, 239 (1964); *Anal. Abs.*, **13**, № 2331 (1966).
7. Бусев А. И., Чжан Фань, *ЖАХ*, **16**, 578 (1961).
8. Takeuchi T., Shijo Y., *Japan Analyst*, **15**, 473 (1966); *Anal. Abs.*, **14**, № 6095 (1967).

9. *Korkisch J., Osman M.*, Z. anal. Chem., **171**, 349 (1959); Anal. Abs., **7**, № 3224 (1960).  
10. *Lassner E., Scharf R.*, Z. anal. Chem., **168**, 30 (1959); Anal. Abs., **7**, № 483 (1960).

## 15. ВАНАДИЙ

Пятивалентный ванадий образует с ЭДТА сравнительно неустойчивый комплекс, который не разлагается в относительно узком интервале рН 3,5—6,0. В этих условиях кажущаяся константа устойчивости характеризуется  $\log K=7-8$ . Комплексы ванадия в более низких валентных состояниях гораздо устойчивее. Для трехвалентного (комплекс  $VY^-$ ) и четырехвалентного (комплекс  $VOY^{-2}$ ) ванадия значения  $\log K$  25,9 и 18,8 соответственно. Эти комплексы тоже интенсивно окрашены.

Для определения ванадия предложено большое число более или менее селективных колориметрических методов, и их число продолжает расти. Во многих методах используют сильноокислые среды, в которых применение ЭДТА для маскирования становится бесполезным. Так, при определении по известной методике с перекисью водорода мешает титан, который тоже дает желтую окраску. При помощи ЭДТА можно было бы устранить влияние титана, однако происходит образование желтого пероксо-комплекса с  $Ti$ —ЭДТА. В других методах мешают  $Mo$  и  $W$ , так что применение ЭДТА неэффективно. Ситуация аналогична в случае некоторых методов отделения, например с использованием 8-оксихинолина.

С другой стороны, для колориметрического определения ванадия можно применять менее селективные реагенты, такие, как ПАР, ПАН и др., для повышения селективности можно использовать ЭДТА. Ниже приведено несколько примеров определения, основанного на этом принципе.

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ С ПАР

ПАР, 4-(2-пиридилазо)резорцин (стр. 350), образует с пятивалентным ванадием в слабокислой среде красный комплекс состава 1:1. Эту реакцию изучали одновременно Шийё и Такеучи [1] и Кавахата с сотр. [2]. Обе группы исследователей приводят аналогичные данные. Согласно работе [1], максимум поглощения находится при 545 нм, по данным [2] — при 540 нм. Значения молярного коэффициента погашения равны 35 000 и 28 600 соответственно, оптимальный интервал рН составляет 5,25—6,50 и 6,50 соответственно. По обоим методам закон Ламберта—Бера выполняется в области концентрации ванадия 0,1—1,0 мкг/мл. Обе группы исследователей пытались устранить влияние  $Bi$ ,  $Cd$ ,  $Co$ ,  $Cu$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Ni$ ,  $U$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Th$ ,  $Zr$ .

Будевский и Ионова [3] подробно изучили действие ДЦТА как маскирующего агента при колориметрическом определении V с ПАР на основе полярографического [4] и колориметрического [5] определений с ДЦТА и того факта, что ПАР образует гораздо более слабые комплексы, чем ЭДТА, с пятивалентным ванадием. Этот случай представляет исключение, поскольку комплексы всех других металлов с ДЦТА по крайней мере в 100 раз устойчивее соответствующих комплексов с ЭДТА. Аналогичное явление наблюдалось для уранил-иона.

По мнению этих авторов, реакция с ПАР — одна из наиболее чувствительных на ванадий, если сравнивать молярные коэффициенты погашения в оптимальных условиях. В случае ПАР  $\epsilon = 36\,000$ , тогда как с ПАН только 16 900, а с перекисью водорода всего 300. В работе [3] приведены также следующие характеристики. Максимум поглощения находится при 550 нм, комплекс устойчив в широком интервале pH, максимум поглощения фиолетового комплекса наблюдается при pH 5,5. Поглощение линейно зависит от концентрации в области 1—5 мкг V на 25 мл. В то время как ЭДТА обесцвечивает образующийся комплекс, ДЦТА почти не влияет на него; 5000-кратный избыток ослабляет окраску только на 40%.

*Методика.* 5—15 мл анализируемого слабокислого раствора, содержащего 1—5 мкг VV, 5 мл 0,05 М ДЦТА, 1 мл 2 М ацетата аммония (pH 5,5 установлен с помощью уксусной кислоты по стеклянному электроду pH-метра), смешивают с 2 мл 0,001 М ПАР. Раствор разбавляют до 25 мл и через 30 мин измеряют оптическую плотность при 550 нм относительно такой же концентрации ПАР, ДЦТА и буферного раствора.

Было изучено влияние 30 ионов на определение 1 мкг V и установлен предел отношений Me:V (по весу), при котором возникают помехи. Алюминий не мешает при отношениях до 10 000, а ряд других элементов — при отношениях до 5000. Предельное содержание некоторых элементов значительно меньше: 10:1 для индия, 1:1 для титана, 15:1 для циркония и т. д. В таких условиях совершенно не мешают в количестве по 50 мг фторид, тартрат и фосфат; молибдат тоже не влияет на определение. Некоторые сомнения существуют относительно эффекта вольфрамата, однако Джиери и Ларсон [6] считают, что он сильно мешает.

Примеры практического применения данного метода не приводятся.

*Замечание.* ПАН (а также другие производные) реагирует с ванадием почти так же, как и ПАР (стр. 380). Однако реакция с ПАН менее чувствительная, и молярный коэффициент погашения равен только 16 900 (при 615 нм после экстракции хлороформом) [7].

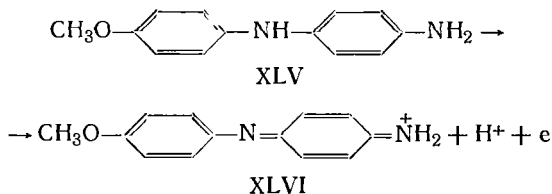
Вопрос о помехах со стороны маскирующего агента до сих пор подробно не изучен. При анализе сплавов железа железо следует либо осаждать в виде гидроокиси [7], либо отделять электролизом, а его следы количественно маскировать ЭДТА [8].

## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВИДЕ КОМПЛЕКСА V(IV) С ПИРИДИНОМ И РОДАНИДОМ

Четырехвалентный ванадий образует с роданидом в кислой среде синий комплекс, который экстрагируется 50%-ным раствором пиридина в хлороформе. Реакцию исследовали Эйрес и Скрогги [9]; поглощение измерялось при 740 нм. Этот способ можно использовать при более высоких концентрациях ванадия: надежные результаты были получены для анализа растворов с содержанием V 80—240 мкг/мл, когда измерения проводили в 1-сантиметровых кюветах. Определению мешает большое число элементов, но их допустимое содержание несколько повышается с добавлением ЭДТА. Тем не менее эти авторы рекомендуют проводить обычный электролиз на ртутном катоде.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ С ВАРИАМИНОВЫМ СИНИМ

Вариаминовый синий, хлоргидрат 4'-метокси-4-аминодифениламина (XLV), представляет собой редокс-индикатор. Его бесцветная лейкоформа превращается в метиловый эфир фенолового синего (XLVI) под действием окислителей с относительно высокими редокс-потенциалами:



Этот индикатор впервые был использован при комплексонометрическом определении железа [10, 11]. Позднее Эрдей и Шабадвари [12] применили его в качестве колориметрического реагента для определения  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  и других элементов [12]. Поглощение продукта окисления в расчете на 1 экв металла одинаково, так что для всех металлов можно использовать одну калибровочную кривую.

Эрдей и Шабадвари [13] уделили особое внимание колориметрическому определению ванадия. Эта очень чувствительная реакция пригодна для определения 0,5—20 мкг/мл V; оптимальный pH 2—5. Трудности возникали при определении V в металлическом алюминии, когда возможно наличие следов железа, которые могут окислять реагент. Поэтому было изучено влияние ЭДТА и обнаружено, что ЭДТА разлагает реагент в чистых растворах и полностью обесцвечивает голубой комплекс реагента с ванадием. При избытке алюминия ЭДТА не оказывает такого действия, поскольку она связывается алюминием (при этом не возникает помех для образования комплекса с железом). Для связывания железа требуется 30-кратный избыток ЭДТА, поэтому содержание железа должно быть заранее приблизительно известным. В случае чистого алюминия (который обычно содержит 0,005—0,02% V) в 1 г Al может содержаться несколько миллиграммов железа, и следует устанавливать соответствующую концентрацию ЭДТА. Метод довольно прост, поэтому ниже он описан подробно.

#### *Определение ванадия в чистом алюминии [13]*

**Методика.** 1 г пробы металлического алюминия, содержащей 0,004—0,05% V, растворяют в 25 мл HCl (1:1). Прозрачный раствор упаривают досуха и остаток растворяют в 20 мл ацетатного буферного раствора с pH 3. Мутный раствор (большое количество Si) следует дважды упаривать с HCl перед растворением остатка в буферном растворе. Приготовленный таким способом раствор окисляют 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  до сохранения постоянной розовой окраски, которую обесцвечивают 1—2 мл раствора щавелевой кислоты. После этого добавляют 6 мл ЭДТА (50 мг/мл), чтобы количественно связать железо, и 4 мл вариаминового синего (5 мг/мл). Через 5 мин измеряют синюю окраску со светофильтром «Pulfrich S57».

Калибровочную кривую получают, используя раствор ванадата аммония с содержанием V 20 мкг/мл.

**Реагенты.** Вариаминовый синий—HCl. 250 мг чистого соединения растворяют в 50 мл воды. Каждые 1—2 дня готовят новый раствор, так как происходит окисление кислородом воздуха.

Буферный раствор с pH 3. 925 мл 0,1 н. уксусной кислоты и 75 мл 0,1 н. ацетата натрия смешивают и доводят объем до 1 л.

ЭДТА 5 г динатриевой соли растворяют в 50 мл 0,1 н. NaOH при слабом нагревании и затем смешивают с 50 мл 0,1 н. HCl. 1 мл раствора содержит 50 мг реагента.

При применении этого метода получены удовлетворительные результаты анализа проб, содержащих 0,005—0,026% V.



## г) НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

Для колориметрического определения был предложен солюхром черный RN (индекс цвета «Mordant черный» 15). Определение необходимо проводить в метанольном растворе. Микроколичества некоторых мешающих элементов можно маскировать ЭДТА, но основное количество следует отделять при помощи соответствующих методов [14]. Заслуживают внимания методы, основанные на окраске, которую дают сами комплексы. Так, растворы ванадата можно восстановить кипячением с ЭДТА в кислой среде. В результате образуется комплекс ванадила  $\text{VOY}^2$  синего цвета, интенсивность окраски которого измеряют после охлаждения и нейтрализации при 588 нм. Метод позволяет определить 0,2—0,7 мг/мл V. Небольшие количества W и Mo не мешают определению [15]. Бермехо и Пас Кастро [16] рассмотрели метод, основанный на измерении интенсивности оранжево-желтой окраски комплекса ванадила с ДЭГТА, и установили, что в присутствии перекиси водорода определение более чувствительно. Окраска устойчива при pH—1,52—2,42; максимум поглощения находится при 426 нм. Интенсивность окраски линейно зависит от концентрации до 120 мкг/мл V.

Не совсем ясно, почему эти авторы использовали ванадил-сульфат, который тоже окисляется до ванадата перекисью водорода. Для такой окраски максимум поглощения не может находиться при 426 нм. Вероятно, образуется комплекс  $\text{V—ДЭГТА—H}_2\text{O}_2$ .

Такой метод определения более эффективен при использовании этилового эфира диаминететрауксусной кислоты [17]. Этот реагент тоже дает устойчивую окраску в присутствии  $\text{H}_2\text{O}_2$  в интервале pH 1,0—4,5; максимум поглощения также находится при 426 нм, но он более интенсивный, чем с ДЭГТА. В этом случае закон Ламберта—Бера выполняется при концентрации V до 130 мкг/мл. Катионы, не образующие окрашенных соединений, не мешают, как и Ni,  $\text{UO}_2^{2+}$ , Ce, Fe и  $\text{MoO}_4^{2-}$ , при отношении не выше 10:1. Более высокие концентрации железа можно маскировать фторидом. Кобальт (образование  $\text{CoY}^-$ ) и медь мешают определению. Насколько известно, ни один из рассмотренных методов не нашел практического применения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shijo Y., Takeuchi T., Japan Analyst, **14**, 115 (1965); Anal. Abs., **13**, № 6, 179 (1966).
2. Kawahata M., Mochizuki H., Kajiyama R., Ichibashi K., Japan Analyst, **14**, 348 (1965, Anal. Abs., **13**, № 6821 (1966).

3. *Budevsky O., Johnova L.*, *Talanta*, **12**, 291 (1965); *Anal. Abs.*, **13**, № 3525 (1966).
4. *Přibil R., Kopanica M.*, *Sbor. I. Celostátní prac. konf. anal. Chem.*, 74—81, Prague, 1953.
5. *Budevsky O., Přibil R.*, *Talanta*, **11**, 1313 (1964).
6. *Geary W. J., Larson C. N.*, *Proc. S.A.C. Conf. Nottingham 1965*, 455—461; *Anal. Abs.*, **13**, № 3526 (1966).
7. *Staten F. W., Huffman E. W. D.*, *Anal. Chem.*, **31**, 2003 (1959).
8. *Wakematsu S.*, *Japan Analyst*, **9**, 284 (1960); *Anal. Abs.*, **9**, № 3227 (1962).
9. *Ayres G. H., Scroggie L. E.*, *Anal. Chim. Acta*, **26**, 470 (1962); *Anal. Abs.*, **9**, № 5132 (1962).
10. *Flaschka H.*, *Mikrochim. Acta*, **1954**, 361.
11. *Wehber P.*, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 812.
12. *Erdey L., Szabadváry F.*, *Z. anal. Chem.*, **155**, 90 (1957).
13. *Erdey L., Szabadváry F.*, *Z. anal. Chem.*, **160**, 429 (1958).
14. *Janauer G. E., Tera F., Korkisch J.*, *Mikrochim. Acta*, **1961**, 599.
15. *Bermejo F., Prieto A.*, *Inform. Quim. Anal.*, **11**, 58 (1957); *Anal. Abs.*, **4**, № 3295 (1957).
16. *Bermejo F., Paz Castro M.*, *Inform. Quim. Anal.*, **14**, 20 (1960); *Chemist-Analyst*, **48**, 2 (1959); *Anal. Abs.*, **7**, № 3711 (1960).
17. *Bermejo F., Blas-Perez A. G.*, *Inform. Quim. Anal.*, **16**, 1 (1963); *Chemist-Analyst*, **52**, 18 (1963); *Anal. Abs.*, **10**, № 4622 (1963).

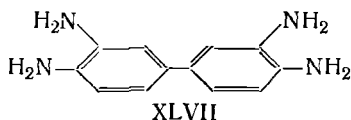
## 16. СЕЛЕН

В течение длительного периода не было удовлетворительных методов для колориметрического определения селена. Классические методы основывались, как правило, на восстановлении селена и оптических измерениях получающихся красновато-оранжевых или красных коллоидных растворов. Методы различались применяемыми восстановителями ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH} \times \text{HCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{Fe}$ —ЭДТА) и кислотностью растворов, которая зависела от природы восстановителя. Чувствительность была низкой; помехи и другие трудности делали применение этих методов нецелесообразным.

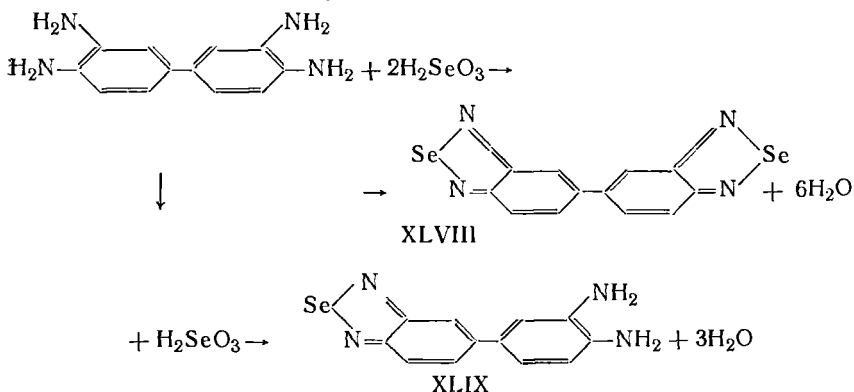
За последние 10—15 лет предложен ряд новых реагентов, в основном из группы ароматических *o*-диаминов, которые способны образовывать с селеном соединения с 5-членным кольцом. Реакция достаточно чувствительна и весьма селективна. Большим преимуществом является также тот факт, что теллур не мешает. Селективность реакции можно повысить, маскируя немногие мешающие элементы ЭДТА, которая не реагирует с селенитами. Первым представителем этой группы является 3,3'-диаминобензидин (ДАБ). Реакции этого реагента и ее аналитическому значению уделено большое внимание, так же как механизму реакции и продукту, используемому в колориметрии. Реакции с другими *o*-диаминами протекают аналогично, и только *o*-фенилендиамин, вероятно, следовало бы, согласно литературным данным, предпочесть другим соединениям.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С 3,3'-ДИАМИНОБЕНЗИДИНОМ (ДАБ)

ДАБ (XLVII) для использования в колориметрии был предложен Хосте и Джиллисом [1, 2].



Растворы селенистой кислоты образуют с ДАБ в кислой среде интенсивно окрашенное желтое соединение, которое при  $\text{pH} > 5$  можно экстрагировать бензолом, толуолом, ксилолом, некоторыми спиртами, но не эфирами и кетонами. Хлороформом и четыреххлористым углеродом оно экстрагируется частично. Хосте и Джиллис [2], Ченг [3] и многие другие исследователи допускают, что образование желтого соединения сопряжено с возникновением связи между атомом селена и атомами азота. В результате реакции получается так называемый пиазселенол (дипиазселенол) XLVIII



Паркер и Харвей [4] имеют другое мнение и подтверждают его экспериментальными наблюдениями. Дипиазселенол почти нерастворим в воде и разбавленных кислотах. Будучи слабым основанием, он может быть экстрагирован толуолом из кислой среды. Однако продукт, используемый при колориметрировании, не экстрагируется из кислой среды. Поэтому можно предположить, что из-за избытка реагента образуется монопиазселенол (XLIX). Молекула этого соединения имеет две свободные аминогруппы, поэтому оно представляет собой гораздо более сильное основание и не будет экстрагироваться из кислой среды. Эти исследователи синтезировали оба соединения в чистом виде

и исследовали их спектры поглощения и флуоресценции. Установлено, что пиазселенол представляет собой темно-красное кристаллическое соединение, его раствор в толуоле имеет два максимума поглощения — при 339 и 418 нм. Второй пик почти идентичен максимуму, найденному Ченгом при колориметрическом определении селена (рис. 22). Будучи сильным основа-

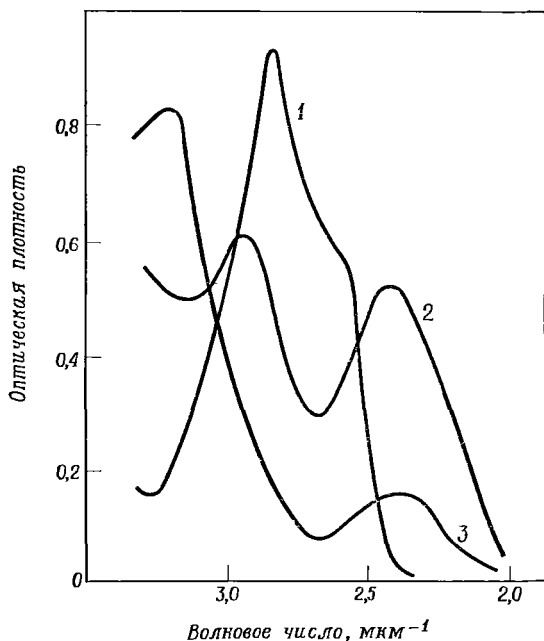


Рис. 22. Спектры поглощения соединений селена (в толуоле) [4].

1 — чистый дипиазселенол ДАБ (3,3 мкг/мл); 2 — чистый монопиазселенол ДАБ (5,2 мкг/мл); 3 — 4,6 мкг селена, обработанного в 10 мл толуола по методике Ченга.

нием, пиазселенол обладает также свойствами кислотно-основного индикатора. Изучение его спектров поглощения в зависимости от кислотности также подтверждает высказанное выше мнение. Удивительно, что эта фундаментальная работа, выполненная в 1961 г., не была принята во внимание в ряде аналитических исследований.

Реакция ДАБ с Se высокоселективна. Реакции мешают сильные окислители  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{V}^{\text{V}}$  [1]. Влияние железа можно устранить с помощью фторида, а меди — добавлением щавелевой кислоты. Таким образом, мешает только ванадий.

ДАБ образует с некоторыми элементами осадки, имеющие цвет от белого до желтоватого, с медью и никелем — зеленые

осадки, с кобальтом — розовый осадок и т. д. [3]. Экстракция толуолом в растворах с содержанием металлов 1 мг/мл дает при pH 6 бесцветные экстракты. Исключением служит теллур, экстракт которого имеет желтоватый цвет. Ченг объяснил это присутствием следов селена в образце окиси теллура. Большинство анионов, включая фторид, тоже не мешают. Сульфат в высокой концентрации осаждает реагент подобно бензидину [5]. Осаждение можно предотвратить добавлением большого количества хлорида аммония, после чего можно определить следы селена в конц. серной кислоте.

Ченг первым использовал ЭДТА для маскирования Fe и Cu. Применение ЭДТА предотвращает осаждение реагента указанными выше металлами, которые в более высоких концентрациях дают слегка окрашенные экстракты. Влияние ванадия устранить не удается. Аскорбиновая кислота восстанавливает пятивалентный ванадий, но препятствует образованию пиазселенола. При определении по методике Ченга допустимо присутствие не более 5 мг V.

ДАБ, будучи основанием, быстро темнеет на воздухе. Соответствующий тетрахлорид представляет собой белые игольчатые кристаллы, которые хорошо растворяются в воде, однако растворы следует хранить на холоду. Паркер и Харвей [4] кристаллизовали коммерческий препарат из 4 н. HCl в темной комнате при желтом свете. Образующиеся бесцветные игольчатые кристаллы отфильтровывали и сушили в вакууме над силикагелем. Реагент представляет собой 0,5%-ный раствор в обезгаженной воде, который хранят на холоду в атмосфере азота. Раствор приготавливают заново через каждые сутки. Следует учитывать чистоту фактически имеющегося препарата. Ченг установил, что в толуоле, подобно пиазселенолу, реагент имеет максимум поглощения при 420 нм. По мнению Стэнтон и сотр. [6], это обусловлено примесями, поскольку высокочистые препараты, хотя и дают бледно-желтые водные растворы, не имеют пика поглощения при 400 нм, когда измерения проводят в бензоле.

Основные свойства дипиазселенола, по данным Ченга, описаны ниже.

Это интенсивно окрашенное желтое соединение образуется в водных растворах при pH 5. Оптимальным является pH 2—3. Наиболее подходящая кислота — муравьиная. Окраска одинаково устойчива в кислой и щелочной средах. В этих условиях окраска развивается медленно, в течение 30—50 мин; для полного развития окраски в среде 2 н. HCl требуется 205 мин. Количественный переход окраски достигается в течение 5 мин при нагревании на кипящей водяной бане, но такой способ нельзя рекомендовать из-за быстрого разложения реагента. Продукты

разложения не экстрагируются толуолом, но при измерениях в водных растворах они будут мешать. Окрашенный продукт можно экстрагировать различными органическими растворителями (см. выше) из растворов с рН 6—7. По экспериментальным данным, 2 мл 0,5%-ного раствора реагента достаточно для определения 50 мкг Se; 10 мл 0,1 н. раствора ЭДТА достаточно для маскирования не более 5 мг Fe и Cu. Комплекс имеет два максимума поглощения: при 340 и 420 нм; первый пик приписывают одновременно экстрагирующемуся непрореагировавшему ДАБ.

Другие подробности можно найти в рабочей методике.

*Методика.* В стакан емкостью 100 мл переносят пипеткой аликвотную часть, содержащую не более 50 мкг Se, после добавления 2 мл 2,5 М муравьиной кислоты разбавляют водой приблизительно до 50 мл и устанавливают рН 2—3. Вносят 2 мл 0,5%-ного раствора ДАБ и оставляют стоять на 30—50 мин. Устанавливают 7 н. аммиаком рН 6—7, переносят раствор в делительную воронку емкостью 125 мл, добавляют точно 10 мл толуола и энергично встряхивают 30 мин. Органическую фазу центрифугируют несколько минут, отделяют и измеряют поглощение при 420 нм относительно холостой пробы. По калибровочной кривой возможно определение 1—10 мкг Se в 6 мл толуола или 10—100 мкг Se в 10 мл толуола при измерении в 5-сантиметровых кюветах. Метод был использован для определения селена в мышьяке (см. ниже).

Метод Ченга проверяли другие авторы. Стэнтон и сотр. [6] экстрагировали пиасселенол бензолом. Оптимальный рН для образования комплекса 1,5—2,7 и для экстракции 4,3—10,3. Бензольный раствор имеет максимум поглощения при 400 нм. Наименьшее время образования комплекса 30 мин; окраска устойчива в течение 2 ч. Экстракция бензолом не количественна при однократном экстрагировании, но результаты воспроизводимы, если при анализе проб и стандартов строго соблюдаются все условия. Ивасаки и сотр. [7] тоже обнаружили, что реагент и реакция чувствительны к свету. Значительно лучшие результаты были получены при нагревании на кипящей водяной бане без доступа дневного света. Люк [8] считает этот метод превосходным во всех отношениях. Саито [9] установил, что маскирование ЭДТА, как и разделение ионообменным методом, непригодны при анализе различных пиритов и продуктов кальцинации, которые содержат большие количества Fe, Cu, Sb и As; этот автор предпочитает отделение селена отгонкой в виде  $\text{SeBr}_4$ . Влияние мышьяка окончательно не изучено. Метод применяется для определения следов селена в мышьяке [3, 4] (см. ниже).

### *Практическое применение*

С этим реагентом селен определяли в ряде важных объектов, например в сталях, различных металлах и сплавах, рудах, почвах, растительных материалах, продуктах питания и др. Ниже приведено несколько примеров.

#### *Определение селена в сталях по методу Ченга [10]*

**Методика.** Навеску стали 0,5—1,0 г помещают в стакан емкостью 400 мл, добавляют 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , накрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают на электроплитке до полного растворения.

Раствор упаривают приблизительно до 5 мл (упаривать до суха нельзя, потому что образуется почти нерастворимый остаток), охлаждают и добавляют 50 мл воды. Если необходимо, фильтруют, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют до метки.

В стакан емкостью 200 мл отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, содержащую не более 100 мкг Se. На каждый миллиграмм пробы, взятой для анализа, добавляют 0,2 мл 0,1 М раствора ЭДТА, которая должна присутствовать лишь в небольшом избытке. Устанавливают 7 М водн. аммиаком рН 2—4 и вносят 2 мл 2,5 М муравьиной кислоты. Окончательное значение рН, определяемое рН-метром или по индикаторной бумаге, должно находиться в пределах 2—3. Затем добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора ДАБ и оставляют стоять не меньше чем на 30 мин.

Устанавливают 7 М водн. аммиаком рН раствора 6—7, переносят в делительную воронку на 125 мл и добавляют 10 мл толуола. Смесь встряхивают  $\sim 30$  с и переносят органическую фазу в центрифужную пробирку. Центрифугируют до тех пор, пока экстракт не станет прозрачным, и затем измеряют оптическую плотность экстракта при 420 нм в 1-сантиметровой кювете относительно толуола. Содержание селена определяют по калибровочной кривой, для получения которой используют стандартные растворы селена. \*

#### *Определение селена в меди [10]*

**Методика.** 1 г пробы растворяют в смеси 10 мл воды и 10 мл конц. азотной кислоты (если необходимо, количество кислоты увеличивают). Раствор упаривают приблизительно до 2—3 мл и добавляют  $\sim 40$  мл воды. Затем вносят 6,5 г ЭДТА на каждый грамм пробы, взятой на анализ, и достаточное количество 7 М водн. аммиака для нейтрализации раствора и растворения всех твердых веществ. Устанавливают конц.  $\text{HCl}$  рН 2,5—3,0 и

добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора ДАБ. Смесь оставляют стоять не меньше чем на 30 мин и доводят 7 М водн. аммиаком рН до 6—7.

Затем проводят экстракцию 10 мл толуола и разделяют фазы. Органическую фазу центрифугируют, как указано выше при описании анализа сталей. Оптическую плотность экстракта определяют при 420 нм в 1-сантиметровой кювете относительно холостой пробы, содержащей реагенты, в качестве раствора сравнения используют толуол. Содержание селена находят по калибровочной кривой.

Метод был использован для определения  $(2,8—48,2) \cdot 10^{-4}\%$  Se и дал хорошие результаты при анализе различных образцов меди с известным содержанием селена.

### *Определение селена в меди по Люку [8]*

*Принцип метода.* Пробу растворяют, в раствор добавляют арсенит и проводят одновременное восстановление Se и Te 50%-ной гипофосфорной кислотой; осадок растворяют и определяют Se колориметрически.

*Методика.* В конической колбе емкостью 300 мл растворяют 5 г пробы в 25 мл смеси хлорной и азотной кислот (5:1) и нагревают до сильного дымления. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 50 мл и нагревают до растворения всех солей. Затем добавляют 50 мл HCl, 2 мл раствора арсенита, 15 мл гипофосфорной кислоты, смешивают и кипятят 5 мин. Раствор охлаждают до 70—80°C и фильтруют через плотную фильтровальную бумагу; фильтр и стакан ополаскивают 3—4 раза холодной HCl (1:1). Фильтр с осадком помещают в стакан емкостью 250 мл, добавляют 10 мл HNO<sub>3</sub> и 4 мл HClO<sub>4</sub>, стакан накрывают и разлагают фильтровальную бумагу при нагревании. Когда разложение закончится, смесь упаривают до 2 мл.

После охлаждения добавляют воду, чтобы общий объем был 50 мл, вносят 5 мл 2%-ного раствора ЭДТА, 2 капли о-крезолового красного и нейтрализуют аммиаком до перехода окраски индикатора в желтую. Затем добавляют 2 мл муравьиной кислоты (1:9), 2 мл 0,5%-ного раствора ДАБ, перемешивают и переносят смесь в мерную колбу емкостью 100 мл, которую помещают на 5 мин в кипящую водяную баню. Колбу охлаждают струей воды, раствор нейтрализуют до перехода окраски индикатора в фиолетовую, переносят в делительную воронку на 125 мл, добавляют 20 мл толуола и энергично встряхивают 30 с. Водную фазу и 1—2 мл толуола сливают, а остальной толуол сливают в стакан емкостью 50 мл, содержащий 3 г безводного сульфата натрия, перемешивают и измеряют поглощение в 5-сантиметровой кювете при 420 нм относительно толуола.



**Реагенты.** Раствор арсенита. 0,35 г  $\text{As}_2\text{O}_3$  и 10 гранул  $\text{NaOH}$  растворяют при нагревании в 10 мл воды, затем разбавляют до 200 мл.

### *Определение селена в свинце [8]*

**Методика.** 10,00 г пробы помещают в коническую колбу емкостью 300 мл, добавляют 15 мл смеси  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  (5:1) и нагревают до сильного дымления, чтобы удалить  $\text{HNO}_3$ . Затем охлаждают, разбавляют водой до 50 мл, нагревают до слабого закипания и вносят 50 мл  $\text{HCl}$ . Раствор кипятят 1 мин, охлаждают водой со льдом до 10—15°C и фильтруют через тонкий бумажный фильтр в коническую колбу. Стакан, в котором находилась анализируемая смесь, ополаскивают, а фильтр промывают 3—4 раза охлажденной  $\text{HCl}$  (1:1). Затем добавляют 2 мл раствора арсенита и проводят дальнейшее определение по методике, приведенной выше.

### *Определение селена в рудах*

Китазато и Саеки [11] использовали метод Ченга для анализа сульфидных руд.

0,5—1,0 г пробы растворяют в 30 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , фильтруют и доводят объем до 100 мл. Аликвотную часть, содержащую 5—20 мкг Se, упаривают досуха. Остаток растворяют в 10 мл 0,1 н. ЭДТА, разбавляют водой до 40 мл, устанавливают аммиаком и муравьиной кислотой pH 2,5 и добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора ДАБ. Смесь оставляют стоять на 40 мин, устанавливают pH 6, разбавляют водой до 50 мл и проводят экстракцию 10 мл толуола. Поглощение измеряют при 420 нм. Стандартное отклонение составляет 0,0003% при содержании Se 0,2%.

На анализ затрачивается 3,5 ч. Результаты, полученные для различных образцов, совпадают с данными колориметрического определения с пирролом и полярографического метода.

Гурьев и сотр. [12] разлагали руду и количественно восстанавливали железо хлоридом олова(II). Селен и теллур восстанавливали солянокислым гидразином и после отделения осадка проводили определение по известной методике. Микроколичества элементов маскировали при помощи ЭДТА и для экстракции использовали бензол. Абсолютная ошибка при анализе проб, содержащих мешающие элементы и 0,0008—0,29% Se, составляла менее  $\pm 0,03\%$ .

### *Определение селена в мышьяке*

Определение Se в мышьяке высокой чистоты имеет большое значение в производстве полупроводников. Ниже описана подготовка проб для анализа по методу Ченга.

*Методика.* 10—20 г металлического As растворяют в 20 мл смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) (в вытяжном шкафу). Процесс протекает очень бурно, поэтому смесь кислот следует добавлять порциями. Когда растворение закончится, осторожно упаривают досуха, чтобы предотвратить сплавление. Остаток при слабом нагревании растворяют в 40—45 мл воды, устанавливают рН с помощью муравьиной кислоты и затем поступают, как описано на стр. 442. При определении 10 мкг Se в 1 г мышьяка стандартное отклонение составило 3,7%.

#### *Определение селена в стекле [13]*

*Принцип метода.* 1 г пробы сплавляют с карбонатом натрия, растворяют в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отгоняют селен в виде  $\text{SeBr}_4$ . Следы железа в дистилляте маскируют ЭДТА. Далее анализ проводят по описанной выше методике.

#### *Определение селена в рудах, содержащих золото и серебро*

Айсс и Гизеке [13] исследовали условия определения селена в мексиканских серебряно-золотых рудах и их цианидных экстрактах.

Пробу разлагают в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  на холоду в течение 3 ч. После доведения объема до 100 мл 1 мл смеси упаривают досуха, а сухой остаток растворяют в 10 мл 0,1 М ЭДТА. Затем анализ проводят по методике Ченга.

Результаты прямого определения в цианидных экстрактах были занижены приблизительно на 50%. Кислотное разложение цианидных экстрактов не приводило к улучшению результатов из-за летучести селена. Присутствие сероводорода в разложенных пиритах тоже приводило к ошибочным результатам, поэтому было предложено упаривать нейтральный или щелочной экстракт цианидов при 75°C. Разложение завершали, добавляя 2—5 капель дымящей азотной кислоты и упаривая смесь досуха в течение 2—3 мин. После растворения остатка в 10 мл 0,1 М ЭДТА продолжали анализ по описанной выше методике.

#### *Определение селена в почвах*

Стэнтон и Мак-Дональд [6] определяли Se в почвах, разлагая просеянную через тонкое сито пробу в смеси  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  и затем упаривая до тех пор, пока не начнут выделяться пары хлорной кислоты. Смесь охлаждают и остаток растворяют в 10 мл 6 н.  $\text{HCl}$ , которую доводят до кипения. Полученную смесь фильтруют в стакан емкостью 50 мл и фильтр промывают 6 н.  $\text{HCl}$ . К фильтрату добавляют 2 мл раствора арсенита (250 мг

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2 г NaOH в 200 мл воды) и 5 мл 50%-ной H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. Раствор осторожно кипятят до тех пор, пока не сфлуккулируется осадок. Осадок количественно переносят на фильтр из бумаги ватман № 540 и промывают 6 н. HCl. Бумагу и осадок разлагают в смеси кислот HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> и упаривают до 2—3 мл. Затем добавляют 1 мл 5%-ной ЭДТА и далее проводят анализ по методике Ченга.

Метод был использован для анализа различных песков, суглинков, торфов и илов (торфяных болот). Полученные результаты согласовались с результатами метода дистилляции.

### *Флуориметрическое определение селена*

Казинс [14, 15] установил, что пиасселенол флуоресцирует при 560—585 нм при возбуждении светом с длиной волны 420—430 нм. Этот способ очень чувствителен и позволяет определить такое небольшое количество селена, как 0,2 мкг. Уоткинсон [16] использовал этот метод в основном для определения селена в растительных материалах (см. ниже). При проведении анализа применяются соответствующие приборы. Флуоресценция возбуждалась излучением ртутной лампы с длиной волны 405 и 436 нм. Помехи устранялись с помощью натриевого фильтра (589 нм); использовался фотоумножитель RCA IP21 с гальванометром со световым пятном и шкалой 0—1 мкА. Однако другие присутствующие металлы или примеси, имеющиеся в диаминобензидине, вызывают высокую флуоресценцию холостых проб [17]. Это обуславливает ошибки метода, который пригоден в основном для определения следов селена. Он был использован, например, для определения Se в мышьяке высокой чистоты [4]. Ниже несколько подробнее рассмотрено определение Se в растительных материалах.

### *Флуориметрическое определение селена в растениях*

В ветеринарии селен считается биологически важным элементом. Корма, содержащие более 5 мг Se на 1 кг, уже считаются токсичными. Однако недостаток селена может вызвать мышечную дистрофию (white muscle disease) у коров и овец. Ежедневное добавление к корму 1 мг Se, т. е.  $\sim 0,1 \cdot 10^{-4}\%$ , подавляет это заболевание, а также влияет на скорость роста овец. Эти причины обусловили разработку точных методов определения Se в различных органических материалах. Их основой служит обычное определение Se с ДАБ, чувствительность которого повышают путем флуориметрических измерений. Очень

важным вопросом является разложение природного материала для того, чтобы можно было определить даже микроследовые количества Se и свести к минимуму ошибки и потери.

Уоткинсон [16] сначала обрабатывал пробу холодной  $\text{HNO}_3$  (предпочтительно без доступа света) и заканчивал разложение кипячением с хлорной кислотой в приборе с обратным холодильником. Селен отгоняли в виде бромида, однако такой способ непригоден из-за помех при последующем флуориметрическом определении. Этот автор рекомендует экстрагировать Se в виде толуол-3,4-дителиолового комплекса смесью дихлорэтана с  $\text{CCl}_4$  (1 : 1). Экстракцию проводят из 7 н. раствора  $\text{HCl}$  после добавления спиртовой суспензии дителиолата цинка. Экстракт упаривают, а остаток разлагают хлорной кислотой. Далее анализ продолжают по методике Ченга. Флуоресценцию измеряют, как описано в предыдущем разделе. Этим методом было определено  $\sim (0,01-0,05) \cdot 10^{-4}\%$  селена в грейпфрутах, райграсе, белом клевере, луке, кукурузе и др. Прямое определение Se без предварительной экстракции неприменимо, когда мешающие продукты маскируют ЭДТА, поскольку помехи от флуоресценции не гасятся под действием ЭДТА, как это происходит, например, при анализе некоторых видов почв.

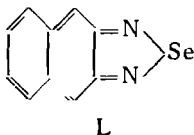
Дай и сотр. [17] провели подробное исследование двух методов разложения органических веществ: в бомбе Парра и сжиганием в кислороде по Шёнигеру. Большое внимание было уделено также отдельным условиям определения, например pH реакции между Se и ДАБ, влияние pH на экстракцию, влияние времени измерения, температуры и света на измеряемую флуоресценцию, помехи со стороны микроэлементов и т. д. Эти авторы также определили выход пиасселенола при экстракции 32 органическими растворителями, используя метку  $^{75}\text{Se}$ . Заслуживает внимания их наблюдение о том, что должен присутствовать только четырехвалентный селен. Шестивалентный селен тоже образует соединение с ДАБ, но оно не флуоресцирует. Когда присутствует  $\text{Se}^{\text{VI}}$ , общий результат для селена занижается, но  $\text{Se}^{\text{VI}}$  можно количественно восстановить после разложения органического материала при кипячении в течение 10 мин в  $\text{HCl}$ , концентрация которой не ниже 4 н.

В рассмотренных работах описаны способы разложения растительного материала, крови и тканей животных.

Оба метода разложения (Парра и Шёнигера) дают одинаковые результаты. Например, для 13 определений в люцерне при разложении по методу Парра содержание Se составило  $(1,4 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}\%$ , а по методу Шёнигера —  $(1,17 \pm 0,012) \times \times \cdot 10^{-4}\%$ . Подробно эти методы описаны в цитированных работах [16, 17].

## 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С 2,3-ДИАМИНОНАФТАЛИНОМ (ДАН)

Паркер и Харвей [18] попытались найти более подходящий реагент на селен, чем 3,3'-диаминобензидин. Они исследовали свойства 1,2- и 2,3-диаминонафталина (ДАН) и установили, что последнее соединение образует сильно флуоресцирующий 4,5-бензопиазселенол (L), который можно экстрагировать органическими растворителями.



Реакция более чувствительна, чем реакция с ДАБ; можно определить такое небольшое количество Se, как 0,002 мкг. После перекристаллизации твердый продукт образует красные широкоигольчатые кристаллы, растворимые в циклогексане и декалине; эти растворы устойчивы. В более концентрированных растворах в толуоле образуется белый осадок, который имеет тот же процентный состав, что и исходное соединение, но представляет собой, вероятно, димер 4,5-бензопиазселенола.

Эти авторы использовали ДАН в основном для флуориметрического определения селена после экстракции декалином из 0,1 н. растворов HCl. При длине волны возбуждающего излучения 366 нм флуоресценция пропорциональна концентрации селена при содержании вплоть до 0,5 мкг на 5 мл декалина. При поточных анализах таких растворов можно определить 0,002—0,03 мкг Se. Сам реагент флуоресцирует в некоторой степени из-за присутствия примесей. Поэтому рекомендуется очистка даже перекристаллизованного реагента путем двукратной экстракции декалином из растворов 0,1 н. HCl.

Основное преимущество реагента, помимо высокой чувствительности, заключается в том, что как реакция, так и экстракция происходят в кислой среде, создающейся в 0,1 н. HCl; при этом ряд металлов не выпадает в осадок в виде гидроксидов. Таким образом, исключается необходимость их связывания в комплексы или отделения. Определению мешают только некоторые элементы.

Лотт и сотр. [19] подробно исследовали эту реакцию и использовали ее для гравиметрического и флуориметрического определений селена. Эти авторы повторно изучили спектральные характеристики, влияние pH и время, затрачиваемое на образование пиазселенола. Наиболее подходящим является pH 2, максимум поглощения достигается через 100 мин, а окраска устой-

чива в течение 4 ч. Реакцию можно ускорить нагреванием, но при этом происходит окисление реагента кислородом воздуха. Этот процесс чувствителен к действию света. Много внимания было уделено также влиянию других металлов и приведено несколько методов определения Se в меди, цинке, алюминии и в моче. Как правило, селен отделяли при помощи ионообменной смолы дауэкс 50WX8 и маскировали следы элементов ЭДТА.

Уоткинсон [20] исследовал определение Se с ДАН в растительном материале. Наибольшее значение имеет изучение разложения пробы (обработка смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ , сжигание с кислородом по Шёнигеру). В опытах были использованы результаты предыдущей работы [16]. Определение Se основывалось на методе Паркера и Харвея [18].

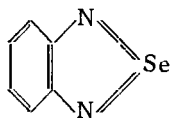
Определению Se в биологических объектах посвящена работа [21]. Высушенный гранулированный образец сжигали в кислороде по модифицированному методу Гутенмана и Лиска [22]. Затем проводили соосаждение с арсенитом, экстракцию Se декалином в присутствии ЭДТА и флуориметрическое окончание по Паркеру и Харвею [18]. Приведены результаты определения Se в сухом молоке, фасоли и кормах (люцерне, смешанном сене, смешанном зерне) с ДАБ, с ДАН и нейтронно-активационным методом с  $^{75}\text{Se}$  и  $^{77}\text{Se}$ . Результаты всех четырех методов хорошо согласуются  $\{ (0,06-0,12) \cdot 10^{-4} \% \text{ Se} \}$ .

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С 1,8-ДИАМИНОНАФТАЛИНОМ

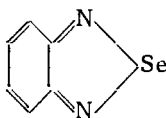
По данным Мураками и Ишии [23], 1,8-диаминонафталин образует с Se при pH 3—4 темно-коричневое соединение. В среде уксусной кислоты оно образуется при нагревании до 80—90°С в течение 20 мин; комплекс экстрагируется хлороформом при pH 4—6 и имеет максимум поглощения при 372 нм. Поглощение подчиняется закону Ламберта—Бера в интервале концентраций Se 0—90 мкг на 10 мл экстракта. Этот способ был использован для определения Se в сульфидных рудах; определению не мешают  $\text{TeO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  в количестве 10 мг и 2 г  $\text{SO}_4^{2-}$ . Такие металлы, как Cu, Zn, Mn, Pb, в количествах до 10 мг не мешают, если их связывают 10 мл 0,1 М ЭДТА. Допустимо присутствие железа в количестве 1 мг. При определении в меди или медных рудах селен следует отделять индуцированным восстановлением хлоридом олова в присутствии 1 мг As [24]. Осадок растворяют в  $\text{HNO}_3$ , раствор упаривают, остаток растворяют в ЭДТА, проводят цветную реакцию и измеряют поглощение при 372 нм (см. выше). Результаты хорошо согласовались с результатами бензамидинового метода.

## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

В прошлом веке Хинсберг [25] обратил внимание на реакцию *o*-фенилендиамин с четырехвалентным селеном. Для образующегося соединения была предложена структура LIa, однако данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о пиазселеноловой структуре LIб [26].



LIa



LIб

Ариоши и сотр. [27] считают, что при определении селена колориметрическим методом эта реакция имеет большие преимущества, чем реакция с ДАБ, в частности она более селективна. Оптимальный pH образования пиазселенола 1,5—2,5. Окраска развивается медленно, в течение ~2 ч. Максимум поглощения находится при 335 нм. При pH образования комплекс экстрагируется толуолом, так что нет необходимости в повторном регулировании pH, как в методе Ченга. Калибровочные кривые показывают, что измерения при 335 нм чувствительнее метода с применением ДАБ, где измерения проводятся при 420 нм. Определению мешают только иодид и железо. Ванадий, который обычно мешает, не проверялся. Механизм реакции трактуется на основе известных физико-химических констант. В растворе с pH 1,5—2,5 селенистая кислота существует только в недиссоциированной форме, а *o*-фенилендиамин протонируется с образованием иона  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$ , так что только эти два соединения дают цветную реакцию.

Ниже приведена очень простая методика, использованная этими авторами.

**Методика.** Аликвотную часть, содержащую не более 30 мкг Se, помещают в стакан емкостью 100 мл и разбавляют водой до ~50 мл, предварительно добавив несколько капель 80%-ной муравьиной кислоты. Устанавливают pH 1,5—2,5, приливают 2 мл свежеприготовленного 0,2%-ного раствора *o*-фенилендиамин и смесь выдерживают при комнатной температуре 2 ч. Затем раствор переносят в делительную воронку емкостью 125 мл, добавляют точно 10 мл толуола и энергично встряхивают 30 с. Толуольную фазу несколько минут центрифугируют, отделяют и измеряют поглощение при 335 нм относительно холодной пробы, содержащей реагент. Калибровочная кривая подчи-

няется закону Ламберта—Бера до концентрации Se 25 мкг на 10 мл толуола.

Метод был использован для определения Se в неочищенной серной кислоте; следы мешающих элементов маскировали ЭДТА [28].

Танака и Кавашима [29] исследовали применение трех других производных *о*-фенилендиамина для колориметрического определения селена: 4-хлор-, 4-нитро- и 4-метил-*о*-фенилендиамина. Из этих реагентов только 4-метил-*о*-фенилендиамин обладает высокой селективностью в присутствии ЭДТА и имеет много преимуществ перед *о*-фенилендиамином. Образующийся пиазселенол можно экстрагировать даже из сравнительно кислой среды (0,1 н. HCl). Коэффициент распределения при pH 1 равен 657 (в случае *о*-фенилендиамина только 149). Большинство других элементов не мешает даже в больших концентрациях, в том числе и ванадий (1,30 мг). Влияние железа и молибдена можно устранить при помощи ЭДТА. В количестве 0,1 мг мешают только олово(IV) и хром(III). Максимум поглощения комплекса находится при 335 нм. Окраска развивается медленно, при обычной температуре — в течение 2—2,5 ч. Реакцию можно значительно ускорить нагреванием. Пятиминутного нагревания на кипящей водяной бане вполне достаточно для полного развития окраски. Толуольный экстракт устойчив: в течение 10 дней не было обнаружено никакого изменения поглощения.

В работе описаны методы с использованием двух других производных. Так, в присутствии 150 мг сурьмы или 100 мг висмута лучше применять 4-хлор- или 4-нитропроизводное, а получающийся пиазселенол экстрагировать из среды 1—2 М HCl.

Селективность реакций с другими производными *о*-фенилендиамина, по-видимому, можно повысить, применяя подходящие маскирующие реагенты.

Висмутол II представляет собой еще один реагент, который был использован для колориметрического определения селена [30]. Этот реагент образует с Se<sup>IV</sup> в 3 н. HCl желтый комплекс, который можно экстрагировать хлороформом; максимум поглощения комплекса находится при 330 нм. Теллур имеет аналогичные свойства, и его определение с помощью висмута II более удобно, так как следы селена можно удалить упариванием в виде SeBr<sub>4</sub>. Условия определения селена идентичны условиям определения теллура [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoste J., Anal. Chim. Acta, 2, 402 (1948).
2. Hoste J., Gillis J., Anal. Chim. Acta, 12, 158 (1955).
3. Cheng K. L., Anal. Chem., 28, 1738 (1956).
4. Parker C. A., Harvey L. G., Analyst, 86, 54 (1961).



5. *Danzuka T., Uebo K.*, Anal. Chem., **30**, 1370 (1958).
6. *Stanton R. E., McDonald A. L.*, Analyst, **90**, 497 (1965).
7. *Iwasaki I., Pishioka A., Yoshida Y.*, Japan Analyst, **10**, 479 (1961); Anal. Abs., **10**, № 3194 (1963).
8. *Luke C. L.*, Anal. Chem., **31**, 572 (1959).
9. *Saito M.*, Rep. Technol. State Univ. Japan, **13**, 257 (1960); Anal. Abs., **9**, № 1031 (1962).
10. *Cheng K. L.*, Chemist-Analyst, **45**, 67 (1956).
11. *Kitazato T., Saeki Y.*, Japan Analyst, **8**, 422 (1959); Anal. Abs., **7**, № 3729 (1964).
12. *Гурьев С. Д., Бляхман А. А., Лутченко Н. Н.*, Труды Гос. науч.-исслед. ин-та цвет. металлов, **19**, 661 (1962).
13. *Eiss M. I., Giesecke P.*, Engineering and Mining J., 1959, **160** (12), 102.
14. *Cousins F. B.*, Austral. J. Exptl. Biol. Med. Sci., **38**, 11 (1960).
15. *Cousins F. B., Cairney I. M.*, Austral. J. Agr. Res., **12**, 927 (1961).
16. *Watkinson J. H.*, Anal. Chem., **32**, 981 (1960).
17. *Dye W. B., Bretthauer E., Seim H. J., Blincoe C.*, Anal. Chem., **35**, 1687 (1963).
18. *Parker C. P., Harvey L. C.*, Analyst, **81**, 558 (1962).
19. *Lott P. L., Cukor P., Moriber G., Solga J.*, Anal. Chem., **13**, 1159 (1963).
20. *Watkinson J. H.*, Anal. Chem., **38**, 92 (1966).
21. *Allaway W. H., Cary E. E.*, Anal. Chem., **30**, 1359 (1964).
22. *Gutenmann W. H., Lisk D. J.*, Agr. Food Chem., **9**, 448 (1961); Anal. Abs., **9**, № 2540 (1962).
23. *Murakami T., Ishii E.*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **66**, 1652 (1963).
24. *Murakami T., Ishii E.*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **68**, 1865 (1965); Anal. Abs., **14**, № 5289 (1967).
25. *Hinsberg O.*, Berliner Ber., **22**, 2895 (1889).
26. *Luzzati V.*, Acta Cryst., **4**, 193 (1951).
27. *Ariyoshi H., Kiriwa M., Toei K.*, Talanta, **5**, 112 (1960).
28. *Toei K., Ito K.*, Talanta, **12**, 773 (1965).
29. *Tanaka M., Kawashima T.*, Talanta, **12**, 321 (1965).
30. *Yoshida H., Taga M., Hikime S.*, Japan Analyst, **14**, 1109 (1965); Anal. Abs., **14**, № 4670 (1967).

#### СПИСОК НЕЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванкова А. И.*, Труды науч.-исслед. ин-та минерального сырья, **1960**, № 3, 328.
- Miura T., Tsutsumi K.*, Photometric and X-ray fluorescence spectrometric determination of selenium and tellurium (with diaminobenzidine), Japan Analyst, **13**, № 4125 (1966).
- Владимирова В. М., Кучмистая Г. И.*, Завод. лаб., **30**, 528 (1964).
- Cheng K. L.*, Multiplication of selenium with 3,3'-diaminobenzidine, Analytical Letters, **1**, 447 (1968).
- Tanaka M., Kawashima T., Miwa H.*, Determination of submicrogram quantities of selenium by means of a new catalytic reaction, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1085 (1964).

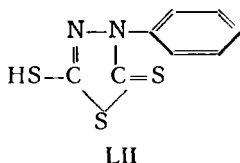
### 17. ТЕЛЛУР

Как и при определении селена, ряд колориметрических методов определения теллура основан на измерении поглощения золями. В остальных методах наблюдаются помехи со стороны всех присутствующих элементов, включая селен.

Вместе с тем два метода заслуживают более подробного описания. Один из них — определение Те с висмутолом II и диэтилдитиокарбаматом натрия (НаДДК). ЭДТА значительно повышает чувствительность этих реакций, а также позволяет проводить определение в присутствии некоторого количества селена.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА С ВИСМУТОЛОМ II

Висмутол II представляет собой калиевую соль 3-фенил-5-меркапто-1,3,4-тиадиазолтиона-2 (LII). Окач и Тртилек [1] предложили его в качестве очень чувствительного реагента для определения висмута.



В дальнейшем этот реагент применяли для весового определения целого ряда элементов, а также в некоторых экстракционных методах. Его использовали в качестве колориметрического реагента для определения висмута и палладия.

Янковский и Кшир [4] и Ченг [5] одновременно и независимо друг от друга описали колориметрический метод определения с висмутолом II. В обоих методах для маскирования некоторых элементов применялась ЭДТА. Из обычных элементов в присутствии ЭДТА в слабощелочной среде реагент осаждает только Hg и Ag [6].

С селеном и теллуrom в слабощелочной среде висмутол II дает желтый осадок. Растворы, забуференные уксусной кислотой, прозрачны. Теллур, а частично и селен дают желтые бензольные экстракты [4]. Эти же авторы [4] указали оптимальные условия для экстракции и колориметрического определения теллура.

Для образования и экстракции комплекса подходит pH 3,3—4,3; важно не допустить осаждения комплекса в водной среде. В кислых растворах осадок образуется мгновенно; поглощение бензольного экстракта постепенно снижается. Комплекс Se экстрагируется аналогичным образом, но при другой кислотности; при pH 4,15 экстракция селена минимальна. Комплекс теллура имеет максимум поглощения при 335 нм, но, к сожалению, максимум поглощения экстрагируемого реагента приходится на ту же длину волны. Поглощение холостой пробы тоже довольно велико. Поэтому авторы выбрали для измерений длину волны 415 нм, хотя при этом и снижается чувствительность. Поскольку комплекс может выпасть в осадок, экстракцию рекомендуется

проводить сразу после добавления реагента. Желтая окраска устойчива не менее 3 ч.

Этот реагент не специфичен для теллура и осаждает большинство других металлов. Добавление 1 мл 10%-ного ЭДТА приводит к маскированию приблизительно 10 мг мешающих металлов и предотвращению гидролиза некоторых элементов. Ве,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , Sb, Ti и W можно замаскировать щавелевой кислотой (100 мг щавелевой кислоты на 10 мг металла). В присутствии ЭДТА Ag, Hg,  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Os}^{\text{V}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  и  $\text{Ti}^{\text{I}}$  образуют осадки. Если эти металлы содержатся в больших количествах, их надо отделять экстракцией. Из комплексобразующих анионов в анализируемом растворе не должно быть фторида, тартрата, цитрата и дитионата, так как они снижают поглощение. Ионы-окислители типа  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др. окисляют висмутол II в продукт желтого цвета, который тоже экстрагируется бензолом. Метод довольно чувствителен; его можно применять для определения селена в рудах, например пиритах. При определении низких концентраций Te порядка 0,01% достаточно навески в 100 мг (см. разд. «Практическое применение»). Ниже приведена методика анализа растворов теллура и построения калибровочной кривой.

**Методика.** К 50 мл слабокислого раствора, содержащего не более 100 мкг Te, помещенного в делительную воронку емкостью 150 мл, добавляют 1 мл 10%-ного раствора ЭДТА и 5 капель 0,1%-ного раствора тимолового синего и нейтрализуют смесь аммиаком до перехода окраски индикатора в желтый цвет. После этого добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора, перемешивают, приливают 3 мл 1%-ного висмута II и экстрагируют 1 мин точно 10 мл бензола. Дают фазам разделиться, сливают водную фазу и фильтруют бензольный экстракт через маленький фильтр из стеклянной ваты в сухую кювету с  $l=2$  см. Поглощение измеряют относительно воды с фиолетовым светом-фильтром.

**Калибровочная кривая.** Использовали раствор с концентрацией Te 20 мкг в 1 мл. Для получения точек на калибровочной кривой берут последовательно 1—5 мл раствора и анализируют, как описано выше. Калибровочная кривая линейна.

**Реагенты.** Раствор висмута II, 1%-ный. В 100 мл воды растворяют 1 г калиевой соли и в течение 5 мин насыщают чистым азотом.

**Ацетатный буферный раствор.** В 200 мл кипящей воды растворяют 123 г плавленого безводного ацетата натрия, добавляют 485 мл ледяной уксусной кислоты, раствор охлаждают и разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

**Раствор теллура.** В 10 мл конц. азотной кислоты растворяют 0,1 г Te, раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 20 мл

конц.  $\text{HCl}$ , раствор охлаждают до  $20^\circ\text{C}$  и разбавляют до 1 л. В 1 мл этого раствора содержится 100 мкг  $\text{Te}$ . Из этого раствора приготавливают раствор, в 1 мл которого содержится 20 мкг  $\text{Te}$ .

Ченг [5], работавший над этой же проблемой независимо от авторов работы [4], получил несколько иные данные. Например, он указывал, что для развития окраски оптимальным является  $\text{pH}$  2,0—2,3; при  $\text{pH}$  выше 2,5 окраска не развивается. Чтобы произошло развитие окраски, реакционную смесь следует выдерживать 20—30 мин. При указанных выше  $\text{pH}$  комплекс не экстрагируется хлороформом, так что  $\text{pH}$  надо довести до 6,5. Для проведения измерений можно использовать максимум поглощения при 335 нм. Хлороформ экстрагирует небольшие количества непрореагировавшего висмута II. Гидролиз других элементов можно предотвратить, добавляя лимонную или винную кислоту, хотя, по данным Янковского, они мешают определению  $\text{Te}$ . Комплекс  $\text{Te}$  с висмутом II имеет состав 1 : 4. В кислой среде он полностью протонирован и несет 8 положительных зарядов; однако в щелочной среде он электронейтрален, и поэтому его можно экстрагировать из почти нейтральных растворов.

В условиях, разработанных Ченгом, медленно протекает не только сама цветная реакция. Приходится еще и увеличивать время экстракции минимум до 4 мин. Продолжительность экстракции удастся уменьшить до 1 мин, добавив 3 г сульфата аммония.

Закон Ламберта—Бера соблюдается в интервале от 5 до 50 мкг  $\text{Te}$  в 10 мл. Молярный коэффициент погашения при 335 нм равен 28 000, а при 395 нм — 14 700. Поскольку Ченг работал при более низких  $\text{pH}$ , чем Янковский и Кшир, его наблюдения относительно маскирующего действия ЭДТА отличались от наблюдений этих авторов. Ченг сообщал, что при  $\text{pH}$  2,2 определению мешают даже следы  $\text{Cu}$  и  $\text{Fe}$ , а  $\text{Bi}$  и  $\text{Cd}$  маскируются в недостаточной степени. Увеличение  $\text{pH}$  до 6,5 (чтобы провести экстракцию) приводит к разложению комплексов  $\text{Bi}$  и  $\text{Cd}$  с висмутом II, но комплексы  $\text{Fe}$  и  $\text{Cu}$  остаются устойчивыми. В методике, приведенной Янковским и Кширом, эти металлы в количествах до 10 мг, а иногда и в больших не мешали.

В целом метод Ченга можно считать более чувствительным, но он требует двукратного регулирования  $\text{pH}$ , и на его результаты в большей степени сказывается присутствие  $\text{Fe}$  и  $\text{Cu}$ , а также металлов, которые мешали при определении по методу Янковского и Кшира.

Июшида, Тага и Хикиме [7] сделали критическую оценку обоих методов. Главным их недостатком они считали одновременную экстракцию непрореагировавшего висмута II, максимум поглощения которого совпадает с максимумом поглощения комплекса (335 нм). При проведении измерений при 415 нм про-

исходит значительная потеря чувствительности. Согласно графику, приведенному в работе [4], оптическая плотность раствора 20 мкг Те в 10 мл бензола при 335 нм составляла 0,790, а холостой пробы с одним лишь реагентом — 0,460. Оптическая плотность такого же бензольного раствора 20 мг Се при 415 нм приблизительно равна всего лишь 0,100.

Поэтому авторы рекомендуют экстрагировать хлороформом комплекс с Те из 3 М растворов, а затем вновь экстрагировать его путем встряхивания с буферным раствором, имеющим рН 7,5, чтобы удалить несвязанный висмутол II. Раствор без реагента можно затем колориметрировать при 330 нм (максимальное поглощение). Для сравнения приведены различные варианты методик определения теллура.

*Методика А.* К раствору, содержащему 2—30 мкг Те, помещенному в цилиндр с пробкой, приливают воду, чтобы получить объем 20 мл, устанавливают рН, добавляя НСl до 3 М концентрации. Добавляют 0,1 мл 1,5%-ного висмута II, дважды встряхивают и выдерживают 1 мин. После этого приливают 10 мл хлороформа и встряхивают 30 с. Органическую фазу переносят в делительную воронку, добавляют 20 мл буферного раствора с рН 7,5 и встряхивают 30 с. Органическую фазу фильтруют через стеклянную вату, поглощение измеряют при 330 нм в кварцевых кюветах с  $l=1$  см относительно холостой пробы с водой, на поглощение которой вносят поправку.

*Методика Б.* К раствору, содержащему 2—30 мкг Те, добавляют 2 мл цитратного буферного раствора, устанавливают рН 3,5 и разбавляют приблизительно до 19 мл. После этого добавляют 1 мл 1,5%-ного висмута II и дважды встряхивают, а затем выдерживают 1 мин. Комплекс Те экстрагируют 10 мл хлороформа в соответствии с методикой А.

*Реагенты.* Цитратный буферный раствор. Соляной кислотой доводят рН раствора, содержащего приблизительно 30% цитрата натрия и 1% ЭДТА, до 3,5.

Буферный раствор. Смешивают 0,1 М гидрофосфата калия, 0,05 М бората натрия и раствор ЭДТА, чтобы получить раствор, имеющий рН 7,5 и содержащий 1% ЭДТА.

Молярный коэффициент поглощения по обоим методикам 35 000. Чувствительность метода в 7,5 раза выше чувствительности метода Янковского и в 1,4 раза чувствительности метода Ченга.

При определении по методу А мешают As, Cu, Hg,  $\text{Se}^{\text{IV}}$  и Pd, а по методу Б — только Cu, Hg и Se.

В ответ на критические замечания Йошида Ченг опубликовал краткое сообщение [8], в котором отметил, что методика Йошида излишне сложна: она требует двукратной экстракции вместо двукратного регулирования рН. Что касается сульфата аммония,

Ченг установил, что при рН 2,2 это соединение сильно ускоряет реакцию висмута II с Те и она заканчивается за 2 мин. На каждые 0,2 ммоль Те требуется не менее 4 ммоль сульфата аммония; избыток последнего не оказывает никакого вредного действия. Вместо сульфата аммония точно так же можно использовать хлорид аммония. Автор объясняет подобное действие сульфата аммония «активацией» теллурита и реагента, что ускоряет образование комплекса. При проведении измерений при 330 нм это соединение повышает чувствительность метода на 100%. Молярный коэффициент погашения равен 34 000. Экстракцию лучше всего проводить через 2 мин после добавления висмута II. При более длительном выдерживании усиливается поглощение одновременно приготавливаемой холостой пробы, а поглощение комплекса Те остается прежним. Ченг привел методику получения результатов для построения калибровочного графика. Анализ растворов с неизвестной концентрацией проводился аналогичным образом.

*Методика Ченга* [8]. В ряд стаканов емкостью 100 мл каждый наливают 1,0; 2,0; 5,0 мл стандартного раствора Те (10 мкг/мл), добавляют 5 мл раствора комплексообразующего агента и разбавляют приблизительно до 25 мл. Добавляют 2 мл 1%-ного висмута II, устанавливают рН 2,5 и выдерживают 2 мин. Водным аммиаком устанавливают рН 6,5—7,0 и переносят в делительную воронку на 125 мл. Энергично встряхивают 1 мин с 10,0 мл хлороформа. Фильтруют органический слой через стеклянную вату; поглощение измеряют при 330 нм относительно холостой пробы с реагентами.

*Реагент.* Раствор комплексообразующего агента. Растворяют приблизительно 530 г сульфата аммония, 42 г лимонной кислоты (моногидрата) и 7,5 г ЭДТА и разбавляют до 1 л.

*Замечание.* Ченг еще раз остановился на влиянии меди на определение. При рН 2 ее нельзя замаскировать с помощью ЭДТА, аскорбиновой или щавелевой кислоты. Йошида [7] согласился с мнением Ченга; Янковский [4], напротив, сообщал, что 10 мг меди, связанной в комплекс с ЭДТА, не оказывают значительного эффекта при рН 4,15.

### *Практическое применение*

Следы теллура могут содержаться во многих материалах, например в сульфидных рудах и т. п. Важной задачей является определение следов теллура в металлическом селене. Селен — хороший соосадитель при отделении теллура под действием восстановителей. Это приводит к получению смесей, содержащих селен и небольшие количества Те. Единственный подходящий способ отделения селена от теллура — это использование лету-

части бромистого селена  $\text{SeBr}_4$ . Этот вопрос будет рассмотрен в следующем разделе.

### *Определение теллура в селене*

Флетчер и Уордл [9] разработали колориметрический метод определения  $\text{Te}$  в виде бромида и кратко упомянули о возможности удалять  $\text{Se}$  путем упаривания растворов, содержащих бромистоводородную кислоту или бром. При этом не происходит потерь теллура, пока вся смесь находится во влажном состоянии, а при упаривании не будет ни одного подсохшего пятна. Оптимальным исходным объемом является 3 мл. Работа Флетчера и Уордла была направлена на удаление следов селена.

Ченг [5], проводя серию определений смесей  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$ , рекомендовал следующий метод.

**Методика.** К раствору, содержащему 1—2 мг  $\text{Se}$  и 0—40 мкг  $\text{Te}$ , добавляют (в стакане на 100 мл) 0,5 мл свежеперегнанной бромистоводородной кислоты. Пропускают некоторое количество паров брома. Смесь упаривают на плитке при  $100^\circ\text{C}$  или на водяной бане. Операцию повторяют три раза, каждый раз добавляя по 1 мл  $\text{HBr}$  (обмывая при этом стенки стакана) и пропуская пары брома после каждого цикла упаривания. Остаток сушат при  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, чтобы удалить следы брома и бромистоводородной кислоты, которые тоже могут реагировать с висмутом II. По охлаждении добавляют 1 мл 1 М лимонной кислоты, 6 мл 50%-ного раствора сульфата аммония (рН которого доводят до 2,2 с помощью серной кислоты), 20 мл воды и 3 мл 1%-ного раствора висмута II. Раствор выдерживают 20—30 мин и затем экстрагируют 10 мл хлороформа, предварительно доведя рН до 6,5.

Автор получил превосходные результаты для проб, содержащих 1—2 мкг  $\text{Se}$  и 20—40 мкг  $\text{Te}$ , хотя метод упаривания был очень жестким (сушка сухого остатка при  $100^\circ\text{C}$  в течение 10 мин). Теллур можно определять непосредственно в водных растворах, если не требуется высокая чувствительность.

Янковский и Кшир [4] рекомендовали упаривание с бромистоводородной кислотой в присутствии серной кислоты. Они поступали следующим образом: осадок  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$  в тигле с пористым дном (полученный после восстановления хлористым оловом) растворяли в 5 мл конц.  $\text{HBr}$ , содержащей 3—5 капель 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; к раствору добавляли 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) и упаривали на водяной бане, пока не останется только  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; остаток разбавляли несколькими миллилитрами воды и снова упаривали с 5 мл  $\text{HBr}$ , содержащей несколько капель  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Остаток разбавляли водой и раствор переносили в делительную воронку емкостью 100 мл; далее поступали, как описано в методике, изложенной на стр. 453.

### Определение теллура в рудах

Янковский и Кшир [4] много внимания уделяли разложению руд, особенно пиритов, а также всевозможным помехам со стороны микроэлементов типа золота. Золото лучше отделять после растворения руды в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Руды, в которых не предполагают наличия мешающих элементов, пригодны для непосредственного определения Те сразу после их разложения. Содержание Те не должно превышать 0,01% (методика А). В более сложных случаях рекомендуется разлагать руду, отделять теллур с помощью селена, восстанавливать хлористым оловом и извлекать теллур. Этот метод пригоден при содержании теллура до 0,001% (методика Б).

**Методика А.** В коническую колбу емкостью 200 мл переносят 1 г пробы (200 меш) и при постоянном вращении добавляют 7 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Покрывают часовым стеклом и умеренно нагревают на песчаной бане приблизительно 5 мин, а затем кипятят, время от времени вращая колбу. Разложение закончено, если смесь станет светлой, а часть возгоняющейся серы сконденсируется в верхней части колбы. Приблизительно через 30 мин колбу снимают с песчаной бани, охлаждают, осторожно добавляют приблизительно 50 мл воды и кипятят, пока растворимые сульфаты не перейдут в раствор (приблизительно 10 мин).

Сернокислый раствор переливают в мерную колбу на 100 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр из плотной бумаги; первые несколько миллилитров фильтрата отбрасывают, 10 мл прозрачного фильтрата переносят пипеткой в делительную воронку на 100 мл, дистиллированной водой разбавляют приблизительно до 50 мл, добавляют 5 мл 10%-ного ЭДТА и далее поступают, как указано на стр. 453.

**Методика Б.** Серной кислотой разлагают 1 г пробы, как указано выше, кипятят с водой, пока растворимые соли не перейдут в раствор, охлаждают и фильтруют в стакан для осаждения на 250 мл; нерастворимый остаток промывают водой, пока объем фильтрата не достигнет 70—80 мл. Фильтрат обрабатывают 10 мл  $\text{HCl}$  (1:1); остаток ( $\text{AgCl}$  и  $\text{TlCl}$ ) количественно отделяют, фильтруя через маленький фильтр и промывая его умеренным количеством воды. Фильтрат разбавляют до 100—200 мл, добавляют 1 мл 0,14%-ного раствора  $\text{SeO}_2$ , нагревают до кипения и осаждают, добавляя по каплям 50%-ный раствор  $\text{SnCl}_2$  до исчезновения желтой окраски хлорного железа. Добавляют избыток раствора  $\text{SnCl}_2$  (1 мл; в большинстве случаев расходуется всего 2—3 мл раствора). Стакан покрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане 3—4 ч. Снимают с бани и выдерживают при комнатной температуре в течение ночи.



Отфильтровывают Se и Te на тигле с пористым дном под вакуумом, промывают HCl (1 : 9), содержащей 1 мл 50%-ного раствора  $\text{SnCl}_2$  на 1 л, и, наконец, водой.

Осадок в тигле с пористым дном растворяют, как описано в предыдущем разделе, посвященном определению Te в селене, и определяют Te по методике А.

Эти авторы получили хорошие результаты при анализе проб, содержащих 0,016—0,027% Te. Результаты прямого определения Te и определения после отделения Te иодидным методом [10] хорошо согласуются.

### *Анализ теллуридов ртути и кадмия*

Для указанной цели Ченг [11] разработал два метода. При достаточном количестве пробы Cd и Hg определяли комплексонометрически, а содержание Te рассчитывали по разности. Можно также ртуть определить гравиметрически с висмутолом II в присутствии ЭДТА [6], а теллур — в виде  $\text{TeO}_2$ .

Когда количество пробы небольшое, в одном растворе последовательно определяют Hg и Cd с дитизином, а затем теллур с висмутолом II по первоначальной методике.

## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА С НАДДК

НаДДК, купраль (формула IV, стр. 284), реагирует с селеном и теллуrom, давая желтые карбаматы, которые экстрагируются органическими растворителями. Se экстрагируют из кислых растворов (1 : 9) при pH не выше 4; при pH 8 он не экстрагируется. Чувствительность этой реакции очень низкая. Теллур можно экстрагировать хлороформом или четыреххлористым углеродом при pH 8,5—8,7. Эта реакция приблизительно в пять раз чувствительнее реакции с Se. Комплекс теллура имеет максимум поглощения при 428 нм. Эти данные, полученные Боде [12], были использованы для колориметрического определения Te в присутствии Se. Метод позволяет определить такие небольшие количества, как  $0,5 \cdot 10^{-4}\%$ .

Купраль в обычных условиях реагирует не менее чем с 20 металлами. Присутствие ЭДТА или KCN ограничивает число реагирующих элементов до нескольких элементов первой аналитической группы (Tl, Pb, Bi и др.).

По данным Боде, в присутствии ЭДТА или KCN можно проводить экстракцию и колориметрическое определение теллура. При оптимальном значении pH (8,5—8,7) мешают Hg, Bi, Sb, Tl и частично Cu. Поэтому рекомендуется экстрагировать хлороформом предварительно осажденные купфером при pH 1—2 Bi и Sb. Одновременно незначительно экстрагируется медь.

Небольшое оставшееся количество меди не мешает, поскольку она связывается в комплекс с KCN. Таллий мешает в любом случае, поэтому теллур следует сначала отделить, например, восстановлением с солянокислым гидразином, к которому добавлено небольшое количество  $\text{SiO}_2$ .

Хикиме, Йошида и Ямамото [13] провели прямое определение Te без предварительной экстракции. Комплекс теллура очень хорошо растворяется в 60%-ном растворе ацетона, в котором его поглощение постоянно при pH 6,3—9 (при  $\sim 244$  нм).

В то время как комплекс Se в определенных пределах устойчив к действию света, комплекс Te очень чувствителен к нему. Это является главным недостатком данного метода. Все измерения следует проводить немедленно после проведения реакции, а растворы необходимо защищать (в основном от ультрафиолетового излучения) актиничным стеклом [13, 14]. Теллур можно определять в водных растворах при концентрациях 1—20 мкг/мл (при 420 нм). Молярный коэффициент погашения равен 3200; чувствительность метода составляет 0,04 мкг Te на 1 см<sup>2</sup>. Эти авторы установили, что присутствие ЭДТА устраняет влияние Co, Hg, Ni и W (по  $40 \cdot 10^{-4}\%$ ), Al и Ba (по  $200 \cdot 10^{-4}\%$ ).

Более высокие концентрации  $\text{As}^{\text{III}}$ , Ca, Cd, Mg,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , Pb,  $\text{Se}^{\text{IV}}$  и Zn не мешают определению.

### *Практическое применение*

#### *Определение теллура в свинце*

Одновременное определение Te и Se в свинце провел Люк [14]. Принцип метода заключается в экстракции обоих элементов после восстановления гипофосфористой кислотой в присутствии мышьяка и последующем определении Se с ДАБ и Te с НаДДК. Пробу свинца растворяют и обрабатывают, как описано на стр. 444. Определение проводят так же, как при построении калибровочной кривой (см. ниже).

*Построение калибровочной кривой.* В конические колбы емкостью 250 мл помещают 0,50—1,00 и 1,50 мл стандартного раствора Te (1 мл=100 мкг Te). Затем добавляют  $\sim 0,25$  мл  $\text{HClO}_4$  и 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , упаривают над пламенем до 1 мл, охлаждают, добавляют 50 мл воды и охлаждают до комнатной температуры. Вносят 2 капли раствора индикатора *м*-крезолового фиолетового и нейтрализуют раствором аммиака до начала перехода окраски из красной в желтую. К раствору приливают 5 мл 5%-ного раствора KCN и продолжают нейтрализовать (NaOH) до появления фиолетовой окраски индикатора. Раствор переливают в грушевидную делительную воронку из красного стекла (фирма «Корнинг гласс уоркс», малоактиничное стекло).

Затем добавляют 2 мл 1%-ного раствора карбамата, перемешивают вращательными движениями, вносят 20 мл хлороформа, закрывают воронку пробкой, быстро встряхивают, спускают давление и энергично встряхивают 30 с. После разделения слоев нижний слой сливают в коническую колбу из красного стекла емкостью 50 мл, которая содержит 3 г безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , перемешивают вращательными движениями и сразу измеряют поглощение в 5-сантиметровых кюветах при 415 нм, используя в качестве раствора сравнения хлороформ.

### Определение теллура в меди [14]

Навеску (5 г) пробы меди растворяют и восстанавливают Те вместе с Se, как описано на стр. 444. После упаривания с хлорной кислотой добавляют 2 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и упаривают раствор до 1 мл, затем охлаждают и продолжают анализ по методике построения калибровочной кривой (см. выше).

## в) ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕЛЛУРА

Загорский и Цирнковская [15] предлагают турбидиметрический метод определения теллура. Сплав  $\text{Te—Sb—Pb}$  растворяют в  $\text{HCl}$ , содержащей некоторое количество брома. Затем бром удаляют кипячением, аликвотную часть раствора упаривают до небольшого объема и восстанавливают теллур фосфитом натрия в присутствии ЭДТА и гуммиарабика. Появляющееся помутнение измеряют при 435 нм. Ошибка определения составляет 4—5%.

Метод представляет собой модификацию метода Джонсона и Андерсона [16].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubský V. J., Okáč A., Trtílek J., Z. anal. Chem., **96**, 412 (1934).
2. Majumdar A. K., J. Indian Chem. Soc., **21**, 347 (1942).
3. Majumdar A. K., Chakrabarty M. M., Sci. and Culture, **23**, 46 (1957).
4. Jankovský J., Kšir O., Talanta, **5**, 238 (1960).
5. Cheng K. L., Talanta, **8**, 301 (1961).
6. Sedivec V., Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 396 (1951).
7. Yoshida H., Taga M., Hikime S., Talanta, **13**, 185 (1966).
8. Cheng K. L., Goydich B. L., Talanta, **13**, 1210 (1966).
9. Fletcher N. W., Wardle R., Analyst, **82**, 743 (1957).
10. Johnson R. A., Kwan F. P., Anal. Chem., **23**, 651 (1951).
11. Cheng K. L., Talanta, **9**, 501 (1962).
12. Bode H., Z. anal. Chem., **144**, 90 (1955).
13. Hikime S., Yoshida H., Yamamoto M., Japan Analyst, **10**, 112 (1961); Anal. Abs., **10**, № 2246 (1963).

14. Luke C. L., Anal. Chem., 31, 572 (1959).  
15. Zagorski Z. P., Cyrnkowska M., Talanta, 2, 380 (1959).  
16. Johnson R. A., Anderson B. A., Anal. Chem., 27, 120 (1955).

## 18. ГЕРМАНИЙ

Комплекс германия с ЭДТА был изучен лишь в 1967 г. [1]; его состав 1 : 1, константа устойчивости имеет порядок величины  $10^4$  и зависит от условий определения. В кислой среде комплекс более устойчив. По данным Зумана и Валенты [2], в присутствии ЭДТА при pH 6—8 германий восстанавливается, давая четкую четырехэлектронную волну при  $-1,3$  В. Волна не зависит от концентрации ЭДТА, если ее избыток не превышает 10-кратного; нижний предел определения германия  $5 \cdot 10^{-5}$  М.

Реакция с молибденом представляет собой один из основных методов колориметрического определения германия. Образующаяся при этом германомолибденовая кислота, имеющая желтую окраску, затем восстанавливается до молибденовой сини. В соответствующих условиях можно колориметрировать оба продукта. Очень чувствительна реакция с фенилфлуороном (формула XXV, стр. 361). Обычно перед определением Ge проводят его отделение от других элементов. Очень надежным методом является отгонка в виде хлорида  $\text{GeCl}_4$  при  $86^\circ\text{C}$ . Перегонку обычно проводят из растворов  $\text{HCl}$  (1 : 1) или из смеси серной и соляной кислот.  $\text{GeCl}_4$  собирают в приемник с четыреххлористым углеродом. Шнейдер и Сенделл [3] предложили более элегантный метод — экстракцию  $\text{GeCl}_4$  из 8—9 н.  $\text{HCl}$  четыреххлористым углеродом. Единственный элемент, который одновременно экстрагируется в заметном количестве, — мышьяк, однако он не мешает при определении Ge с фенилфлуороном.

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ С ФЕНИЛФЛУОРОНОМ

Клюли [4] предложил для колориметрического определения германия фенилфлуорон; позднее этот метод был проверен Люком и Кемпбеллом [5]. Эти авторы изучили также экстракцию Ge четыреххлористым углеродом и возникающие при этом помехи. Для маскирования Zr, Ga и Fe возможно применение ЭДТА. Бартон и Рили [6] исследовали определение Ge в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и влияние ЭДТА на интенсивность окраски. При более высоких концентрациях ЭДТА поглощение ослабляется, поэтому количество ЭДТА следует поддерживать в допустимых пределах. В оптимальных условиях можно маскировать Sb, Ga, In, Tl, Te и Sn, присутствующие в такой же концентрации, как и Ge. 5-Кратный

избыток железа дает ошибку 2%. Ge определяют в достаточно кислой среде. Например, Бартон и Рили [6] проводили цветную реакцию в общем объеме 25 мл; смесь содержала 5 мл 14,3%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и не менее 7 мл этанола. Конопик [7] предположил, что в кислой среде ЭДТА мешает и что поглощение должно уменьшаться из-за образования комплекса  $\text{Ge}$ —ЭДТА [1]. Измерения в буферных растворах показали, что комплекс  $\text{Ge}$ —ЭДТА образуется настолько медленно, что помехи при определении Ge маловероятны [8].

В заключение можно сказать, что применение ЭДТА при колориметрическом определении Ge не дает больших преимуществ, если учитывать, насколько легко и селективно его можно отделить перегонкой.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konopik N., Z. anal. Chem., **224**, 107 (1967).
2. Valenta P., Zuman P., Chem. listy, **46**, 478 (1952).
3. Schneider W. A., Sandell E. B., Mikrochim. Acta, **1954**, 263.
4. Cluley W. A., Analyst, **76**, 523 (1951).
5. Luke C. L., Campbell M. E., Anal. Chem., **28**, 1273 (1956).
6. Burton J. D., Riley J. P., Mikrochim. Acta, **1959**, 586.
7. Konopik N., Z. anal. Chem., **225**, 416 (1967).
8. Konopik N., Wimmer G., Monatsch. Chem., **93**, 1404 (1962).

## 19. КРЕМНИЙ

Реакций, пригодных для колориметрического определения кремния, очень немного. Обычно измеряют интенсивность желтой окраски кремнемолибденовой кислоты или молибденовой сини, образующейся при восстановлении хлоридом олова. Влияние помех при этих цветных реакциях хорошо изучено.

Образование кремнемолибденовой кислоты изучал Стрикленд [1], который описал две модификации:  $\alpha$ -форма устойчива и образуется в слабокислых растворах, а  $\beta$ -форма неустойчива и образуется в относительно сильноокислых растворах. Обе формы имеют структуру  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Нестойкая  $\beta$ -форма постепенно превращается в  $\alpha$ -форму. Поэтому Андерсон [2] рекомендует нагревать содержащие кремний растворы с молибденом в полиэтиленовой посуде на водяной бане не менее 3 ч. Максимум поглощения находится при 350 нм, но при этой длине волны холостая проба слишком сильно поглощает свет, поэтому измерения следует проводить при 400 нм. Необходимо тщательно контролировать длину волны. Окраска почти постоянна в интервале pH 1,0—4,3. Концентрация  $\text{MoO}_4^{2-}$  должна по крайней мере в 12 раз превышать концентрацию кремния, в целом она должна быть 0,05—0,1 М. Поглощение зависит от температуры (0,2—0,3% на 1°C).

Рингбом и сотр. [3] изучили образование желтой окраски кремнемолибденовой кислоты как функцию рН и пришли к следующим выводам:

а) в кислых растворах (при  $\text{pH} < 2,5$ ) желтая окраска постепенно ослабляется;

б) окраска постепенно усиливается при  $\text{pH} > 4$ , т. е. в слабокислых растворах;

в) для развития окраски оптимален интервал  $\text{pH}$  3,0—3,7. При обычной температуре окраска развивается постепенно, но после нагревания до  $100^\circ\text{C}$  в течение 5—10 мин процесс происходит очень быстро. Установившаяся окраска устойчива и не изменяется даже при сильном подкислении раствора.

При анализе силикатов на кремний в слабокислых растворах могут выпадать различные осадки, что мешает анализу. В большинстве случаев этому препятствует добавление ЭДТА; при концентрациях до 0,01 М ЭДТА не мешает определению. Рингбом применил этот метод для анализа ряда силикатов, содержащих 20—70% Si. Метод довольно прост и поэтому приведен здесь полностью.

**Методика.** Подходящую навеску пробы, обычно 100—300 мг, вносят в никелевый тигель, содержащий 10 г расплавленного NaOH. После нагревания в течение 10 мин плав охлаждают и растворяют в пластмассовой чашке, содержащей воду и 40 мл 0,05 М ЭДТА. Раствор переносят во взвешенную пластмассовую колбу и разбавляют на весах, пока его вес не достигнет 509,4 г (500 мл при  $20^\circ\text{C}$ ). Аликвотную часть раствора (10—25 мл) переносят пипеткой в мерную колбу емкостью 50 мл. В мерную колбу предварительно наливают 10 мл смеси 2 М монохлоруксусной кислоты, 2 М монохлорацетата аммония и 10 мл раствора молибдата аммония, содержащего 0,2 г-атома Mo на 1 л [ $35,3 \text{ г}(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на 1 л]. Состав буферного раствора зависит от того, насколько щелочной ( $\sim 0,5 \text{ М}$ ) раствор пробы анализируется. Окончательный  $\text{pH}$  раствора должен находиться в интервале 3,0—3,7. Колбу погружают в кипящую воду на 5—10 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 50 мл. Поглощение раствора измеряют при 390 нм. 100%-ное пропускание юстируют, используя раствор, приготовленный таким же образом, но без нагревания и без добавления молибдата аммония. Окраска устойчива в течение почти 48 ч.

Поглощение корректируют, пересчитывая на температуру  $20^\circ\text{C}$  по уравнению  $\Delta A = (20 - t) \cdot 0,004 A$ . Следовательно, при температурах выше  $20^\circ\text{C}$  поправка отрицательна, а ниже  $20^\circ\text{C}$  — положительна.

**Замечание.** Все растворы готовят на дважды перегнанной

воде, не содержащей кремния. Воду хранят в пластмассовой посуде. Чистоту реагентов проверяют холостой пробой.

Германий, пятиокись фосфора и пятиокись мышьяка дают такую же реакцию, как и кремний. При 390 нм 1 часть  $P_2O_5$  эквивалентна 0,43 части  $SiO_2$ . Аналогичное соотношение существует для германия, но в этом случае поглощение очень сильно зависит от небольших изменений pH. Поглощением  $As_2O_5$  можно пренебречь, поскольку 1 часть  $As_2O_5$  соответствует менее 0,01 части  $SiO_2$ .

Метод был проверен на анализе образцов силикатов Бюро стандартов. Ниже приведено содержание (%) кремния по данным Бюро стандартов и наименьший и наибольший результаты авторов (в скобках):

Пластичная глина	0,08 $P_2O_5$	59,11	(58,99—59,19)
Известково-натриевое стекло	0,08 $As_2O_5$	73,98	(74,08—74,24)
Портланд-цемент	0,05 $P_2O_5$	21,90	(22,09—22,19)

*Замечание.* Дхар [4] пытался получить комплексы с ДЦТА. Реакция  $SiCl_4$  в метанольном растворе очень сложная, поскольку во время кристаллизации продукта образуется осадок, который содержит более 1 моля ДЦТА на 1 г-атом кремния. В работе описано получение соединения  $Si \cdot 1,25 H_4Y \cdot 5CH_3OH$ . Аналогичные реакции протекают с ЭДТА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strickland J. D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 862, 868, 872 (1952)
2. *Anderson L. H.*, Acta Chem. Scand., **12**, 495 (1958); Anal. Abs., **5**, № 3662 (1958).
3. *Ringbom A., Ahlers P. E., Sütönen S.*, Anal. Chim. Acta, **20**, 78 (1959); Anal. Abs., **6**, № 3436 (1959).
4. *Dhar S. K.*, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 539 (1967).

## 20. ИНДИЙ И ГАЛЛИЙ

Индий и галлий образуют с ЭДТА чрезвычайно устойчивые комплексы ( $\log K_{GaY}=20,3$ ;  $\log K_{InY}=25,0$ ). Поэтому ни в одном колориметрическом методе определения In и Ga этот комплекс не применяется. Следует заметить, что комплексометрические индикаторы, пригодные для определения данных элементов, впоследствии использовались как очень чувствительные колориметрические реагенты; одни из них высокоселективны, при применении других необходимо проводить предварительную экстракцию. Так, из 20 соединений, испытанных в реакции с индием, в качестве колориметрических реагентов были рекомендованы только ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий,

а также ПАН, ПАР и кверцетин [1]. Подробнее других изучены реакции с ПАН и ПАР [2—4]. Заслуживает упоминания и цветная реакция индия с пирокатехиновым фиолетовым [5, 6]. Как уже говорилось выше, все эти реакции не протекают в присутствии ЭДТА. Единственным примером косвенного использования ЭДТА при определении индия служит реакция замещения комплекса  $\text{Cu—ЭДТА}$  и индия, она протекает количественно при pH 4,3. Уменьшение поглощения комплекса  $\text{Cu—ЭДТА}$ , измеряемое при 740 нм, прямо пропорционально содержанию индия [7].

Аналогичная ситуация наблюдается и с галлием. Для колориметрического определения этого элемента предложены ксилеиновый оранжевый, метилтимоловый синий, пирокатехиновый фиолетовый, дифенилкарбазон [8], ПАН [9], ПАР [10] и многие другие реагенты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабко А. К., Куш П. П., Доклады АН УССР, 1961, 13/23; ЖАХ, 17, 693 (1962).
2. Shibata S., Anal. Chim. Acta, 23, 434 (1960).
3. Бусев А. М., Иванов В. М., Изв. высших учебн. завед., Хим. и хим. техн., 5, 202 (1962).
4. Kish P. P., Orlovaskii S. T., Zhur. Anal. Khim., 17, 1057 (1962); Anal. Abs., 10, № 4583 (1963).
5. Орловский С. Т., Куш П. П., Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. техн., 5, 892 (1962).
6. Dragulescu G., Simonescu T., Vilceanu N., Studii si Cerc. Stiinte Chim., 9, 27 (1962).
7. Onishi H., Nagai H., Japan Analyst, 13, 429 (1964); Anal. Abs., 13, № 3446 (1966).
8. Ахмедли М. К., Глущенко Э. Л., ЖАХ, 19, 556 (1964).
9. Cheng K. L., Goydich B. L., Anal. Chim. Acta, 34, 154 (1966).
10. Bansho K., Umezaki Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 326 (1967); Anal. Abs., 15, № 2530 (1968).

## 21. ТАЛЛИЙ

Таллий образует комплексы с ЭДТА в обоих своих валентных состояниях, но эти комплексы имеют различную устойчивость. Комплекс трехвалентного таллия очень устойчивый ( $\log K_{\text{Tl}^{III}} = 21,5$ ), а комплекс одновалентного таллия — один из самых слабых ( $\log K_{\text{Tl}^I} = 5,81$ ). Следовательно, в колориметрических методах определения таллия в присутствии ЭДТА могут использоваться либо реакция одновалентного таллия с ЭДТА, либо какая-то реакция трехвалентного таллия, в результате которой образуется окрашенное комплексное соединение, намного более устойчивое, чем комплекс  $\text{Tl}^{III}\text{—ЭДТА}$ .

Бусев, Типцова и Афанасьева [1] осаждают трехвалентный таллий диантипиририлметаном или диантипиририлбутаном в кислой среде в присутствии KI в виде  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HTlI}_4$  и



$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HPII}_4$  соответственно. Оба эти соединения растворимы в бензоле и имеют одинаковый молярный коэффициент поглощения 12000 при 400 и 405 нм. Минимальная концентрация таллия, которую можно определить этим способом, равна 0,3 мкг/мл. Цинк, индий и галлий не мешают определению; допустимое соотношение кадмия составляет 200 : 1; железо, висмут и медь необходимо маскировать ЭДТА. Этот комплексон маскирует свинец даже при 20 000-кратном его избытке. Ртуть мешает анализу несмотря на присутствие ЭДТА.

Беттеридж и Йоз [2] измеряли поглощение  $\text{PII}_4^-$  в буферных системах с pH 2 и в 70%-ном этаноле. И в этом случае железо и медь маскируется ЭДТА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусев А. И., Типцова В. Г., Афанасьева Л. М., ЖАХ, 14, 550 (1959)
2. Betteridge D., Yoe J. H., Anal. Chim. Acta, 27, 1 (1962)

## 22. АЛЮМИНИЙ

Алюминий образует с ЭДТА комплекс средней силы ( $\log K_{\text{AlY}} = 16,1$ ). Он образуется при обычной температуре постепенно; концентрации нейтральных солей при этом должны быть сравнительно высокими. При кипячении комплекс образуется быстро, если только не происходит гидролиза. Комплекс алюминия с ДЦТА ( $\log K_{\text{AlY}} = 17,6$ ) легко образуется при обычной температуре, причем ионная сила раствора в данном случае значения не имеет [1]. В кислой среде комплекс  $\text{Al}$ —ЭДТА количественно реагирует с фтор-ионом, а в сильнощелочной алюминий дает  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Реакция с триэтаноламином протекает аналогично. Условия количественного образования комплекса, особенно при комплексометрических определениях, тщательно исследовались. Колориметрические методы преследуют другую цель: найти условия, при которых комплекс  $\text{Al}$ —ЭДТА количественно реагирует с тем или другим реагентом. Различная устойчивость комплексов ЭДТА с алюминием, железом и некоторыми другими элементами позволяет определять алюминий в присутствии этих элементов (например, следы  $\text{Al}$  в Fe или сталях и т. д.).

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С 8-ОКСИХИНОЛИНОМ (ОКСИНОМ)

Об осаждении элементов оксином в присутствии ЭДТА уже говорилось выше (см. гл. 3, разд. «Оксин»). Комплекс  $\text{Al}$ —ЭДТА не реагирует с оксином в уксусной кислоте или ацетате аммония [2]. Классен и сотр. [3] установили, что маленькие количе-

ства алюминия экстрагируются хлороформом в слабощелочной среде в присутствии избытка ЭДТА, так что их можно определять колориметрически. Максимум поглощения соответствует 388 нм, что хорошо согласуется с данными других авторов. Измерение поглощения можно проводить и при 390 нм; оптическая плотность самого оксина в этой полосе незначительна. В работе [3] уделяется много внимания изучению влияния помех и их устранению. Особенно велики помехи со стороны железа, поскольку их нельзя устранить, внося ЭДТА. Железо следует переводить в ферроцианидный комплекс после надлежащего восстановления трехвалентного железа. Солянокислый гидроксиламин и гидразинсульфат как восстановители непригодны, так как они препятствуют экстракции алюминия. Сульфат тоже мешает при экстракции, но избыток его можно разложить кипячением в кислой среде. Железо восстанавливают до введения ЭДТА. Если содержание железа меньше 50 мг, его можно восстановить кипячением в щелочной среде в присутствии избытка ЭДТА и KCN (рН поддерживают в интервале 8,5—9,0). В этих условиях из 47 проверенных элементов мешают только Bi, Ga, In, Sb<sup>III</sup>, Sb<sup>V</sup>, Nb, Ta, Ti, U<sup>VI</sup>, V<sup>IV</sup> и Zr, но они также экстрагируются в виде оксидов. Se<sup>IV</sup>, Te<sup>IV</sup>, Au<sup>III</sup> и Pt<sup>IV</sup> восстанавливаются под действием сульфита до элементарного состояния, но они растворяются в смеси ЭДТА—KCN и не мешают определению алюминия. Бериллий осаждается в виде гидроокиси и, кроме того, частично переходит в экстракт в виде оксината. Большие концентрации фторида также мешают определению.

Авторы [3] описали ряд модификаций процесса экстракции алюминия в присутствии названных выше мешающих элементов. В качестве примеров приведено определение алюминия в сталях, содержащих либо ванадий и титан, либо цирконий, либо вольфрам. Эти методы предполагают проведение нескольких экстракций и требуют довольно больших затрат времени.

В работе [4] описан оксидный метод определения алюминия в уране.

*Принцип метода.* Навеску урана (до 5 г) растворяют в HCl и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. К ней последовательно добавляют тиогликолевую кислоту, ЭДТА, карбонатный буферный раствор, KCN и раствор оксина. Через 1 ч оксинат алюминия экстрагируют хлороформом. Поглощение измеряют при 390 нм. Если урановый сплав содержит также титан, ванадий или цирконий, эти элементы следует удалить, экстрагируя хлороформом их комплексы с N-бензил-N-фенилгидроксиламином. Стандартное отклонение при определении до 50 мкг алюминия  $\pm 0,3$  мкг.

Мотодзима и сотр. [5] использовали экстракцию оксихинолятов при колориметрическом определении Al и Fe в уране. Уран маскировали либо уксусной кислотой при рН 5,5, либо карбона-

том аммония при рН 9,5—10. Для совместной экстракции Al и Fe использовали раствор оксина в хлороформе. Оба эти элемента определяли, измеряя поглощение при 390 и 470 нм соответственно. Одновременно с алюминием и железом экстрагируются (количественно или частично) некоторые микроэлементы, поэтому экстракт необходимо промывать подходящим раствором. Так, Cu, Co и Ni реэкстрагируются раствором KCN, Ti и частично Mo —  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sm, Y и Ce — смесью карбоната аммония и ЭДТА и т. д. Указанным способом можно определить даже  $2 \cdot 10^{-4}\%$  Al и  $5 \cdot 10^{-4}\%$  Fe в уране или его сплавах.

Голдстейн, Маннинг и Менис [6] поставили себе целью разработать методику определения алюминия в окиси тория. Исходная методика Клаасена, которая, по мнению автора [6], требует слишком больших затрат времени, позволяет определить Al в присутствии не более чем 25 мг Th, маскируемого ЭДТА. Следовательно, она непригодна для определения субмикrogramмовых количеств алюминия. Предложенный Марджерумом и сотр. [7] метод экстрагирования Al при рН 4,7 позволяет отделить Al от Th, но не от Ti и Fe и поэтому тоже непригоден для указанной выше цели.

По методике Голдстейна и сотрудников вначале Th, Zr, Fe и Cu экстрагируют при рН 1,5 раствором теноилфторацетона в метилизобутилкетоне, при этом частично экстрагируются и Ti, U, Mo и V. Алюминий избирательно экстрагируют в виде оксината из водной фазы при рН 8, одновременно маскируя другие элементы  $\text{H}_2\text{O}_2$ , KCN и НТА (нитрилотриуксусной кислотой). Содержание Al в хлороформном экстракте определяют либо колориметрически, либо флуориметрически. На анализ затрачивается около 1 ч. Подробное описание способа приведено в оригинальной статье.

Определяя Al в металлическом Te, Юаса [8] растворяет приблизительно 1 г Te в 10 мл царской водки, добавляет затем 1 мл 1%-ного раствора тартрата, доводит рН раствора до 10, вносит 5 мл 0,1%-ного раствора ДЦТА, чтобы связать следы Pb, Bi и Mg, а также 0,5 мл 1%-ного раствора KCN, чтобы связать следы Cu. Алюминий экстрагируют в виде оксината четыреххлористым углеродом. Этим способом можно определить менее 0,001% Al в Te.

## 6) ДРУГИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

При колориметрическом определении алюминия важна не только устойчивость комплекса Al—ЭДТА, но и степень лабиль-

ности его в реакциях замещения; эти реакции протекают очень медленно. Если алюминий связан в комплекс с ЭДТА, многие цветные реакции уже не протекают. Однако, если такая реакция уже прошла, то при последующем добавлении ЭДТА окраска сохраняется. Кроме того, успешно определить алюминий можно, вытесняя его из комплекса с ЭДТА. Например, Кавамура и Намики при колориметрическом определении алюминия с алюминоном маскировали железо смесью эквивалентных количеств ЭДТА и  $ZnCl_2$  с концентрацией  $2 \cdot 10^{-2}$  М. Оуэнс и Иоэ [9] описали дифференциальное определение Ве и Al с 2-феноксифенилизарин-3,4-дисульфокислотой. После маскирования некоторых мешающих элементов комплексом Са—ЭДТА определяют бериллий, а после маскирования некоторых мешающих элементов комплексом Cd—ЭДТА определяют суммарное содержание алюминия и бериллия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Přibil R., Veselý V., *Talanta*, **9**, 23 (1962).
2. Přibil R., Malát M., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **16**, 398 (1951).
3. Claassen A., Bastings L., Visser J., *Anal. Chim. Acta*, **10**, 373 (1954); *Anal. Abs.*, **1**, № 1471 (1954).
4. Granger C. O., U.K.A.E.A. Report DEG 219 (C), 1960; *Chem. Abs.*, **55**, 8157c; *Anal. Abs.*, **8**, № 1521 (1961).
5. Motojima K., Izawa K., *J. Atomic Energy Soc. Japan*, **2**, 253 (1960); *Chem. Abs.*, **54**, 24105g.
6. Goldstein G., Manning D. L., Menis O., *Talanta*, **2**, 52 (1959).
7. Margerum D. W., Sprain W., Banks C. V., *Anal. Chem.*, **25**, 249 (1953).
8. Yuasa T., *Japan Analyst*, **11**, 1269 (1962); *Anal. Abs.*, **11**, № 1706 (1964).
9. Owens E. G., Yoe T. H., *Talanta*, **8**, 505 (1961).

## 23. ЖЕЛЕЗО

Трехвалентное железо образует одни из самых устойчивых комплексов с наиболее широко применяемыми комплексонами, прочность комплексов двухвалентного железа значительно меньше.

Логарифмы констант устойчивости некоторых комплексов железа

	ЭДТА	ДТПА	ДЦТА	ДЭГТА	НТА
$Fe^{III}$	25,1	27,5	29,3	19,8	15,9
$Fe^{II}$	14,3	16,0	18,2	12,2	8,8

Чаще всего образуются гидридные комплексы или гидроксо-комплексы в зависимости от кислотности среды. Комплексы трехвалентного железа слишком прочны, чтобы реагировать с обычными реагентами. Так, трехвалентное железо не осаждается в присутствии ЭДТА аммиаком и образует гидроокись только под действием NaOH. Сероводород дает в аммиачных

растворах неустойчивую красную окраску, а перекись водорода — устойчивую красновато-фиолетовую. Последнюю реакцию можно использовать для колориметрического определения железа (см. гл. 5, разд. А). Комплекс железа с ЭДТА реагирует в относительно кислой среде (рН 3) с купфером, причем этот комплекс количественно экстрагируется. Аммиачный комплекс  $\text{Fe—ЭДТА}$  осаждается оксином.

Относительно малоустойчивые комплексы двухвалентного железа гораздо больше пригодны для определения железа колориметрическими методами, но в данном случае известно не так уж много реакций, хотя нельзя не упомянуть о реакции  $\text{Fe}^{\text{II}}$  с 1,10-фенантролином и его производными. Однако комплексоны мало используются для колориметрического определения железа не потому, что комплексы его очень устойчивы, объясняется это главным образом тем, что в настоящее время разработано очень много в большей или меньшей степени пригодных для практического использования цветных реакций и высоко селективных реакций другого типа.

#### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С КУПФЕРОНОМ

Купферон количественно осаждает трехвалентное железо в присутствии ЭДТА при рН 1—3; осадок экстрагируется амил-ацетатом. Это свойство купферона используется в одном из методов колориметрического определения железа в ряде металлов, не относящихся к группе железа, например свинце, олове, никеле, цинке и марганце [1]. Посторонние металлы маскируются ЭДТА. Максимум поглощения экстрагированного купфероната железа соответствует полосе 400 нм, но измерение целесообразно проводить при 420 нм. Автор [1] определил описанным способом 0,005—0,057% железа в перечисленных металлах. На проведение анализа требуется 20 мин.

#### б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С ОКСИНОМ

Максимум поглощения хлороформного экстракта оксината железа лежит при 470 нм. В аммиачной среде железо выпадает в осадок под действием оксина вместе с другими металлами ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ ) [2] даже в присутствии ЭДТА. Экстракт оксината железа можно очистить от посторонних металлов, промывая экстракт жидкостями подходящего состава. Мотойима [3] использовал этот метод для колориметрического определения следов железа в уране, который он маскировал карбонатом аммония. Экстракция проводилась при рН 9,5—10. Одновременно можно определить алюминий (см. гл. 6, разд. 22, б).

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С *о*-ФЕНАНТРОЛИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

Реакция двухвалентного железа с *о*-фенантролином (phen) отличается высокой чувствительностью. В результате реакции образуется интенсивно окрашенный «ферроин»  $\text{Fe}(\text{phen})_3$ . Определению мешают все элементы, которые образуют с *о*-фенантролином либо малорастворимые соединения (Cd, Hg, Zn), либо окрашенные комплексы (Cu, Ni, Co). Кроме того, определению в данном случае мешают Ag, Be, W и Mo, если только они не присутствуют в следовых количествах. Хаттори и Куроха [4] рекомендуют ЭДТА для маскирования Cu, Zn и Ni при колориметрическом определении двухвалентного железа при pH 5—5,5. Однако предлагаемый в работе [4] способ анализа полностью противоречит экспериментальным данным, полученным автором книги [5], который использует *о*-фенантролин в качестве маскирующего агента при комплексометрическом определении свинца прямым титрованием с ЭДТА при том же самом pH (5,0—5,5). В слабокислой среде комплексы указанных элементов, а также Co и Mn с *о*-фенантролином намного устойчивее их комплексов с ЭДТА: при добавлении *о*-фенантролина ЭДТА вытесняется. Это свойство фенантролиновых комплексов применяется для постадийного определения, например, Pb и Cd и других элементов титрованием [5]. И лишь в аммиачных растворах образование конкурирующих комплексов приводит к распаду комплексов металлов с *о*-фенантролином. По мнению автора книги, практический эффект применения ЭДТА в рассматриваемом случае весьма сомнителен. Хаттори и Куроха [4] соглашаются также с тем, что «большие количества меди и кобальта мешают» и что железо можно определять в сплавах меди лишь после электролиза последней. Хотелось бы обратить внимание читателя на очень простой метод, разработанный нами для определения следов железа в чистой, электролитической меди. Реакция проводится в аммиачной среде, медь маскируется тиогликолевой кислотой. В полученных бесцветных растворах двухвалентное железо непосредственно определяется с *о*-фенантролином; можно также предварительно экстрагировать иодид «ферроина» хлороформом [6].

### *Практическое применение*

#### *Определение железа в висмуте*

Двухвалентное железо совершенно не реагирует с фенантролином в присутствии висмута, для маскирования которого в данном случае целесообразно применять ЭДТА. Изучая условия восстановления железа в присутствии ЭДТА и цитрата, которые

не только сильно подавляют процесс восстановления в результате образования комплексов, но даже могут полностью предотвратить восстановление железа, Холмс [7] сделал следующие выводы. Трехвалентное железо лучше всего восстанавливать солянокислым гидроксиламином, но восстановление следует проводить до внесения маскирующего агента и реагента. Цветной реакции препятствует наличие даже небольшого количества нитратов, поэтому висмут должен находиться в растворе в виде хлорида. Мы опишем этот метод подробно, поскольку его можно использовать для определения железа в других легко гидролизующихся металлах.

*Методика.* Навеску (не более 2 г) висмута растворяют в азотной кислоте в стакане емкостью 100 мл и трижды упаривают досуха с соляной кислотой. Добавляют по каплям соляную кислоту, чтобы вновь растворить пробу, и затем вносят 1 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина. Смесь переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. В другом стакане емкостью 100 мл смешивают 10 мл 0,10 М раствора ЭДТА, 30 мл 50%-ного раствора цитрата натрия и 2 мл 0,25%-ного раствора о-фенантролина. Эту смесь добавляют в мерную колбу с раствором образца, разбавляют свежеперегнанной дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют на 1 ч. Поглощение измеряют относительно холостой пробы, используя фильтр «Илфорд № 603» (сине-зеленый спектр) в кюветах с  $l=4$  см.

*Реагенты.* Раствор висмута. Навеску (50 г) «спектрально чистого» висмута растворяют в азотной кислоте и упаривают трижды досуха с соляной кислотой. Остаток растворяют в 5 мл конц. HCl и переносят в мерную колбу емкостью 100 л. Разбавляют до метки свежеперегнанной дистиллированной водой и тщательно перемешивают встряхиванием. В 1 мл полученного раствора содержится 0,5 г Bi.

Раствор железа. Навеску (0,04 г) «спектрально чистого» железа растворяют в царской водке и упаривают досуха. Остаток растворяют в 5 мл 20%-ной HCl, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, разбавляют до метки и тщательно перемешивают. В 1 мл раствора содержится 40 мкг Fe.

*Калибровочная кривая.* В мерную колбу емкостью 100 мл вносят пипеткой 2 мл раствора висмута и добавляют необходимое аликвотное количество раствора железа. Одновременно проводят холостой опыт (без раствора железа). Если на какой-либо стадии происходит осаждение висмута, добавляют по каплям HCl, пока осадок не растворится. Избыток HCl недопустим. Добавляют 1 мл солянокислого гидроксиламина и другие реагенты, как указано выше, и продолжают анализ в соответствии с приведенной выше методикой.

Бут и Иветт [8] рекомендуют для определения железа в висмуте применять 4,7-дифенил-1,10-фенантролин. Этот реактив чувствительнее фенантролина. Железо восстанавливают хлористым оловом в 2 М HCl. Висмут маскируют смесью ЭДТА с цитратом. Образующийся комплекс  $\text{Fe}^{\text{II}}$  экстрагируют *n*-гексильовым спиртом, экстракт отделяют, подкисляют 0,2 мл 2 М HCl, доводят до 25 мл этанолом и измеряют поглощение при 533 нм.

### *Определение железа в сплавах олова со свинцом*

Онуки и сотр. [9] использовали метод, аналогичный описанному выше, для определения железа (вплоть до 0,1%) в сплавах олова со свинцом. Мешающие определению Pb, Bi, Sn и Sb, а также Zn и Cu, по данным авторов, маскируются ЭДТА при pH 5.

### *Определение железа в ЭДТА*

Применяемая в качестве маскирующего агента при колориметрическом определении железа ЭДТА не должна сама содержать этот элемент. Такое же требование предъявляется к реагентам, в частности диэтилдитиокарбамату, используемым для колориметрического определения меди. Препараты ЭДТА, содержащие 0,05% Fe и Cu, уже считаются непригодными, поэтому разработке методик определения следов этих элементов во всякого рода реактивах уделяется большое внимание.

Обычная методика состоит в озолении навески ЭДТА или ее динатриевой соли и определении железа в остатке. Так же поступают при определении следов меди. Оказалось [10], что даже большие концентрации ЭДТА не мешают определению железа с *o*-фенантролином, если поддерживается оптимальный pH (7—8).

**Методика.** К соответствующей навеске препарата ЭДТА (эквивалентной 3 г свободной кислоты) приливают 30 мл горячей воды и, добавляя не содержащие железа  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , устанавливают pH 7,5. Охлаждают смесь до 50°C и вносят 5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, нейтрализованного до pH 7,5, и прибавляют 2 мл 2%-ного водного раствора *o*-фенантролина (подкисленного несколькими каплями  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавленной в соотношении 1:4). Полученную смесь охлаждают до комнатной температуры, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки дважды дистиллированной водой. Через 15 мин измеряют поглощение в кюветах с  $l=5$  см, используя фильтры, пропускающие при длине волны 500 нм. Поглощение измеряют относительно холостой пробы, приготовленной следующим образом. Смешивают 5 мл



10%-ного раствора солянокислого гидроксилamina и 2 мл 2%-ного раствора *o*-фенантролина и разбавляют до 50 мл дважды дистиллированной водой.

Содержание железа вычисляют по калибровочной кривой, построенной по результатам анализа известных объемов (0,5—5,0 мл) 0,0001 М раствора  $\text{FeCl}_3$ .

Результаты определения железа данным методом сравнивались с результатами колориметрического анализа, проведенного после озоления образца. Самое высокое и самое низкое содержание железа, найденное в 5 пробах, полученных из 2 источников, составляло 0,00072 и 0,0020%. После озоления тех же самых проб было обнаружено 0,00070 и 0,0020% железа.

Накахара и Данзука [11] рекомендуют озолить пробы ЭДТА, содержащие железо. Навеску пробы (1 г) нагревают с 6 мл 60%-ной  $\text{HNO}_3$  в маленькой колбе Кьельдаля и упаривают раствор до 1 мл, пока он остается прозрачным. Разбавляют водой до 20 мл, добавляют 2 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксилamina, 2 мл 0,3%-ного *o*-фенантролина и 2 мл 20%-ного раствора ацетата аммония. Прикапывают несколько капель раствора аммиака до pH 4,5 и нагревают раствор 5 мин на кипящей водяной бане. Окрашенный комплекс экстрагируют 5 мл смеси изоамилового спирта с изопропиловым эфиром (1:1) и измеряют поглощение при 530 нм относительно холостой пробы. По данным [11], описанным способом можно определять железо при концентрации 0,0005%. Воспроизводимость результатов при этом лучше, чем при использовании применяемого в Японии стандартного метода (JISK 8107), предусматривающего сухое озоление образца.

*Замечания.* Если для маскирования используются большие количества ЭДТА, даже при самом незначительном содержании в ней железа молярный коэффициент погашения холостой пробы резко возрастет. Поэтому Книжек и Провазник [12] рекомендуют удалять следы железа из растворов ЭДТА (а также из других реагентов, например, тартрата, цитрата и ацетата натрия). После восстановления железа с  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  и добавления  $\text{NaClO}_4$  образующийся комплекс — перхлорат «ферроина» — экстрагируют 1,2-дихлорэтаном. Одновременно количественно экстрагируется непрореагировавший *o*-фенантролин. При этом молярный коэффициент погашения холостой пробы становится минимальным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wakamatsu S., Japan Analyst, 8, 298 (1959); Anal. Abs., 7, № 1746 (1906).
2. Pribil R., Malát M., Coll. Czech. Chem. Comm., 15, 120 (1950).
3. Motojima K., Izawa K., J. Atomic En. Soc. Japan, 2, 253 (1960); Chem. Abs., 54, 24105g.
4. Hattori T., Kuroha T., Japan Analyst, 11, 727 (1962); Chem. Abs., 7, 9201e.

5. *Přibil R., Vydra F.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 3103 (1959), Anal. Abs., **7**, № 2668 (1960).
6. *Vydra F., Přibil R.*, Z. anal. Chem., **186**, 295 (1962); Anal. Abs., **9**, № 3607 (1962).
7. *Holmes D. G.*, Analyst, **82**, 528 (1957).
8. *Booth E., Evett T. W.*, Analyst, **83**, 80 (1958).
9. *Onuki S., Watunaki K., Yoshio Y.*, Japan Analyst, **13**, 23 (1964).
10. *Vydra F., Přibil R.*, Chemist-Analyst, **51**, 76 (1962); Anal. Abs., **10**, № 3309 (1963).
11. *Nakahara K., Danzuka T.*, Japan Analyst, **13**, 20 (1964); Anal. Abs., **13**, № 2178 (1966).
12. *Knižek M., Provanznik J.*, Chemist-Analyst, **54**, 6 (1965); Anal. Abs., **13**, № 2349 (1966).

## 24. ХРОМ

Образование комплексов трехвалентного хрома с комплексо-нами подробно рассматривалось в гл. 5, разд. А.5. Интенсивно окрашенные в фиолетовый цвет комплексы очень устойчивы, и их можно колориметрировать. В тех случаях, когда для колориметрического определения хрома (III) используются другие реагенты, применение ЭДТА для маскирования мешающих элементов неэффективно. Для колориметрического определения хрома используются также реакции хроматов, например, с дифенилкарбазидом; применение ЭДТА в этом случае также неэффективно. Из собственного опыта автору известно, что в зависимости от кислотности раствора цветная реакция в присутствии ЭДТА либо вовсе не протекает, либо становится очень медленной. Весьма вероятно, что образуется комплекс хромил-иона с ЭДТА  $(\text{CrO}_2)_2\text{Y}$ . Его существование допускают также Бек и Барди [1]. В работе [2] сообщается, что реакция хромата с 1-фенилтиосемикарбазидом протекает в среде уксусной кислоты даже в присутствии ЭДТА. Коричневый продукт окисления неустойчив в минеральных кислотах, но достаточно устойчив в 2 н. уксусной кислоте. Его поглощение можно измерять при 372 нм. Закон Ламберта—Бера выполняется для концентраций 6—200 мкг Сг в 100 мл. По данным [2], медь в количестве не более 4,5 мг в 50 мл можно маскировать ЭДТА, железо в количестве не более 80 мкг — фторидом, ртуть в количестве не более 0,15 мг в 50 мл — хлоридом. Кобальт и никель не мешают определению, если их содержание не превышает 6 и 4,5 мг соответственно. Однако в настоящее время этот метод, по-видимому, потерял значение.

Следует также упомянуть о применении ЭДТА в качестве селективного восстановителя для обработки смесей, которые содержат одновременно хромат- и перманганат-ионы. При осторожном добавлении ЭДТА на холоду восстанавливается только

перманганат, так что окраска, развивающаяся после добавления дифенилкарбазида, соответствует количеству присутствующего хромат-иона. Истон [3] рекомендует использовать этот принцип для анализа хрома в рудах и минералах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beck M. T., Bardi I.*, Acta Chim. Hung., **29**, 283 (1961).
2. *Komatsu S., Takahashi K.*, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect., **83**, 879 (1962); Anal. Abs., **12**, № 2774 (1965).
3. *Easton A. J.*, Anal. Chim. Acta, **30**, 189 (1964).

## 25. НИКЕЛЬ

Двухвалентный никель образует очень устойчивые комплексы с ЭДТА, ДЦТА и ДТПА ( $\log K=18,6; 19,4$  и  $20,0$ ). Кроме того, комплексы никеля достаточно устойчивы, и реакции замещения и вытеснения с их участием протекают очень медленно. Эти комплексы не вступают ни в какие качественные реакции в нейтральной или щелочной среде, например, не осаждаются диметилглиоксимом или сероводородом, не восстанавливаются в щелочной среде полярографически. При pH 10 комплекс Ni—ДЦТА не реагирует в аммиачной среде с цианидом калия [1].

Все комплексы имеют голубую окраску, что используется для определения больших количеств никеля колориметрическим методом (см. стр. 202).

Поскольку выбор колориметрических реакций для никеля невелик, возможности применения ЭДТА очень ограничены. Накагава и Уэда [2] определяют Ni экстракцией его комплекса с ПАН, одновременно количественно маскируя кобальт цианидом. Хлороформный экстракт комплекса никеля с ПАН промывают ацетатным буферным раствором и 0,01 М раствором ЭДТА, а поглощение измеряют затем при 520 нм. Лушик [3] описал метод определения никеля с диметилглиоксимом в кобальто-мышьяковых рудах. В среде, содержащей сегнетову соль и едкий натр, комплекс образуется при окислении никеля персульфатом аммония. К раствору комплекса добавляют 10 мл 5%-ного ЭДТА и немедленно колориметрируют.

**Замечание.** Комплекс никеля можно также экстрагировать хлороформом. Юаса [4] установил, что чувствительность метода значительно повышается при измерении поглощения хлороформного экстракта в УФ-области при 330 нм. По данным этого автора, медь в количестве вплоть до 150 мкг маскируется этилендиаминтетрапропионовой кислотой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Přibil R.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **20**, 162 (1965); Anal. Abs., **2**, № 1812 (1955).
2. *Nakagawa G., Wada H.*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem., Sect., **84**, 636 (1964); Anal. Abs., **12**, № 5171 (1965).
3. *Лушук Ю. Н.*, Завод. лаб., **25**, 801 (1959).
4. *Yuasa T.*, Japan Analyst, **12**, 743 (1963); Anal. Abs., **12**, № 692 (1965).

## 26. КОБАЛЬТ

Комплексы двухвалентного кобальта с ЭДТА имеют среднюю устойчивость ( $\log K_{\text{CoY}} = 16,3$ ). Кобальт превосходно маскируется в присутствии ЭДТА и не реагирует с обычно применяемыми реактивами для качественного анализа. Он не осаждается в аммиачной среде, например сероводородом или диэтилдитиокарбаматом натрия. Однако кобальт легко окисляется с образованием фиолетового комплекса  $\text{Co}^{\text{III}}$ —ЭДТА ( $\log K = 36$ ). Эту реакцию можно использовать для колориметрического определения кобальта (см. стр. 188). Комплекс кобальта с ЭДТА более лабилен, чем комплекс никеля с ЭДТА. Кобальт, связанный в комплекс, можно, например, вытеснить в аммиачной среде кальцием. В слабощелочной среде он будет реагировать с *o*-фенантролином или с ПАР.

а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА  
С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ  
(NaДДК)

О диэтилдитиокарбамате натрия подробно говорилось в гл. 6, разд. 1, б. Кобальт, подобно меди (см. гл. 6, разд. 1, б), количественно выпадает в осадок под действием Na ДДК при pH 4—11. Объемистый зеленовато-коричневый осадок комплекса растворяется в органических растворителях; окрашенный в зеленый цвет раствор дает четкий максимум поглощения при 323 нм и менее выраженный максимум при 650 нм. По данным автора [1], поглощение можно легко измерять при 410 нм [1] или при использовании синего светофильтра. Столяров [2] измеряет поглощение при 365 нм. В слабощелочной среде в присутствии ЭДТА кобальт, как и никель, не реагирует с Na ДДК, но кобальт можно вытеснить из комплекса с ЭДТА в аммиачной среде кальцием. Никель в этих условиях реагирует лишь частично. Отношение связанного никеля к несвязанному всегда одно и то же и приблизительно равно 200 : 1 [1].

Экстракт карбамата никеля также обладает некоторой поглощательной способностью, и поэтому его следует удалить, про-

мывая экстракт либо раствором KCN, либо разбавленным раствором  $\text{HgCl}_2$ . Карбамат кобальта (считается, что кобальт в этом комплексе находится в трехвалентном состоянии) намного более устойчив и не вытесняется ни ртутью, ни цианидом [1]. Этот способ был применен для определения следов кобальта в никеле и солях никеля (см. далее).

Столяров [2] изучал реакцию никеля с Na ДДК в присутствии ЭДТА в слабокислой среде (рН 4). В таких условиях ЭДТА оказывает очень слабое маскирующее действие. Все тяжелые металлы, осаждаемые сероводородом, а также железо, кобальт и цинк при такой кислотности реагируют количественно. Только марганец и никель реагируют в незначительной степени. Следовательно, при таком рН кобальт можно определить в присутствии никеля и марганца, проводя экстракцию хлороформом. Одновременно экстрагирующиеся никель и марганец вытесняются из хлороформной фазы ацетатом ртути, как и в оригинальной методике [1].

Этот же принцип использован ван Эркеленсом [3] для радиометрического определения кобальта с диэтилдитиокарбаматом- $^{35}\text{S}$  цинка после экстракции комплекса Со из аммиачной среды и промывания экстракта раствором соли ртути. Ван Эркеленс описал также радиометрический метод определения кобальта, в котором используется реакция замещения с солью  $^{203}\text{Hg}$ .

Неббиа и Беллотти [4] применили в качестве реагента на кобальт бис-(оксиэтил)дитиокарбамат (см. формулу X, гл. 6, разд. 3, б). Данный метод, по-видимому, проще исходного, основанного на вытеснении кобальта из комплекса. Поскольку комплекс растворим в воде, отпадает необходимость в экстракции органическими растворителями.

**Методика.** Прибавляя HCl, доводят рН раствора (50—500 мкг Со) до 2,5—3, добавляют 2—3 мл 5%-ного раствора реагента и 5—10 мл 5%-ного раствора ЭДТА. Через 5 мин раствор подщелачивают аммиаком (10%-ный раствор), добавляют 2—3 капли 10%-ного раствора цианистого натрия и разбавляют до 100 мл. Поглощение измеряют при 420 нм. По данным авторов методики, в растворе может присутствовать вплоть до 100 мг Fe и 50 мг Cu или Ni.

**Замечание.** О последовательном определении Ni, Со и Cu этим реагентом уже говорилось в гл. 6, разд. 3, б. Если реагент добавляют после ЭДТА, с ней реагирует только медь. При обратной последовательности внесения реагентов (реагент добавляют до ЭДТА) с ЭДТА реагируют и Со, и Cu. Поэтому кажется удивительным утверждение автора описанной выше методики, предлагающего маскировать 50 мг Cu простым добавлением 2—3 капель 10%-ного раствора NaCN. Очень похоже, что в маскировании меди в некоторой степени участвует ЭДТА; согласно

[5], даже небольшой избыток последней мешает определению меди.

### *Практическое применение*

Карбаматный метод применялся для определения кобальта в солях никеля, в рудах и сталях.

#### *Определение кобальта в солях никеля [1]*

*Принцип метода.* Весь кобальт и следы никеля вытесняют из их комплексов с ЭДТА в аммиачной среде кальцием, взятым в 10%-ном избытке, и определяют кобальт с  $\text{NaДДК}$ .

*Методика.* В небольшом количестве воды растворяют подходящую навеску соли никеля (не более 5 г), добавляют достаточное количество 5%-ного раствора ЭДТА, нитрата кальция и 2 мл свежеприготовленного  $\text{NaДДК}$  и нагревают до кипения. Легкую муть, которую дают карбаматы кобальта (и никеля), экстрагируют после охлаждения 15 и 10 мл этилацетата. Органическую фазу промывают сначала небольшим количеством воды и затем два раза водой, содержащей 1 мл 2%-ного раствора сулемы. Экстракты объединяют в мерной колбе емкостью 25 мл, разбавляют до метки этанолом и колориметрируют при 425 нм. При анализе чистых для анализа солей никеля (0,002—0,005%  $\text{Co}$ ) и «чистых» препаратов (0,01%  $\text{Co}$ ) получены воспроизводимые результаты.

*Замечание.* Определение кобальта легко совместить с определением следов меди по методике Шедивца и Вашака (см. гл. 6, разд. 3, а).

Описанный метод модифицирован Столяровым [2], который экстрагирует  $\text{Co}$  в присутствии ЭДТА при pH 4 (уксусная кислота). Экстракт встряхивают еще раз с 2 мл ацетата ртути и отделяют хлороформный слой. Эту операцию повторяют с другой порцией хлороформа и  $\text{NaДДК}$ . Объединенные экстракты помещают в мерную колбу и измеряют поглощение при 365 нм. Закон Ламберта—Бера выполняется до концентраций кобальта 150 мкг/25 мл.

#### *Определение кобальта в сталях [6]*

Описанный выше метод непригоден для определения кобальта в сталях, так как в щелочной среде одновременно с вытеснением кобальта вытесняется и железо из его комплекса с ЭДТА. Для маскирования всех трехвалентных металлов, реагирующих с  $\text{NaДДК}$ , пригоден тирон (см. гл. 6, разд. 1, б). Определение кобальта в этом случае проводят следующим образом. Образец стали (0,5 г) растворяют в  $\text{HCl}$ , к которой предварительно добав-

ляют небольшие количества  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{O}_2$ , упаривают досуха, остаток растворяют в горячей воде, если необходимо, фильтруют и разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 250 мл. В зависимости от ожидаемого содержания кобальта в аликвотную часть раствора объемом 2—5 мл вносят 4 мл 2%-ного раствора тирона и осаждают кобальт вместе с никелем и медью на ДДК. Объединенные экстракты промывают либо водой, содержащей 1,5 мл 2,5%-ного раствора  $\text{HgCl}_2$ , либо KCN. Далее анализ ведут так же, как и при определении кобальта в солях никеля.

Этот способ был испытан и признан удовлетворительным для анализа сталей, содержащих 1,38—15,20% Co.

По аналогичной методике определяется содержание кобальта в рудах, минералах и другой продукции горнодобывающей промышленности.

*Замечание.* Столяров [2] использует вместо тирона для маскирования железа пирокатехин. Он экстрагирует карбамат кобальта четыреххлористым углеродом. Приведенные результаты говорят о том, что метод пригоден при соотношении элементов Co : Fe вплоть до 1 : 120. Столяров изучал также условия экстрагирования в радиохимических методах.

## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С ПАР

Авторы работы [7] рекомендуют колориметрический метод определения кобальта с ПАР, поскольку эта реакция имеет значительную чувствительность, а комплекс растворим в воде. Однако такой метод очень малоселективен, так как в указанных условиях реагируют многие металлы. Бусев и Иванов [8], а также Шийо и Такеучи [9] подробно изучили реакцию кобальта с ПАР в присутствии маскирующих агентов. Комплекс состава 1 : 2 имеет максимум поглощения при 510 нм, его молярный коэффициент погашения 56 700 (по Бусеву — 56 000). Закон Ламберта—Бера выполняется при концентрации кобальта 0,04—0,6 мкг в 1 мл. Примерно такие же величины (2,5 мкг Co в 50 мл) приводят и советские химики.

Комплекс кобальта с ПАР очень устойчив и не реагирует ни с ЭДТА, ни с KCN, если он уже образовался. Следовательно, оба эти соединения и цитраты можно применять для маскирования различных мешающих элементов [9]. Причем цитратный буферный раствор с pH 6,8 более пригоден, чем предложенный вначале фосфатный буферный раствор с таким же значением pH [10]. Ни в реферате, ни в оригинальной статье не указывается точно, в какой момент вводится ЭДТА. Несомненно, что ее следует вводить после добавления реагента. В статье советских авторов дается точная методика определения кобальта в стали, которую мы и приводим далее.

### **Практическое применение**

#### **Определение кобальта в сталях по Бусеву [8]**

**Методика.** В смеси  $\text{HCl}$  с  $\text{HNO}_3$  (1:5) растворяют 50 мг пробы и упаривают до небольшого объема. Разбавляют водой до 20 мл и нагревают на водяной бане, пока все соли не растворятся. Отбирают пипеткой 10 мл этого раствора и снова разбавляют до 100 мл. Фильтруют и доводят объем до метки в мерной колбе емкостью 100 мл. К аликвотной части (2,5 мл) полученного раствора добавляют 5 мл 20%-ного раствора цитрата аммония; затем ацетатом натрия устанавливают рН 7—8. После этого вносят 5 мл 0,025%-ного раствора ПАР, тщательно перемешивают и приливают 1 мл насыщенного раствора ЭДТА. Нагревают смесь до 70—80 °С 30 мин, разбавляют до 50 мл 10%-ным раствором ацетата натрия и измеряют поглощение при 500 нм. Калибровочный график строят по результатам аналогично проведенных анализов для концентраций кобальта от 2,5 до 50 мкг в 50 мл. По данным авторов, определению не мешают Р, Si, S, Mo, Cr, Ni, W и V. Этот же метод можно использовать для определения Со в металлическом Ni и его солях, а также в растворах, содержащих Zn, Al, Mn, Cr, Cu, Sn, Sb и As, а также щелочные и щелочноземельные металлы.

**Замечание.** В работе [9] указывается, что никель и железо мешают определению, если их соотношение с Со равно 5 : 1.

#### **в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С ПАН**

Двухвалентный кобальт образует с ПАН красный комплекс, который постепенно под действием атмосферного кислорода превращается в зеленый комплекс трехвалентного кобальта. Последний можно экстрагировать, например, четыреххлористым углеродом, изоамиловым спиртом, хлороформом и т. д. Хлороформные экстракты имеют два максимума поглощения: при 585 и 630 нм [10].

Как и в реакции с ПАР, определению мешают в довольно сильной степени другие элементы. Пюшель и сотр. [11] рекомендуют промывать хлороформные экстракты в некоторых случаях ЭДТА: при этом в водную фазу переходят все комплексы ПАН, кроме комплексов с Со, Ni и Fe. Тем не менее данным методом можно определить 0,005—0,1% кобальта, например, в молибдене, если содержание железа не превышает 100 мкг. Пюшель и сотрудники разработали простой метод определения кобальта в карбиде и бориде титана, бориде титана—хрома и других твердых материалах. Детальное описание методик дается в оригинальных работах.



## г) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С *o*-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Тачибана [12] экстрагирует кобальт в виде комплекса с *o*-фенантролином и иодид-ионом при рН 4—5 этиленхлоридом и измеряет поглощение при 420 нм. Закон Ламберта—Бера выполняется при концентрации кобальта 2—40 мкг/мл. Влияние двухвалентного железа можно ослабить, добавляя ЭДТА, однако никель приходится отделять. Другие двухвалентные металлы (Cu, Zn, Cd, Hg и т. д.), за исключением свинца, также, вероятно, мешают определению, так как образуют комплексы с *o*-фенантролином даже в присутствии ЭДТА.

## д) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА С ЭРИОХРОМОВЫМ ЧЕРНЫМ А

Эриохромовый черный А (индекс цвета «Mordant Black» 1), как сообщает Амин [13], пригоден для определения Со колориметрическим методом в присутствии Ni. Автор проводит измерения при 620 нм, определяя уменьшение поглощения реагентом в присутствии кобальта в среде буферного раствора с рН 10. Избыток ЭДТА устраняет помехи со стороны Ni, Zn, Pb и Ca, однако Cu, Ba, Sr, Mn и Mg и в этих условиях мешают анализу. Кобальт можно определить в присутствии 100-кратного избытка никеля. Насколько известно автору, другие исследователи этот метод не применяли.

Уже давно установлено, что нафтилазокрасители (к ним принадлежит и эриохромовый черный А), являющиеся металлохромными индикаторами, нельзя использовать для проведения таких комплексометрических титрований, при которых элементы «блокируют» индикаторы, образуя с ними не вступающие в реакции замещения комплексы. Реакция комплекса, который образует индикатор, с ЭДТА протекает настолько медленно даже при повышенных температурах, что конечной точки титрования практически достичь невозможно. К числу блокирующих элементов относятся Al, Fe, Cu, Co и Ni. Однако такую «инертность» комплексов можно использовать в некоторых колориметрических определениях, например, с эриохромовым сине-черным R (эριο R), известным также под названием калькон [1-(2-оксинафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота]. Роджерс [14] использовал данное соединение для колориметрического определения Со и Zn. Комплексы эριο R с обоими этими металлами имеют приблизительно один и тот же максимум поглощения при 625 нм, но комплекс кобальта чрезвычайно инертен и медленно реагирует с ЭДТА. По данным [14], поглощение  $10^{-5}$  М раствора комплекса Со—

эрио R не изменяется в течение 45 мин после прибавления  $2 \cdot 10^{-5}$  М раствора ЭДТА. Эти данные использованы для разработки дифференциального колориметрического определения сначала суммарного содержания цинка и кобальта (без ЭДТА), а затем кобальта (после внесения ЭДТА). Рассмотренный метод имеет практическое значение только для анализа бинарных смесей цинка и кобальта, которые не содержат даже следов элементов, способных реагировать с красителем в данных условиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Přibil R., Kbrovová M., Jeník J., Chem. listy, **47**, 842 (1953); Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 612 (1954); Anal. Abs., **1**, № 2684 (1954).
2. Столяров К. П., ЖАХ, **16**, 452 (1961); Anal. Abs., **9**, № 1062 (1962).
3. van Erkelens P. C., Anal. Chim. Acta, **26**, 46 (1962); Anal. Abs., **9**, № 3235 (1962).
4. Nebbia L., Bellotti V., Chim. e End. (Milano), **46**, 956 (1964); Anal. Abs., **12**, № 6491 (1965).
5. Balatre F., Pinkas M., Chim. Anal. (Paris), **43**, 433 (1961); Chem. Abs., **56**, 6647b; Anal. Abs., **9**, № 1815 (1962).
6. Přibil R., Jeník J., Kbrovová M., Chem. listy, **46**, 603 (1952); Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 470 (1954); Anal. Abs., **2**, № 356 (1955).
7. Pollard F. H., Hanson P., Geary W. J., Anal. Chim. Acta, **20**, 26 (1959); Anal. Abs., **6**, № 3372 (1959).
8. Бусев А. И., Иванов В. М., ЖАХ, **18**, 208 (1963); Anal. Abs., **11**, № 576 (1964).
9. Shijo Y., Takeuchi T., Japan Analyst, **13**, 536 (1964); Anal. Abs., **13**, № 3574 (1966).
10. Geary W. J., Nickels G., Pollard F. H., Anal. Chim. Acta, **26**, 575 (1962).
11. Püschel R., Lassner E., Illaszewicz A., Chemist-Analyst, **55**, 40 (1966); Anal. Abs., **14**, № 4537 (1967).
12. Tachibana K., Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. Ser. C4, 229 (1961); Chem. Abs., **57**, 10520d.
13. Amin A. A. M., El Raheem A. A. A., Ozman F. A., Z. anal. Chem., **167**, 8 (1959); Anal. Abs., **7**, № 149 (1960).
14. Rogers D W., Anal., Chem., **34**, 1657 (1962).

## 27. МАРГАНЕЦ

Действительно полезных колориметрических методов определения марганца относительно мало. Следовые количества марганца очень легко превратить в окрашенные перманганат-ионы под действием подходящих окислителей: иодат-ионов, персульфат-ионов, висмута натрия и др. Для колориметрического определения марганца предложены, в частности, формальдоксим, *n*, *n'*-тетраметилдиаминодифенилметан и некоторые другие реагенты. В колориметрии используются также окрашенные в рубиновый цвет комплексы трехвалентного марганца с комплексо-нами ЭДТА, ДЦТА (см. стр. 200). Комплексоны применяются при определении марганца формальдоксимным методом; они

являются также селективными восстановителями перманганат-иона при косвенном колориметрическом определении марганца.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА С ФОРМАЛЬДОКСИМОМ

Формальдоксим  $\text{H}-\text{CH}=\text{NOH}$  дает рубиновую окраску с ионом марганца в щелочной среде. Реакция очень чувствительна — 0,08 мг Мп в 1 л [1]. При более высоких концентрациях Мп образуется красновато-оранжевый осадок. Цветная реакция протекает также с кобальтом, никелем, медью и железом. Реакции этих металлов очень чувствительны (0,1 мг металла в 1 л). Определению Мп, например в воде, в основном мешает железо, и если определение проводят в щелочной среде, то мешают выпадающие в осадок фосфаты щелочноземельных металлов. Далее приводятся два способа устранения указанных помех, которые одновременно могут служить примерами практического применения.

### *Определение марганца в воде по Гото [2]*

Марганец и другие металлы не реагируют с формальдоксимом в присутствии ЭДТА, так как образуют с ЭДТА прочные комплексы. Однако на окраску, которая уже развилась после добавления формальдоксима к Мп, внесение ЭДТА не влияет. В то же время окрашенный комплекс  $\text{Fe}^{\text{III}}$  с формальдоксимом сравнительно быстро разлагается под действием ЭДТА и солянокислого гидроксилamina. Гото и сотр. [2] подробно исследовали эту реакцию, обращая особое внимание на влияние концентрации реагента, длительности реакции и др. Обо всем этом подробно говорится в разработанной ими методике.

**Методика.** К 20 мл водного раствора пробы, содержащего менее 3 мг Мп в 1 л, последовательно добавляют 1 мл формальдоксимного реагента и 1 мл аммиака (1:1). После внесения каждого реагента смесь перемешивают и выдерживают не менее 2 мин, после чего добавляют 1 мл 0,1 М ЭДТА и 10%-ного раствора  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ . Когда комплекс железа с формальдоксимом разложится (обычно 10 мин при комнатной температуре), измеряют поглощение при  $\sim 450$  нм.

**Реагенты.** Формальдоксим. В 100 мл дистиллированной воды растворяют 8 г солянокислого гидроксилamina, добавляют 4 мл раствора формальдегида (37 г в 100 мл раствора) и разбавляют до 200 мл дистиллированной водой.

В работе [2] приведены результаты анализа нескольких искусственно составленных проб воды, содержащих 2,5 мг Мп

в 1 л и вплоть до 37,5 мг Fe в 1 л. Результаты определения марганца более чем удовлетворительные.

### *Определение марганца в растительном материале*

Еще за несколько лет до появления работы японских исследователей Бредфилд [3] изучал влияние помех при определении марганца. Бредфилд испытал пять комплексонов и установил, что комплекс железа с формальдоксимом разлагается при нагревании с ЭДТА или ДТПА, но одновременно выпадает осадок гидроокиси железа. Если применять ОЭДТА (N-оксиэтилэтилендиаминтриуксусную кислоту), комплекс трехвалентного железа тоже разлагается, но осадок гидроокиси железа при этом не выпадает. N,N'-Диоксиэтилендиаминдиуксусная кислота действует аналогичным образом. Далее, ОЭДТА можно вносить до добавления реагента в раствор. Комплекс формальдоксима с железом разлагается медленно, и авторы рекомендуют нагревать реакционную смесь 2 ч при 65 °С. Вначале раствор образовавшегося комплекса марганца слегка обесцвечивается, после чего окраска его остается устойчивой в течение 1—3 ч. Уменьшение интенсивности окраски объясняется присутствием следов железа в реагентах, поскольку даже при проведении холостого опыта раствор слегка обесцвечивается во время нагревания.

**Реагенты.** 10%-ный раствор ОЭДТА. В 100 мл воды растворяют 10 г тринатриевой соли.

**Формальдоксим.** В кипящей воде растворяют 20 г параформа и 55 г сульфата гидроксиламина и разбавляют до 100 мл. Перед использованием полученный раствор разбавляют в 10 раз.

**Раствор NaOH.** Готовят из едкого натра (ч. д. а.) 10%-ный раствор.

**Методика.** Навеску (1 г) растительного материала, предварительно измельченного в ступке и высушенного при 105 °С, помещают в высокий пирексовый стакан емкостью 250 мл, добавляют 25 мл конц. HNO<sub>3</sub>, накрывают стакан часовым стеклом и слегка нагревают до полного исчезновения твердого материала. После этого добавляют 2,5 мл 60%-ной хлорной кислоты и продолжают разложение, пока не начнут выделяться пары хлорной кислоты. Если на этой стадии смесь все еще остается окрашенной, добавляют еще 5 мл HNO<sub>3</sub> и нагревают, пока не начнут выделяться пары хлорной кислоты.

Часовое стекло слегка сдвигают и продолжают нагревать, пока не удалится почти вся хлорная кислота. Затем смесь охлаждают, добавляют 25 мл воды, кипятят, фильтруют раствор через фильтр из бумаги ватман № 540 в калиброванную пирексовую колбу емкостью 100 мл и после охлаждения разбавляют до метки.

В мерную колбу емкостью 50 мл, изготовленную из стекла пирекс, вносят пипеткой аликвотную часть раствора, содержащую 10—50 мкг Мп, разбавляют приблизительно до 30 мл, прибавляют 5 мл раствора ОЭДТА и прикапывают раствор едкого натра, пока хлорная кислота полностью не нейтрализуется (при этом в качестве внешнего индикатора используют универсальную индикаторную бумагу). К нейтрализованной смеси добавляют 1 мл раствора формальдоксима и сразу же 2 мл раствора NaOH. Раствор NaOH необходимо вводить в реакционную смесь не позднее чем через 2 мин после добавления реагента, потому что в разбавленных растворах формальдоксим быстро разлагается. После того как дозировка компонентов окончена, открытую колбу помещают на 2 ч в водяную баню с температурой 65°C, затем охлаждают, доводят объем смеси до 50 мл и перемешивают.

Поглощение измеряют при 450 нм в кюветах с  $l=4$  см, а содержание марганца вычисляют по калибровочной кривой, которую строят, нанося на график данные поглощения в зависимости от содержания марганца в анализируемых растворах (от 0 до 50 мкг Мп); растворы с известным содержанием марганца готовят, добавляя стандартный раствор сульфата марганца. Цветную реакцию с эталонными пробами проводят точно так же, как и с анализируемым раствором.

Холостую пробу обрабатывают также в соответствии с методикой.

Описанный метод использовался для анализа различных растительных материалов, в которых содержание марганца изменялось в широких пределах, например от  $20 \cdot 10^{-4}\%$  в листьях яблонь до  $564 \cdot 10^{-4}\%$  в листьях дерева какао. Полученные данные определения хорошо согласуются с результатами определения марганца периодатным методом. Однако периодатный метод менее чувствителен. Так, при использовании описанного метода достаточно 1 г материала, тогда как такая же точность с периодатным методом может быть достигнута только при повторных анализах навесок по 5 г.

## б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА С 8-ОКСИХИНАЛЬДИНОМ

8-Оксихинальдин (2-метил-8-оксихинолин) — более селективный реагент, чем 8-оксихинолин, так как он не осаждает алюминий. Мотоджима и сотр. [4] описали применение этого реагента для экстракции марганца в щелочной среде при pH 11,0—12,4 из систем, содержащих и алюминий. Содержание марганца определяли, измеряя поглощение хлороформного раствора при

395 и 580 нм. ЭДТА полностью останавливает указанную реакцию, но при встряхивании хлороформного раствора комплекса Мп с ЭДТА при рН 11—12 комплекс не разлагается. Это обстоятельство и используется авторами методики: они промывают хлороформные экстракты раствором ЭДТА, чтобы извлечь экстрагированные примеси. Указанный метод был применен для определения Мп в металлическом алюминии и уране. Большую часть урана предварительно удаляли экстракцией трибутилфосфатом. В статье [4] автора методики дается подробное ее описание.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В ВИДЕ ПЕРМАНГАНАТА

Классический метод определения марганца путем измерения интенсивности окраски растворов перманганат-ионов используется при анализе сталей. Присутствующий в стали хром также количественно окисляется до хромат-иона, если в качестве окислителя используется персульфат в сочетании с каталитическими количествами ионов серебра. Небольшие количества хромат-ионов не мешают колориметрическому определению марганца, но, если содержание хрома относительно высокое, его приходится отделять каким-либо подходящим методом. Нордлинг [5] использовал ЭДТА для селективного восстановления перманганата. Предложенный им метод состоит в следующем. Пробу стали (1 г) с высоким содержанием хрома растворяют и доводят объем раствора до 250 мл. Две аликвотные части по 25 мл окисляют обычным образом персульфатом, одну из них восстанавливают с 2 мл 2,5%-ного раствора ЭДТА и поглощение обоих растворов измеряют при 525 нм. Содержание марганца рассчитывают по результатам анализа эталонных образцов стали с известным содержанием Мп.

*Замечание.* Восстанавливающая способность ЭДТА используется также для колориметрического определения марганца в дымчатом стекле [6].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wagenaar G. H.*, Pharm. Weekblad., 75, 641 (1938); Chem. Abs., 32, 6573.
2. *Goto K., Komatsu T., Furukawa T.*, Anal. Chim. Acta, 27, 331 (1962).
3. *Bradfield E. G.*, Analyst, 82, 254 (1957).
4. *Motojima K., Hashitani H., Imahashi T.*, Anal. Chem., 34, 571 (1962).
5. *Nordling W. D.*, Chemist-Analyst, 51, 14 (1962).
6. *Hermann T. S.*, Anal. Chim. Acta, 31, 284 (1964).

## 28. ЦИНК

Наиболее важным колориметрическим методом определения цинка все еще остается дитизоновый метод. Однако дитизон (см. стр. 276) обладает низкой селективностью и реагирует с большим числом элементов. Данному методу определения цинка посвящены десятки статей, и во всех них решается задача — как избавиться от помех. Для маскирования Cu, Ag, Hg, Bi, Cd и Pb предлагается использовать тиосульфат в слабощелочной среде. В качестве маскирующих агентов рекомендуются также цианистый калий (Ni, Co) и диэтилдитиокарбамат.

ЭДТА и ее производные нельзя использовать в качестве маскирующих агентов при обычных условиях, поскольку комплекс цинка с ЭДТА ( $\log K=16$ ) не реагирует с дитизоном в широком интервале pH. В аммиачной среде цинк количественно вытесняется из комплекса с ЭДТА ионами кальция [1]. В настоящее время эту реакцию используют для косвенного полярографического определения кальция в сыворотке и в некоторых других биологических жидкостях [2]. Кампен и Дюмулен [3] также использовали дитизон для колориметрического определения цинка. Они рекомендуют проводить сплавление Zn с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , чтобы предотвратить потери цинка из органического материала. В результате образуется полимер, не разлагающийся даже при 900 °C. Полученный сплав растворяют и определяют сначала медь с дитизоном, а потом цинк из его раствора в среде, содержащей ЭДТА и диэтилдитиокарбамат натрия. Чтобы вытеснить цинк из его комплекса с ЭДТА, как уже говорилось, добавляют Са. Подробно эта методика здесь рассматриваться не будет, так как она требует больших затрат времени.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Přibil R.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 102 (1951).
2. *Přibil R., Roubal Z.*, Coll. Czech. Chem. Comm., **19**, 252 (1954); Anal. Abs., **2**, № 415 (1955).
3. *Campan W. A. C., Dumoulin H.*, Chem. Weekbl., **55** 632 (1959); Anal. Abs., **7**, № 3647 (1960); Chem. Abs., **54**, 7434c.

## 29. КАЛЬЦИЙ

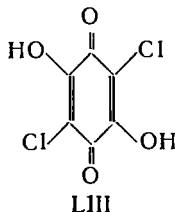
Вплоть до последнего времени было известно довольно мало цветных реакций, пригодных для определения кальция. С развитием комплексонометрии значительно увеличилось число комплексометрических индикаторов на кальций и магний и соответственно резко возросло число цветных реакций, которые можно использовать по крайней мере для анализа «чистых» растворов

кальция. Все эти индикаторы обычно реагируют с десятком или больше элементов, так что в действительности их нельзя рассматривать как реагенты на кальций. Попытки повысить селективность путем использования маскирующих агентов не привели к большому успеху, за исключением буквально считанных случаев. Не удалось найти маскирующие агенты и для магния — постоянного спутника кальция. Кроме того, различные методы определения кальция (пламенная и обычная спектрофотометрия и до некоторой степени комплексометрическое микро- и ультрамикротитрование) конкурируют между собой. Наибольший интерес вызывает определение следовых или микроколичеств кальция при проведении клинических анализов (определение кальция в сыворотке крови, в моче и других биологических жидкостях), а также некоторых анализов, применяемых в пищевой промышленности и агрохимии. Аналитики, работающие в горнодобывающей промышленности, заинтересованы в определении Са (Mg), поскольку это касается анализа железа и некоторых других металлов.

Комплексообразующие свойства ЭДТА и некоторых ее производных используются в ряде вспомогательных операций анализа. Например, слаборастворимую окрашенную соль кальция можно растворить в ЭДТА, а окрашенные компоненты после этого определить колориметрически (хлоранилат кальция) или использовать для дифференциального колориметрического определения. Примером служит определение суммы Са+Mg и последующее определение Mg после маскирования Са с ЭДТА. Далее приводится несколько примеров использования этого метода.

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ С ХЛОРАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Хлораниловая кислота, или 2,5-дихлор-3,6-диокси-*n*-хинон (LIII), — ярко-красный слаборастворимый кристаллический порошок, окрашивающий растворы в красный цвет.



Кальциевая соль этой кислоты практически нерастворима в холодной воде, поэтому Баррето [1] использовал хлораниловую кислоту для определения Са весовым методом. Однако этот



способ не имеет никаких преимуществ перед оксалатным методом.

Интенсивность окраски раствора реагента при выпадении кальция в осадок снижается. Это обстоятельство используется при определении кальция [1—5], стронция [6] и циркония [7, 8].

Хлораниловая кислота имеет низкую избирательность: она реагирует со многими другими элементами, образуя либо окрашенные нерастворимые осадки, либо растворимые комплексы, что также снижает интенсивность окраски реагента. Влияние помех изучалось рядом авторов [2—4, 7]. В результате удалось установить, как влияют на ход анализа соли натрия и калия.

Интенсивность окраски реагента, присутствующего в избытке, с увеличением концентрации натрия и калия быстро уменьшается. Влияние больших, например 400—500 мг, количеств натрия лишь вдвое сильнее, чем влияние 10 мг. Поэтому, чтобы стабилизировать обесцвечивающее действие, рекомендуется добавлять к холостой пробе 400 мг натрия. Калий реагирует аналогичным образом. Обесцвечивание раствора, вызванное присутствием магния, можно снизить, добавляя избыток сульфата магния.

Характер описанной реакции позволяет использовать ее для определения кальция в тех случаях, когда мешающие элементы присутствуют в минимальных количествах. Этой реакцией интересовались в основном аналитики, занимающиеся клиническим анализом.

## Определение кальция в сыворотке крови

Ферро и Хэм [9] в своей первой работе осаждали кальций хлораниловой кислотой, растворяли хлоранилат кальция в ЭДТА и колориметрировали полученный розовый раствор при 530 нм. По данным [9], изменение pH в интервале 5—12 лишь незначительно влияет на окраску. При повторных определениях 4—40 мг Са в 100 мл ошибка не достигала 3%.

Эти же авторы разработали позднее [10] полумикрометод определения кальция в 0,5 мл сыворотки крови. Для осаждения они использовали хлоранилат натрия. В результате количественное осаждение заканчивалось за 30 мин, в то время как при использовании свободной хлораниловой кислоты оно длится 2 ч. Осадок хлоранилата кальция промывали 50%-ным изопропиловым спиртом, растворяли в растворе тетранатриевой соли ЭДТА и колориметрировали при 520 нм.

По точности и воспроизводимости результатов этот метод сравним с оксалатным. Чамори и Генри [11] считают, что хлоранилатный метод имеет ряд преимуществ, и модифицировали его в ультрамикрометод для определения кальция в сыворотке

крови и в кале. Подробное описание методики дано в работе [12].

**Методика.** К сыворотке, стандартному 0,01%-ному раствору кальция и к воде (0,5 мл) добавляют 0,25 мл хлораниловой кислоты, выдерживают 30 мин при комнатной температуре и центрифугируют 10 мин при 3000 об/мин. Надосадочную жидкость декантируют, суспендируют осадок в небольшом количестве 50%-ного изопропилового спирта и промывают его центрифугированием еще с 4—5 мл изопропилового спирта. Осадок растворяют в 0,1 мл тетранатриевой соли ЭДТА, добавляют 3,9 мл 0,1 М глицинового буферного раствора (рН 1,5) и измеряют поглощение при 530 нм.

**Реагент.** Растворяют 1 г хлораниловой кислоты в 80 мл воды и 7 мл 1 н. NaOH; добавляя либо NaOH, либо хлораниловую кислоту, доводят рН до 3,5—7. После этого раствор разбавляют до 100 мл, выдерживают 24 ч при 4 °С и фильтруют.

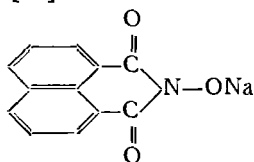
Спандрио [13] разработал также методику определения кальция в моче.

В работе [14] он описывает определение кальция в сыворотке крови. Хлоранилат кальция, выделенный из сыворотки крови, прибавляют к раствору тетранатриевой соли ЭДТА и в полученную смесь вводят свежеприготовленную диазотированную сульфаниловую кислоту. Через 30 мин раствор колориметрируют при 335 нм. Холостую пробу обрабатывают аналогичным образом.

Уэбстер [15] рекомендует не колориметрировать выделяющуюся хлораниловую кислоту, а проводить предварительно реакцию между ней и хлорным железом. В результате реакции раствор интенсивно окрашивается в темный зеленовато-коричневый цвет. Такая модифицированная методика может использоваться как поточный метод определения кальция из 0,5 мл сыворотки (в крайнем случае достаточно даже 0,2 мл). Детально эта методика описывается в оригинальной работе.

## 6) ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ С НАФТИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТОЙ

Бек [16] предложил осаждать кальций натриевой солью нафтилгидроксамовой кислоты (LIV) и определять его турбидиметрическим титрованием [17].



LIV

Этот реагент осаждает кальций из горячих аммиачных растворов. В результате выпадает кирпично-красный легко отфильтровываемый даже в присутствии тартрата или цитрата осадок. Его сушат и взвешивают. Магний в данных условиях дает с реагентом желтый осадок. По данным [18], рассматриваемый метод можно применять для отделения кальция от больших количеств магния (например, в магнезитах). Отделенный гидроксамат кальция содержит лишь небольшое количество магния. После озонения осадка Са можно определить комплексонометрически, поскольку незначительная примесь Mg уже не будет мешать определению.

В работе [19] описан колориметрический метод определения Са с нафтилгидроксаматом натрия. Как и в рассмотренном выше методе, осадок отделяют, растворяют в ЭДТА и колориметрируют окрашенную в интенсивный красный цвет органическую фазу. По данным [19], щелочной раствор нафтилгидроксамата (рН 10) имеет широкий максимум поглощения в области 390—420 нм. Измерения целесообразно проводить при 410 нм. Закон Ламберта—Бера выполняется для концентраций кальция вплоть до 7,5 мкг/мл. Концентрация аммиака, хлорида аммония и ЭДТА может изменяться в широких пределах: это не влияет на результаты анализа. При содержании 100 мкг кальция магний мешает определению, начиная с 20 мкг. Более низкие концентрации Mg не мешают, и ошибка определения 200 мкг Са меньше 1 мкг. Железо и алюминий следует отделять, осажда их аммиаком.

Банерджи и сотр. [20] изучали спектр поглощения нафтилгидроксамата в ультрафиолетовой области и обнаружили пик поглощения при 339 нм. Если для определения используется эта область, чувствительность анализа повышается более чем в 10 раз. Молярный коэффициент погашения при 410 нм равен 1250, а при 339 нм — 14 000. Закон Ламберта—Бера выполняется в УФ-области для 0—7 мкг Са в 25 мл.

Банерджи и сотрудники уделили также большое внимание помехам, хотя целью их работы было определение кальция в натрии для реакторов. Результаты работы показали, что Al, Cu, Fe, Mn, Sn и V не мешают определению, если содержание их не превышает 100 мкг. Титан, естественно, осаждается в виде  $Ti(OH)_4$ , и его можно отфильтровать перед проведением анализа. Допустимое содержание бария и магния достигает 300 мкг, а допустимое содержание калия — до 5 мг. Натрий вообще не мешает определению, так что 10 мкг кальция можно обнаружить в 1—1,5 г натрия. Если количество стронция равно 50 мкг, он соосаждается с кальцием.

Поглощение, обусловленное 300 мкг Sr, эквивалентно поглощению 140 мкг Са. По данным [20], растворимость нафтил-

гидроксамата кальция в воде при 25 °С равна 543 мкг в 100 мл воды. При применении соответствующих способов промывки во время отделения растворимость уменьшается до 270 мкг Са в 100 мл.

### *Практическое применение*

Реакцию с нафтилгидроксаматом натрия, как и реакцию с хлораниловой кислотой, можно использовать для анализа кальция колориметрическим методом, если можно пренебречь присутствием мешающих элементов. Даже довольно большие количества натрия не влияют на результаты определения кальция, если анализ ведется с использованием нафтилгидроксамовой кислоты. В этом и состоит преимущество указанного метода по сравнению с хлораниловым. Методики обоих способов по существу совпадают. Кальций осаждают избытком реагента, отделяют нафтилгидроксамат кальция центрифугированием, промывают соответствующим образом, растворяют в щелочном растворе ЭДТА и измеряют поглощение либо в видимой, либо в ультрафиолетовой области спектра. Метод был применен для определения кальция в натрии для реакторов [20], фосфорной кислоте [21] и сыворотке крови [22]. Все методики описаны в легкодоступных источниках и поэтому здесь не приводятся.

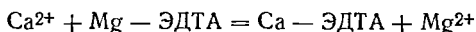
## **В) НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ**

Во введении уже упоминалось, что существует большое число металлохромных индикаторов, которые дают с Са и Mg характерное окрашивание. Некоторые исследователи пытались разделить эти два металла до проведения колориметрического определения, например с эриохромовым черным Т [23, 24]. Янг, Суит и Бейкер [25] использовали различие в устойчивости комплексов Са и Mg с эриохромовым черным Т при различных рН при колориметрическом определении суммарного содержания кальция и магния (рН 1,7) и одного магния (рН 9,5; при таком рН поглощением комплекса Са можно пренебречь). После внесения соответствующих поправок можно рассчитать содержание обоих металлов.

Менон и Дас [26] также использовали эриохромовый черный Т, но не отделяли кальций от магния. В предложенном ими методе определяется уменьшение поглощения известного количества индикатора при 650 нм и рН 9,5.

Между двумя комплексами при указанной длине волны существует определенное различие в поглощении. При параллель-

ном определении с добавлением комплекса Mg—ЭДТА протекает следующая реакция:



и присутствующий в растворе магний вызывает некоторое уменьшение поглощения. Уравнение можно использовать для расчета содержания обоих металлов по измеренным величинам. Метод, по-видимому, представляет чисто академический интерес, поскольку избирательность реагента очень низка. Этот принцип определения рассматривается в разделе, посвященном магнию.

Поляк [27] предложила использовать для определения кальция в магниевых сплавах арсеназо (см. стр. 387). Сплав растворяют и магний осаждают гидроокисью натрия в присутствии ЭДТА. В фильтрате разлагают ЭДТА перекисью водорода и определяют кальций с арсеназо.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barreto A., Bol. soc. Brasil. agrom (Rio de Janeiro), 8, 351 (1945).
2. Tyner E. H., Anal. Chem., 20, 76 (1948).
3. Gammon N., Forbes R. B., Anal. Chem., 21, 1391 (1949).
4. Le Peintre M., Compt. Rend., 231, 968 (1950).
5. Koroleff F., Finska Kemistisunnndets Medd., 60, 56 (1951).
6. Lucchesi P. J., Levin S. Z., Vance J. E., Anal. Chem. 26, 521 (1954).
7. Frost-Jones R. E. U., Yardley J. T., Analyst, 77, 468 (1952).
8. Thamer B. J., Voigt A. F., J. Am. Chem. Soc., 73, 3197 (1951).
9. Ferro P. V., Ham A. B., Am. J. Clin. Path., 28, 208 (1957); Anal. Abs., 5, № 3427 (1958).
10. Ferro P. V., Ham A. B., Am. J. Clin. Path., 28, 689 (1957); Anal. Abs., 6, № 1001 (1959).
11. Chiamori N., Henry R. J., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 97, 817 (1958); Anal. Abs., 6, № 1420 (1959).
12. Spandrio L., Chim. Clin. Acta, 10, 376 (1964); Anal. Abs., 13, № 791 (1966).
13. Spandrio L., Biochem. appl., 12, 33 (1965); Anal. Abs., 13, № 2506 (1966).
14. Spandrio L., Clin. Chim. Acta, 12, 703 (1965); Anal. Abs., 14, № 2091 (1967).
15. Webster W. W., Am. J. Clin. Path., 37, 330 (1962); Anal. Abs., 9, № 4818 (1962).
16. Beck G., Anal. Chim. Acta, 4, 245 (1950); Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta, 35—36, 245 (1951).
17. Beck G., Berli W., Mikrochim. Acta, 1957, 24.
18. Flaschka H., Huditz F., Radex-Rundschau, 1952, 181.
19. Amin A. A. M., Chemist-Analyst, 46, 31 (1957).
20. Banerjee D. K., Budke C. C., Miller F. D., Anal. Chem., 33, 418 (1961).
21. Banerjee D. K., Budke C. C., Miller F. D., Anal. Chem., 34, 440 (1962).
22. Trinder P., Analyst, 85, 889 (1960).
23. Discherl W., Breuer H., Mikrochim. Acta, 40, 322 (1953).
24. Harvey A. E., Komarny J. M., Wyatt G. M., Anal. Chem., 27, 356 (1955).
25. Young A., Sweet T. R., Baker B. B., Anal. Chem., 27, 356 (1955).
26. Madhava Menon V. P., Sankar Das M., Analyst, 83, 434 (1958).
27. Поляк Л. Я., Завод. лаб., 27, 803 (1961).

### 30. МАГНИЙ

Магний, подобно бария и стронцию, образует малопрочные комплексы с ЭДТА и другими комплексонами. Значения  $\log K_{\text{MgY}}$  для комплексонов убывают в следующем порядке: ДЦТА — 10,3; ДТПА — 9,3; ЭДТА — 8,7; НТА — 5,4 и ДЭГТА — 5,2. Комплексы магния с тремя первыми комплексонами не осаждаются в присутствии избытка комплексонов из аммиачных растворов ни фосфатом, ни оксиним. Последние два комплекса намного слабее и реагируют и с фосфатом, и с оксиним. Осаждение оксиним из аммиачного раствора в присутствии ДЭГТА протекает в благоприятных условиях количественно [1]. Гидроокись натрия не реагирует с комплексом  $\text{Mg—ЭДТА}$ , но кальций легко вытесняет магний, и образующуюся гидроокись магния можно обнаружить при помощи цветной реакции. Этот принцип был много лет тому назад использован для обнаружения магния с титановым желтым [2]. Для маскирования других элементов, кроме ЭДТА, применяется и цианистый калий. Комплекс  $\text{Ba—ЭДТА}$  ведет себя аналогичным образом ( $\log K=7,8$ ) и маскирует многие элементы, кроме магния, который все равно будет давать положительную реакцию с титановым желтым [3].

Цветные реакции протекают в щелочной среде. Устойчивость комплекса магния в ней такова, что препятствует протеканию реакций, приводящих к окрашиванию осажденного  $\text{Mg(OH)}_2$ , если присутствует ЭДТА. Поэтому применение ЭДТА в колориметрии магния малоперспективно. Комплекс магния с ДЭГТА гораздо менее прочен, чем ее комплексы с кальцием, марганцем, медью и другими металлами. Например,  $\log K_{\text{MgY}}=5,2$ ;  $\log K_{\text{CaY}}=11$ ;  $\log K_{\text{MnY}}=11,5$ ;  $\log K_{\text{CuY}}=17$ . Следовательно, для повышения селективности реакций магния можно использовать только ДЭГТА. Для маскирования Fe и Al более пригоден триэтанолламин.

Задача, стоящая перед аналитиками, несколько облегчается по той причине, что наибольший интерес представляет определение малых количеств магния, содержащегося в растительном материале, почвенных вытяжках и т. п., где число мешающих элементов и их концентрация относительно, а в некоторых случаях и пренебрежимо малы.

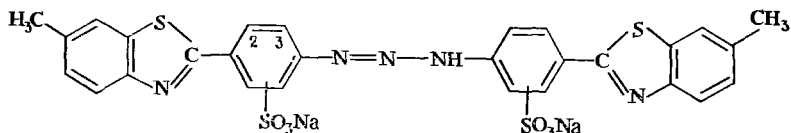
#### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ С ТИТАНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

Титановый желтый (тиазоловый желтый, клейтон желтый, акридиновый желтый 5G, азидиновый желтый 5G) предложен в 1927 г. Кольтгоффом [4, 5] для колориметрического определе-

ния магния. Растворы, содержащие следы магния и реагент, после добавления гидроокиси натрия дают темно-красный лак, который сохраняется при использовании соответствующих способов стабилизации достаточно долго, чтобы можно было провести колориметрирование. Сама реакция проверялась бесчисленное количество раз; ее неоднократно модифицировали и часто использовали для колориметрического определения магния. Некоторые из первых работ рассматриваются в монографии [6].

В литературе можно обнаружить много противоречивых данных относительно интенсивности и устойчивости окраски, влияния стабилизаторов, солей натрия и пр. Объясняется это тем, что строение титанового желтого установлено сравнительно недавно. Большинство исследователей удовлетворялись знанием того, что отдельные выпускаемые в продажу продукты отличаются друг от друга и что для каждой новой партии реактива необходимо перед определением неизвестных концентраций магния проводить анализ эталонных проб.

Титановый желтый образуется при конденсации дегидротио-*п*-толуидинсульфокислоты с той же диазотированной кислотой. Обычно считают, что ему соответствует формула LV.



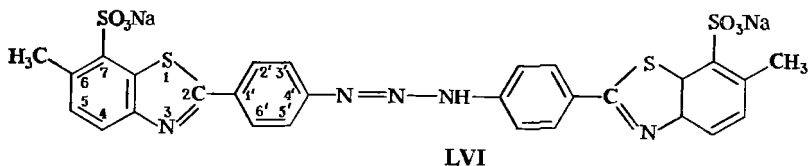
LV

Авторы первых работ придерживались разных взглядов относительно положения сульфогруппы. Одни из них считали, что она находится в положении 3', а другие — в положении 2'. Совершенно ясно, что получаемый ими титановый желтый не представлял собой однородного вещества. Бредфилд [7] провел анализ четырех коммерческих образцов и установил, что они содержат 8,1—28,8% Na, 1,6—32,8% Cl<sup>-</sup> и 4,6—31,9% SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Кроме того, используя бумажную хроматографию, Бредфилд доказал, что реагент содержит также вещество, которое не реагирует с магнием, но дает синевато-фиолетовую флуоресценцию в УФ-свете. Он высказал мнение, что это натриевая соль дегидротио-*п*-толуидинсульфокислоты.

Особое место в исследовании титанового желтого занимает работа Кинга и Прудена [9]. Эти авторы при помощи хроматографии на бумаге показали, что титановый желтый содержит два компонента, которые реагируют с магнием, и три компонента, которые с магнием не реагируют. Один из компонентов, не реагирующих с магнием, флуоресцирует в УФ-свете ярким

синевато-фиолетовым светом, второй — слабым фиолетовым и третий — только желтым.

Наиболее активный в отношении магния компонент авторы выделили, экстрагируя титановый желтый ацетоном, упаривая экстракт и разделяя остаток от упаривания хроматографически на декстрановом геле (сефадекс 10 G «Фармация», Упсала). В своей последней работе Кинг и Пруден [10] описали метод синтеза этого вещества. В качестве исходного соединения они брали 2-(*n*-аминофенил)-6-метилбензтиазол-7-сульфоновую кислоту. Реагирующее с Mg соединение, как окончательно установлено, имеет следующую формулу:



После того как мы вспомнили историю изучения титанового желтого, можно перейти к критическому разбору первых работ, в которых дается чисто эмпирическая оценка результатов определения, полученных с титановым желтым и не содержащих никаких исследований состава этого реагента. В последнее время составу и природе широко используемых органических реагентов стали уделять больше внимания (см., например, металлохромные индикаторы, такие, как ксиленоловый оранжевый, стр. 209). Именно такой подход позволит устранить противоречия между данными о строении комплексов металлов, чувствительности реакций, молярных коэффициентах погашения и т. д.

Реакция титанового желтого с магнием считается очень чувствительной; в растворах, не содержащих мешающих элементов, магний можно количественно определить при разбавлении  $1 : 5 \cdot 10^6$  [6]. Реагент представляет собой коричневатно-желтый порошок, водный раствор его окрашен в желтый цвет. Спектр поглощения таких растворов имеет два максимума: при 330 и 405 нм; следовательно, в коммерческих препаратах содержится два соединения [7]. Раствор реагента фоточувствителен. Так, 0,02%-ный раствор за 14 дней полностью разлагается с образованием натриевой соли дегидротио-*n*-толуидинсульфокислоты, после чего максимум поглощения при 405 нм исчезает. Магний обычно колориметрируют при 550 нм или близкой длине волны. Оптимальная величина pH равна 13,2 [10]. Много работ посвящено стабилизаторам магниевое лака, но и здесь результаты исследований часто противоречивы [6]. Бредфилд [7] изучил 14 соединений и их смесей и провел критический разбор предыдущих работ. Он считает, что наиболее пригодным является 0,01%-ный поливинило-



вый спирт. При более высоких концентрациях стабилизатора интенсивность окраски снижается, а при меньших концентрациях не удастся предотвратить образования  $Mg(OH)_2$ . Кроме поливинилового спирта, Бредфилд рекомендует также смесь поливинилового спирта с глицерином.

Данные относительно влияния мешающих элементов Са, Al, Fe, Mn и фосфат-ионов весьма противоречивы; они критически рассматриваются в работах Бредфилда [7, 11]. Как уже говорилось ранее, большинство мешающих элементов можно маскировать ДЭГТА, триэтаноламином или KCN.

Колориметрический метод определения магния использовался в основном для определения этого металла в растительном материале или в почвенных вытяжках. Основное различие между методиками состоит в приготовлении «компенсирующих растворов», которые всегда содержат ДЭГТА, триэтаноламин, комплекс триэтаноламина с алюминием и т. д. В работе [12] приводится методика экспресс-метода определения магния в растительном материале, а в работе [13] — методика определения этого элемента в присутствии фосфатов. Разработан модифицированный метод специально для определения магния в присутствии избытка марганца (в листьях африканского чая) [14].

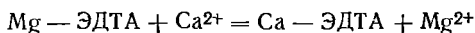
## б) ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КАЛЬЦИЯ

Избирательное маскирование кальция ДЭГТА можно использовать в колориметрии магния различным образом. Ингман и Рингбом [15] определяют сначала кальций и магний, например, с калмагитом — 1-(1-окси-4-метил-2-фенилазо)нафтил-2-сульфокислотой, — маскируют кальций ДЭГТА и определяют магний.

Гительман и сотр. [16] описали автоматизированное определение Mg в биологических материалах (в системе Аутоанализер). В качестве реагента они применяют эриохромовый черный Т, а кальций маскируют комплексом Sr—ДЭГТА.

В работе [17] дается методика дифференциального определения суммарного содержания Са+Mg и затем одного Mg в сыворотке крови. Сначала при pH 9,6 в глициновом буфере с арсеназо I определяют оба элемента, колориметрические измерения проводят при 580 нм. После этого добавляют ДЭГТА и при той же длине волны измеряют содержание одного лишь магния.

В первых работах использовались известные реакции вытеснения



применяемые и для дифференциального определения двух элементов. При этом предполагается, что реагент образует окра-

шенные комплексы с достаточно различающейся интенсивностью поглощения. В одной аликвотной части раствора определяют сумму  $\text{Ca} + \text{Mg}$ , а в другой аликвотной части — только магний (после добавления комплекса  $\text{Mg}$ —ЭДТА), количество которого эквивалентно первоначально присутствовавшему и количественно вытесненному ( $=\text{Ca}$ ). Содержание элемента вычисляется по соответствующим кривым поглощения. В качестве реагентов используются эриохромовый черный Т [18] и калькон [19]. Однако эти способы, по-видимому, не являются особенно ценными (ограниченное отношение концентраций  $\text{Ca} : \text{Mg}$ ).

Фергюсон и сотр. [20] разработали интересный метод определения  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  без использования маскирующих агентов. Кальций определяют колориметрически с хлорфосфоназо III при  $\text{pH}$  2,2 и 667,5 нм, а сумму  $\text{Ca} + \text{Mg}$  — при  $\text{pH}$  7 и 669 нм. Оба элемента можно определить при их содержании от 0,1 до 10 мкг в 25 мл ( $0,004 \cdot 10^{-4}$ — $0,4 \cdot 10^{-4}\%$ ). Относительное стандартное отклонение для 10 определений равно  $\pm 1,8\%$  для кальция и  $\pm 2,0\%$  для магния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Přibil R., Veselý V., неопубликованные данные.
2. Přibil R., Chem. listy, **41**, 270 (1947); Coll. Czech. Chem. Comm., **14**, 320 (1949).
3. Faucherre J., Bull. Soc. chim. France, **20**, 900 (1955).
4. Kolthoff I. M., Chem. Weekblad, **24**, 254 (1927).
5. Kolthoff I. M., Biochem., Z., **185**, 344 (1927).
6. Johnson W. C., Organic Reagents for Metals, vol. 1, 5th Ed., Hopkins and Williams Ltd., Chadwell Heath. Essex, 1955.
7. Bradfield E. G., Anal. Chim. Acta, **27**, 262 (1962).
8. Hall R. J., Gray G. A., Flynn L. R., Analyst, **91**, 102 (1966).
9. King H. G. C., Pruden G., Analyst, **92**, 83 (1967).
10. King H. G. C., Pruden G., James N. F., Analyst, **92**, 695 (1967).
11. Bradfield E. G., Analyst, **85**, 666 (1960).
12. Bradfield E. G., Analyst, **86**, 269 (1961).
13. Van Schouwenburg J. Ch., Netherl. J. Agric. Sci., **13**, 53 (1965).
14. Chenery E. M., Analyst, **89**, 365 (1964).
15. Ingman F., Ringbom A., Mikrochem. J., **10**, 545 (1966).
16. Gitelman H. J., Hurt C., Lutwak L., Analyst. Biochem., **14**, 106 (1966); Anal. Abs., **14**, № 2670 (1967).
17. Lamkin E. G., Williams M. B., Anal. Chem., **37**, 1029 (1965).
18. Menon V. P. M., Das M. S., Analyst, **83**, 434 (1958).
19. Reiley C. N., Hildebrand G. P., Anal. Chem., **31**, 1763 (1959).
20. Ferguson J. W., Richard J. J., O'Laughlin J. W., Banks C. N., Anal. Chem., **36**, 796 (1964).

#### 31. ПАЛЛАДИЙ

Реакцию двухвалентного палладия с ЭДТА изучали Мак-Невин и Криеге [1]. Они полагают, что существуют четыре комплекса:  $\text{H}_2\text{PdY}$ ,  $\text{HPdY}^-$ ,  $\text{PdY}^{2-}$  и  $\text{PdOHY}^{3-}$ . Комплекс  $\text{PdY}^{2-}$  устой-

чив при рН 3,7—9; согласно результатам потенциометрических измерений,  $\log K = 18,5 \pm 0,6$  при 25 °С и  $\mu = 0,2$ . Эти же авторы исследовали спектры поглощения комплексов Pd с ЭДТА и разработали спектрофотометрический способ определения этого элемента [2]. Для его колориметрического определения предлагается использовать комплекс Pd—НТА [3] (см. стр. 205).

Комплекс Pd—ЭДТА реагирует с несколькими органическими реактивами при такой кислотности, которая позволяет частично или даже полностью маскировать мешающие элементы. Большое значение имеют такие реагенты, которые можно использовать также в присутствии других элементов группы платины, золота и серебра. Ниже приводится несколько наиболее интересных примеров определения палладия.

### а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ С 2-НИТРОЗО-1-НАФТОЛОМ

Метод колориметрического определения Pd с 2-нитрозо-1-нафтолом или 1-нитрозо-2-нафтолом предложен Альварецом [4]. Определению палладия при этом мешают в основном Fe, Co и Cu, а также Ni и Cr. Ченг [5] провел большую работу с фиолетовым комплексом Pd с 2-нитрозо-1-нафтолом, образующимся в присутствии ЭДТА. Комплекс экстрагируется толуолом и дает два максимума поглощения (при 370 и 550 нм). Несвязанные реагенты также экстрагируются толуолом, но их можно извлечь разбавленным водным раствором аммиака. Палладий реагирует в присутствии ЭДТА с 2-нитрозо-1-нафтолом при рН 1,5—3,5. Реакция протекает количественно при обычной температуре и заканчивается через 10 мин.

Ченг не рекомендует повышать температуру из-за образования осадка. Экстракцию лучше всего проводить толуолом. Комплекс палладия с реагентом нельзя экстрагировать хлороформом,  $\text{CCl}_4$  или изоамиловым спиртом. Методика работы будет ясна из описания получения калибровочного графика.

**Методика.** В пробирки емкостью 60 мл пипеткой вносят точно по 1—5 мл стандартного раствора Pd (5 мкг/мл) и добавляют по 2 капли 3 н. HCl и 1 мл 3%-ного раствора ЭДТА. Смесь разбавляют приблизительно до 10 мл водой, приливают 0,1 мл 1%-ного раствора реагента в 95%-ном этаноле, перемешивают и выдерживают 10 мин при комнатной температуре. По окончании выдержки добавляют точно 5 мл толуола и 1 мл раствора аммиака (1:1), закрывают пробирки пробками и энергично встряхивают. Органические слои центрифугируют и измеряют поглощение на спектрофотометре «Бекман» (модель В) при 370 нм в кюветах с  $l = 1$  см. Закон Ламберта—Бера выполня-

ется для 5—25 мкг Pd в 5 мл толуола при 370 и 550 нм. Если измерения проводятся при 370 нм, чувствительность выше.

Этим же методом определяют палладий в присутствии мешающих элементов, предварительно установив pH 2,5. Чтобы удалить избыток реагента, толуольный слой следует промывать только аммиаком. В присутствии ЭДТА гидроокись натрия осаждает металлы в виде гидроокисей, а осадок адсорбирует следы палладия.

Автор методики привел результаты определения 19,9 мкг Pd в присутствии платиновых металлов — Au, Zr, Fe, Co, Cu, Ni и Cr — все в количестве 1 мг.

### *Практическое применение*

Метод Ченга был применен для анализа специального «реакторного» сплава урана, который содержал 1% Pd и, кроме того, рутений, молибден, цирконий и родий. Методика анализа [6] в принципе не отличалась от предложенной Ченгом, только комплекс Pd с 2-нитрозо-1-нафтолом сначала экстрагировали толуолом в присутствии ЭДТА при pH 1—2. Органическую фазу после отделения промывали 1 н. NaOH, а поглощение измеряли при 370 нм. Необходимость в модификации методики объясняется следующим. Если промывать толуольный раствор аммиаком непосредственно в реакционной смеси, уран будет осаждаться даже в присутствии ЭДТА, и в результате будет адсорбироваться палладий. Если же толуольный слой предварительно отделить, то такая опасность не возникает.

Вполне удовлетворительные результаты были получены и при определении 21 мкг Pd в присутствии 210 мг U, 780 мг Zr, 295 мг Cd, 0,2 мг Ru и Mo и следовых количеств Zr и Rh. Молярный коэффициент погашения комплекса, по данным [6], равен 22 300.

## **б) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ С 1-(2-ПИРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ**

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (XXXI), или ПАН, образует с хлоридом палладия в слабокислой среде (pH 3) зеленый комплекс, растворимый в хлороформе при pH 2—5. Если реакционную смесь нагревают, комплекс образуется и при pH 10. Интенсивно-зеленый хлороформный раствор имеет максимумы поглощения при 620 и 675 нм. Более концентрированные растворы Pd дают почти черный объемистый осадок состава ПАН—PdCl<sub>2</sub>, который можно взвешивать как таковой после высушивания при 115 °C [7].

Хлороформный раствор комплекса можно использовать для определения 2—20 мкг Pd/мл, измеряя поглощение при 620 нм. Таким способом можно определить 6—14 мкг Pd/1 мл в присутствии Pt (80 мкг/мл), Ir (20 мкг/мл), Rh (20 мкг/мл) и Os (14 мкг/мл). Анализ мешают тяжелые металлы, главным образом Cu, Fe, Ni и Co, но их можно маскировать ЭДТА [8]. Авторы последней работы установили, что молярный коэффициент погашения хелата состава 1 : 1 равен 12 700 при 626 нм и 14 100 при 678 нм. Бусев [7] приводит величину 16 000 при 675 нм.

*Методика Доно* [8]. Доводят pH анализируемого раствора (10 мл, не более 200 мкг Pd) до 3—4, добавляют 1 мл 0,2%-ного раствора ПАН в метаноле, нагревают несколько минут на водяной бане, дважды экстрагируют образующийся хелат 3—5 мл хлороформа. Экстракты объединяют, разбавляют до 10 мл хлороформом и измеряют поглощение при 678 нм. По данным автора [8], Rh, Pt, Au и Ag в количествах менее 1 мг не мешают определению. Добавление 1 мл 1%-ного ЭДТА маскирует 1 мг Co, Ni, Cu и Hg.

### *Практическое применение*

Определение Pd осуществляется на практике при анализе золота высокой чистоты и некоторых сплавов. В первом случае ЭДТА применять не имеет смысла, поскольку присутствие мешающих элементов маловероятно [9]. Далее мы приведем пример анализа сплава.

#### *Определение палладия в сплавах титана*

Савада и Като [10] рекомендуют растворить 1 г пробы сплава, содержащего до 150 мкг Pd, в смеси HCl, лимонной кислоты и HF и добавить к раствору HNO<sub>3</sub> и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Комплекс Pd—ПАН экстрагируют при pH 3,0—3,5 хлороформом в присутствии ЭДТА и измеряют поглощение при 675 нм.

## в) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ

По данным Бусева и Иванова [11], 4-(2-пиридилазо)резорцин (формула XXII), или ПАР, образует с палладием два комплекса (состава 1 : 1): один при pH 5,7—6,4, а второй в сильноокислом растворе (например, в 8 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Второй комплекс, окрашенный в зеленовато-коричневый цвет, экстрагируется этилацетатом и дает максимумы поглощения при 440 и 630 нм. Молярные коэффициенты погашения равны  $18\,000 \pm 230$  и  $9020 \pm 170$  соответственно. При колориметрическом определении палладия

авторы рекомендуют использовать очень кислую среду и проводить экстракцию этилацетатом; в этих условиях не мешают Fe, Mn, Zn, Ag, Se, Te, Be, Cd, Hg, Al, Sc, Ga, In, Tl, Ti, Ge, Zr, Hf, Th, U, Bi, Ir, Os, Ru, Pt, редкоземельные и щелочноземельные элементы. (См. «Замечание» к данному разделу.)

Флашка и Хикс [12] подробно изучили условия протекания реакции и их влияние на взаимодействие Pd с ПАР. По данным этих авторов, в почти нейтральных растворах даже в присутствии ЭДТА и цитрата образуется ярко-красный комплекс с максимумом поглощения при 516 нм в интервале pH 6—8. В этих условиях реагент также поглощает свет, и поэтому испытуемый раствор и раствор сравнения должны содержать совершенно одинаковое количество реагента. При определении палладия необходимо выполнять следующие условия:

а) Влияние ЭДТА. Ее присутствие необходимо для маскирования тех элементов, которые будут реагировать с ПАР при выбранном интервале pH (6—8). Рекомендуется вносить ЭДТА до добавления реагента, потому что при обратном порядке приливания реактивов некоторые окрашенные комплексы ПАР медленно разлагаются под действием ЭДТА. Рекомендуемый способ имеет и то преимущество, что при регулировании pH не образуются гидроокиси элементов. В тех случаях, когда маскирующее действие ЭДТА недостаточно, авторы используют в качестве дополнительного агента лимонную кислоту.

б) Влияние лимонной кислоты. В ее присутствии реакция Pd с ПАР тормозится. Если же в реакционной смеси одновременно присутствует ЭДТА, реакция образования комплекса протекает довольно быстро. Авторы объясняют это следующим образом. Комплекс палладия с лимонной кислотой быстро реагирует с ЭДТА, давая комплекс Pd—ЭДТА, который в свою очередь быстро реагирует с ПАР с образованием комплекса Pd—ПАР. Образование «смешанного» комплекса сомнительно, так как указанная реакция «катализируется» очень низкими концентрациями ЭДТА.

Вплоть до определенной концентрации лимонная кислота несколько усиливает поглощение комплексом Pd, но при более высоких концентрациях поглощение света становится постоянным. Внесение 15 мл насыщенного раствора лимонной кислоты при конечном объеме 50 мл обеспечивает постоянство поглощения.

в) Влияние хлоридов. В присутствии хлоридов поглощение всегда понижается. Это можно объяснить образованием комплекса Pd—ПАР—Cl, а не конкурирующего комплекса  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , молярный коэффициент погашения которого несколько выше, чем у Pd—ПАР. Доказательством справедли-

вости этого предположения служит тот факт, что после того, как концентрация хлоридов достигает некоторой определенной величины, поглощение перестает снижаться. Подходящая концентрация и в этом случае создается при внесении 15 мл насыщенного раствора NaCl при суммарном объеме раствора 50 мл. При такой концентрации реакция протекает количественно за 20—30 мин. Приготовление маскирующего агента проводится в соответствии с приведенными рекомендациями (см. разд. «Реагенты»).

г) Влияние других анионов. Определению палладия мешают анионы, образующие комплексы с палладием, например бромид, иодид, тиосульфат и тиоцианат. Цианид полностью подавляет образование Pd—ПАР.

д) При выполнении всех перечисленных условий линейная зависимость между поглощением света при 516 нм и концентрацией палладия наблюдается вплоть до концентрации палладия 125 мкг/50 мл.

Авторы разработали шесть вариантов определения Pd, но рекомендовали только два из них. Один вариант разработан для определения в растворах с pH 6—8, другой можно использовать в очень кислых растворах (6 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), где ЭДТА, естественно, теряет свое значение.

## Определение палладия при pH 7

*Реагенты.* Раствор ПАР. В 1 л дистиллированной воды растворяют 0,215 г ПАР; концентрация полученного раствора приблизительно равна 10<sup>-3</sup> М. Чтобы получить раствор, готовый к использованию, разбавляют 25 мл запасного раствора в 100 мл дистиллированной воды.

Стандартный раствор Pd. В 500 мл дистиллированной воды растворяют 0,0888 г PdCl<sub>2</sub>, добавляют 5 мл конц. азотной кислоты, чтобы предотвратить гидролиз палладия, и разбавляют до 1 л. Раствор стандартизуют, титруя с ЭДТА; конечную точку титрования лучше определять фотометрически.

Маскирующий раствор. Дистиллированную воду насыщают цитратом натрия, хлоридом калия и ЭДТА и, прибавляя либо твердую лимонную кислоту, либо конц. HCl, доводят pH до 7.

*Методика.* Пипеткой отбирают аликвотную часть пробы объемом не более 15 мл, содержащую вплоть до 10 мкг Pd в 1 мл, помещают ее в стакан, добавляют 15 мл маскирующего раствора и, если необходимо, устанавливают pH 7. Если на этой стадии образуется осадок (присутствуют Ti<sup>III</sup> или Sn<sup>IV</sup>), смесь перемешивают до полного растворения. Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 10 мл раствора ПАР, разбавляют до метки дистиллированной водой

и оставляют на 30 мин. Точно такую же аликвотную часть обрабатывают по такой же методике, только не добавляя ПАР, и используют полученный раствор для юстировки прибора на 100%-ное пропускание света при 516 нм. После этого измеряют поглощение первого раствора.

В мерные колбы емкостью 50 мл вносят точно известные количества стандартного раствора палладия и обрабатывают их, как описано выше. Поглощение измеряют при 516 нм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Полученные данные наносят на калибровочный график.

**Определение селективности.** Результаты с расхождением в поглощении  $\pm 0,008$  ( $=1$  мкг Pd) считаются правильными. При выполнении перечисленных выше условий определению не мешают следующие элементы:

а) вплоть до отношения 2000:1: щелочные металлы, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La,  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , Pr, Nd,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{I}}$ , W, Mn, Zn, Cd,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , Al, In, Ga,  $\text{Ti}^{\text{I,III}}$ , Pb,  $\text{As}^{\text{III}}$ , V, Bi, Se, Te, Th и  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ;

б) отношение концентраций для некоторых элементов ограничено, например для Ni и  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  до 1800:1, для Cu до 600:1, для  $\text{Os}^{\text{III}}$  до 1000:1, для  $\text{Rh}^{\text{III}}$  и  $\text{V}^{\text{V}}$  до 200:1;

в) определению Pd мешают Nb, Ta, Co,  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  и  $\text{Ir}^{\text{III}}$ . Золото в присутствии ЭДТА восстанавливается. Уранил-ион также образует красный комплекс с ПАР, но маскируется при добавлении карбоната натрия.

**Замечание.** Авторы рассматриваемой методики уделили в той же самой работе большое внимание публикации Бусева и Иванова [11], определявших палладий в сильноокислой среде с экстракцией этилацетатом, и пришли к выводу, что метод Бусева и Иванова имеет крупные недостатки. Флашка и Хикс [12] предложили новый метод, который позволяет определить палладий в присутствии 10 000-кратного избытка некоторых металлов. Подробные рекомендации читатель может найти в оригинальной работе.

## г) ДРУГИЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Эйрес и Мартин [14] изучали реакцию глиоксима с ионом палладия, образующих в растворах с pH 1 желтый комплекс состава 2:1, нерастворимый в воде. Этот комплекс можно экстрагировать хлороформом; в результате получается желтый раствор с максимумом поглощения при 397 нм. Двухвалентная платина, трехвалентный иридий, золото и фосфат приводят к положительной ошибке, а двух- и трехвалентное железо — к отрицательной. Все эти элементы маскируются ЭДТА. Многократная



экстракция хлороформом (четыре раза) позволяет получать удовлетворительные результаты при определении вплоть до 0,55 мг Pd.

Датт и Сен Сарма [15] предложили колориметрировать палладий с дальцином (диаллилдитиокарбамоилгидразин) в присутствии ЭДТА. Дальцин дает с палладием оранжевый комплекс, который легко экстрагируется хлороформом. Растворы комплекса имеют максимум поглощения в УФ-области спектра. Измерения целесообразно проводить при 365 нм; оптимальная величина pH 3—6. Определению мешают Cu, Co, Ni и некоторые другие элементы, но их, по сообщению авторов, можно маскировать ЭДТА. Авторы не приводят никаких результатов.

Маямдар и Чакрабартти [16] опубликовали краткое сообщение о том, что в присутствии ЭДТА для определения Pd можно использовать висмутол I и висмутол II. В обоих случаях образуется комплекс состава 1 : 1, растворимый в диоксане, пиридине и других растворителях. Максимумы поглощения лежат соответственно при 400 и 420 нм. Оба реагента можно применять для определения таких концентраций палладия, как 8 мкг/мл, при pH 2,4—10,5.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

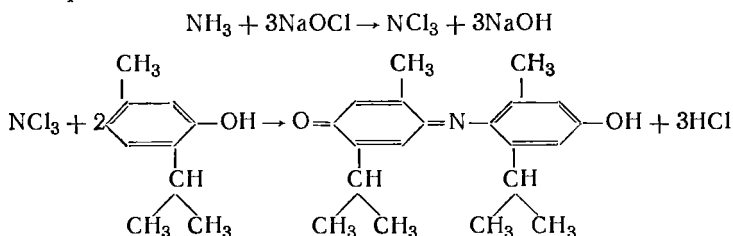
1. McNevin W. M., Kriege O. H., J. Am. Chem. Soc., 77, 6149 (1955).
2. McNevin W. M., Kriege O. H., Anal. Chem., 26, 1768 (1954).
3. Desideri P. G., Pantani F., Talanta, 8, 235 (1961).
4. Alvarez E. R., Anales direc. gen. ofic. quim. nacl. (Buenos Aires), 2, 88 (1949).
5. Cheng K. L., Anal. Chem., 26, 1894 (1954).
6. Ross L. E., Kesser G., Kucera E. T., Anal. Chem., 32, 1367 (1960).
7. Бусев А. И., Киселева Л. В., Вестник МГУ, 1958, 179.
8. Dono T., Nakagawa G., Hayashi M., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 81, 1703 (1960); Anal. Abs., 9, № 4231 (1962).
9. Miyamoto M., Japan Analyst, 9, 748 (1960); Anal. Abs., 9, № 3072, Part IV (1962).
10. Sawada T., Kato S., Japan Analyst, 11, 544 (1962), Anal. Abs., 11, № 93 (1964).
11. Бусев А. И., Иванов В. М., ЖАХ, 19, 232 (1964).
12. Flaschka H., Hicks J., Microchem. J., 11, 517 (1966).
13. Flaschka H., Mikrochim. Acta, 1953, 226.
14. Ayres G. H., Martin J. B., Anal. Chim. Acta, 35, 181 (1966); Anal. Abs., 14, № 5423 (1967).
15. Dutt N. K., Sen Sarma K. P., J. Indian Chem. Soc., 29, 20 (1962); Anal. Abs., 9, № 4709 (1962).
16. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M., Sci. and Culture, 23, 46 (1957).

## 32. АММИАК

Роскам и Де Ланген [1] занимались определением аммиака в морской воде. Ранее разработанные методы (отгонку, микродиффузию) они признали непригодными из-за низкого содержа-

ния  $\text{NH}_3$  в морской воде. Кроме того, как оказалось, колориметрическому определению  $\text{NH}_3$  в щелочной среде мешают относительно большие количества магния: выпадает осадок гидроксида магния. Для колориметрического определения аммиака была выбрана реакция с тимолом и гипохлоритом в сильнощелочной среде. Молярный коэффициент погашения окрашенного в синий цвет раствора легко измерить при 630 нм, а при добавлении ацетона чувствительность реакции значительно повышается.

Механизм этой реакции плохо изучен. Авторы предполагают, что в результате двухстадийной реакции образуется соединение индофенольного типа:



Для маскирования магния, кальция и всех других микроэлементов используется ДЦТА. Условия реакции следует строго выполнять: необходим достаточный избыток ДЦТА, pH должен быть выше 11. Очень большое значение имеет процесс установления pH. Любой местный избыток щелочи вызовет помутнение из-за образования  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , и результат определения окажется неверным. Количество добавляемого ацетона также должно точно соответствовать методике, так как при более высоких его концентрациях раствор мутнеет, возможно, из-за высаливания. Подробное описание методики приводится ниже.

**Реагенты.** Тимол. В метаноле растворяют 5 г тимола и 1,6 мл ацетона и доводят объем раствора до 50 мл.

Гипохлорит. Поступающий в продажу раствор гипохлорита берется в таком количестве, чтобы в нем содержалось 300 мг активного хлора. Чтобы стабилизировать раствор гипохлорита, добавляют 10 экв. NaOH и разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. Приготовленный таким образом реактив сохраняет устойчивость в течение месяца, если его хранить в чистых герметически закрытых склянках в темноте в холодильнике.

ДЦТА. В дистиллированной воде растворяют 40 г ДЦТА и приблизительно 18 г NaOH и разбавляют до объема 100 мл. Количество добавляемой щелочи зависит от чистоты ДЦТА. При 10-кратном разбавлении дистиллированной водой pH должен быть 11,5—11,8. Когда тот же раствор разбавляют в 10 раз морской водой, pH не должен падать ниже 11.

**Методика.** К 10 мл морской воды добавляют 1 мл ДЦТА и тщательно перемешивают. Через 1 мин вводят 0,5 мл смеси, состоящей из равных количеств тимолового реагента и 1 н. NaOH, перемешивают 1 мин, добавляют 0,8 мл раствора гипохлорита, вновь перемешивают и оставляют на 20 мин. По окончании выдержки измеряют поглощение при 630 нм относительно холодной пробы с дистиллированной водой. Калибровочную кривую необходимо строить по пробам той же партии морской воды, к которой добавлены известные количества сульфата аммония.

Авторы апробировали свой метод, определяя 100 мкг  $\text{NH}_4^+$  в 1 л воды в присутствии миллиграммовых количеств нитритов, сульфитов, мочевины, 100 мкг Cu, а также в 3%-ных растворах NaCl и т. д.

**Замечание.** Метод, вероятно, можно использовать для определения аммиака и в присутствии железа, если железо сначала замаскировать триэтаноламином.

Рили [2] исследовал аналогичный метод определения аммиака с использованием фенола, гипохлорита и ЭДТА, но счел его непригодным для анализа морской воды, поскольку в ходе анализа в осадок выпадает  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roskam R. T., De Langen D., Anal. Chim. Acta, **30**, 56 (1964); Anal. Abs., **12**, № 2022 (1965)
2. Riley J. P., Anal. Chim. Acta, **9**, 575 (1953); Anal. Abs., **1**, № 825 (1954).

### 33. БОР

Для колориметрического определения бора предложено довольно много реагентов. Цветные реакции могут протекать в средах с высокой (вплоть до 96 вес.%) концентрацией серной кислоты, в среде спирта или при нагревании. Некоторые из изученных реакций отличаются высокой избирательностью, но при их проведении требуется строгое соблюдение условий, таких, как концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , концентрация реагента и пр. Говард и Видеркер [1] опубликовали в 1963 г. данные о 21 реагенте для определения бора. Эти авторы пришли к выводу, что одним из наилучших реагентов, пригодных для определения бора в концентрации 0,05—0,5 мкг/1 мл, является хинализарин в среде серной кислоты, так как реакция обладает высокой чувствительностью и помехи при определении незначительны.

Изучалась также возможность определения бора в водных растворах. Однако такие методы менее чувствительны, и металлы мешают определению значительно сильнее. Уменьшение интен-

сивности окраски реагента часто вызывается образованием комплекса бора, и чувствительность реакции ниже. Помех со стороны металлов, по крайней мере если металлы присутствуют в следовых количествах, можно избежать, если добавить ЭДТА. Едва ли возможно, чтобы такие методы вытеснили обычные способы определения бора в среде  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , поэтому ниже описывается только реакция бора с хинализарином.

## а) ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА С ХИНАЛИЗАРИНОМ

Хинализарин (формула XXXVI) имеет в водных растворах при pH 8—9,50 максимум поглощения при 550 нм [2]. Молярный коэффициент погашения линейно уменьшается в соответствии с концентрацией борной кислоты в растворах. По данным [2], максимум поглощения при pH 8,35 соответствует 574 нм, если измерения проводят относительно холостой пробы с хинализарином. В аммиачном буферном растворе можно определять бор вплоть до концентрации  $16 \cdot 10^{-4}\%$ . Дифференциальные измерения относительно хинализарина  $+16 \cdot 10^{-4}\%$  бора повышают предел выполнения закона Ламберта—Бера вплоть до  $38,4 \cdot 10^{-4}\%$  В. Молярный коэффициент погашения равен 460. Авторы определяли бор указанным способом в присутствии 50 мкг Са, Mg, Ва, Си, Pb, Cd, Co, Zn и Ni, которые маскировали соответствующим количеством ЭДТА. Если ЭДТА присутствует в избытке, интенсивность поглощения несколько снижается. В статье не приводится никаких других указаний относительно методики выполнения анализа и не приводится никаких примеров осуществления этой методики на практике. Вероятно, рассматриваемый метод анализа можно применять, например, после хроматографического отделения бора от металлов, содержащихся в более высоких концентрациях, и после количественного маскирования ЭДТА следов любых металлов в элюате.

## б) ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

В работах Хииро рассматриваются некоторые другие реактивы, используемые для определения бора в водной среде, в том числе гематоксилин [3], карминовая кислота [4] и ализарин S [5]. Патровский [6] предложил применять для этой цели фталеиновый фиолетовый, который он получал конденсацией пирокатехина с фталевым ангидридом. Раствор реагента имеет максимум поглощения при 595 нм. Поглощение уменьшается пропорционально концентрации борной кислоты при pH 9—9,5. Метод можно использовать для определения 0,1—0,7 мг В в 50 мл в присутствии довольно больших количеств некоторых металлов, замаскирован-

ных ЭДТА. Так, определению не мешают 10 мг Са, 15 мг Mg и 5 мг Mn. Другие металлы можно маскировать KCN. Алюминий мешает анализу, и его следует удалять ионообменными методами или осаждать в виде фосфата.

Хииро [9—11] также изучил реакцию бора с пирокатехиновым фиолетовым. И в этом случае мешающие определению металлы (кроме железа и алюминия) можно маскировать ЭДТА. Насколько известно автору монографии, другие исследователи этот метод не использовали.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goward G. W., *Wiederkehr V. R.*, Anal. Chem., **35**, 1542 (1963).
2. Hüro K., Japan Analyst, **11**, 571 (1962); Anal. Abs., **11**, № 65 (1964).
3. Hüro K., Japan Analyst, **10**, 1276 (1961); Anal. Abs., **10**, № 4079 (1963).
4. Hüro K., Japan Analyst, **12**, 703 (1963); Anal. Abs., **12**, № 568 (1965).
5. Hüro K., Nippon Kagaku Zasshi, **83**, 711 (1962); Anal. Abs., **12**, № 2713 (1965).
6. Patrovský V., Talanta, **10**, 175 (1963); Anal. Abs., **11**, № 63 (1964).
7. Patrovský V., Chem. listy, **51**, 968 (1957); Anal. Abs., **5**, № 3593 (1957).
8. Malát M., et al., Chem. listy, **51**, 1462 (1957).
9. Hüro K., Bull. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **34**, 1743 (1961); Anal. Abs., **9**, № 2672 (1962).
10. Hüro K., Bull. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **83**, 81 (1962); Anal. Abs., **12**, № 2711 (1965).
11. Hüro K., Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho, **14**, 54 (1963); Chem. Abs., **61**, 10023gh.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азокрасители, колориметрические реагенты на Ti 372
- Аквамарин, анализ на Be 87 сл.
- Активированный уголь, анализ на Hg 282
- Ализарин-комплексон 262 сл.
- Ализариновый красный S, колориметрический реагент на Zr 346
- Алюминий  
 анализ на Be 418 сл.  
 — на Mn 489  
 — на U 396  
 — на V 435  
 комплексы с ДЦТА 59  
 — с НТА 28  
 — с ЭДТА 42, 468, 470  
 определение в окиси тория 470  
 — в почвах 225 сл.  
 — в рудах Ti 225  
 — в Te 470  
 — в U 224 сл., 469  
 — с ксиленоловым оранжевым 223—226  
 — с метилтимоловым синим 247  
 — с 8-оксхинолином 139, 468 сл.
- Алюминия сплавы, анализ  
 на Be 401, 402  
 на Cr 199  
 на Cu 122, 312  
 на Pb 334 сл.  
 на Ti 91  
 на Y 251
- Алюминон, колориметрический реагент на Be 406 сл.
- Аминоацетон-N,N-диуксусная кислота, колориметрический реагент на Fe 187
- 1,2-бис-β-Аминоэтоксизтан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота 62
- Аммиак  
 определение в воде 510  
 — с тимолом и гипохлоритом 509  
 осадитель в весовом анализе 84—98
- Антрахинона производные, колориметрические реагенты на Be 405 сл.
- Арсеназо, колориметрический реагент на Y  
 I 387 сл.  
 II 391 сл.  
 III 392
- Арсенат-ион, осаждение магниальной смесью 102 сл.
- Ацетилацетон  
 колориметрический реагент на Be 400 сл.  
 — на U 378 сл.  
 комплексы с уранил-ионом 379
- Ацетоацетанилид, осаждение Be 166
- Барий  
 комплексы с БАЭТА 62  
 — с ДЦТА 59  
 — с иминодиуксусными кислотами 67, 70  
 — с НТА 19  
 — с ЭДТА 42  
 определение гравиметрическое 108  
 — колориметрическое косвенное 200  
 отделение от Mg 109
- БАЭТА  
 свойства 61 сл.
- Берилл, анализ на Be 87 сл., 416
- Бериллий  
 комплексы с ЭДТА 399  
 определение в аквамарине 87 сл.  
 — в алюминии 418 сл.  
 — в берилле 87 сл., 416  
 — в биологических объектах 402  
 — в воде 403  
 — в железе 401 сл.  
 — в метеоритах 413  
 — в присутствии U(IV) 93  
 — в пыли атмосферной 408  
 — в рудах 186, 411 сл.  
 — в сплавах Al 401, 402  
 — — Cu 88 сл., 164, 175, 407, 412 сл., 416  
 — — Mg 402  
 — — Nb 408  
 — в сталях 401 сл., 419  
 — в титане 420 сл.

**Бериллий**

определение микрогравиметрическое 110

— с алюмином 406

— с антрахинона производными 405 сл.

— с ацетилацетоном 400 сл.

— с бериллонами 423 сл.

— с дибензоилметаном 403

— с ксиленоловым оранжевым 231

— с морином 409 сл.

— с 4-(*n*-нитрофенилазо)орсином 419 сл.

— с прочным сульфоновым черным F 421 сл.

— с сульфосалнциловой кислотой 403 сл.

— с хиализарином 404 сл.

— с хромазурином S 413 сл.

— с эриохромцианином R 417 сл.

осаждение аммиаком 85 сл.

— ацетоацетанилидом 166

— диаммонийфосфатом 86 сл.

отделение от U 92

сплавы, анализ на La 251

титрование 164—167

— радиометрическое 175 сл.

**Бериллоны**, колориметрические реагенты на Be 423 сл.

**Биологические объекты**, анализ

на Be 402

на Ca 490, 491, 492, 495

на Hg 283 сл.

на Se 447, 449

**Боксит**, анализ на Ti 90

**Борная кислота**, титрование 151

**Бор**, определение с хиализарином 511

**Бромпирагаллоловый красный**

комплексы с Nb 351

определение сурьмы 330 сл.

свойства 296

**Бронза**

анализ на Be 175, 407 сл., 412 сл., 416

— на Cr 197

— на Cu 122

— на Pb 334

— на Zn 230

бериллиевая, анализ на Be 88 сл.

**Ванадий**

комплексы с ДЦТА 59

— с НТА 23

— с ЭДТА 42, 43, 50, 432

определение в алюминии 435

**Ванадий**

определение в нефтетопливе 222

— с ДЭГТА и перекисью водорода 436

— с ксиленоловым оранжевым 220—222

— с ПАР 432 сл.

— с пиридином и роданидом 434

**Вариаминный синий**, колориметрический реагент на V 434 сл.

**Висмут**

анализ на Ag 114

— на Fe 473 сл.

комплексы с НТА 23

— с ЭДТА 48

определение в железе 322

— в золоте 321

— в меди 321

— в металлах 319 сл.

— в рудах 322 сл.

— в свинце 229

— в сплавах Al 319 сл.

— — Cu 228 сл.

— — Pb 97 сл., 319

— в сталях 322, 324 сл.

— в теллуре 326 сл.

— в ферровольфрам 322

— в цинке 323

— в чугуне 228

— с глицилдитиокарбаматом аммония 325

— с дитизоном 326 сл.

— с диэтилдитиокарбаматом натрия 317 сл.

— с ксиленоловым оранжевым 227—229

— с пирролидин-1-дитиокарбонатом натрия 323 сл.

— с ЭДТА 204

осаждение аммиаком 97 сл.

отделение от Pb 97

сплавы, анализ на Pb 335

**Висмут II**

осадитель в весовом анализе 115—118

колориметрический реагент на Se 451

— — на Te 453 сл.

**Висмуты I и II**, колориметрические реагенты на Pd 508

**Вода**, анализ

на аммиак 510

на Be 403

на F 235, 272

на Mn 486

на Th 349

**Воздух**, анализ на Th 349

- Вольфрам**  
анализ на Nb 246  
определение в шеелите 137  
— с оксихинолином 135—138
- Вульфенит, анализ** 133
- Галлий**  
комплексы с ДЦТА 59  
— с метилтимоловым синим 246 сл.  
— с ЭДТА 466  
определение в окиси Zп 258  
— в цинке 258  
— колориметрическое 467  
— с ксиленоловым оранжевым 222—223
- Гафний**  
определение в вольфраме 343  
— в сплавах 214  
— с ксиленоловым оранжевым 213 сл.
- Германий**  
комплексы с ЭДТА 463  
определение с фенолфталеином 463 сл.
- Гексамминкобальтихлорид, осадитель для Be** 110
- Глина, анализ на Fe** 186
- Глицинкрезоловый красный**  
комплексы с Cu 256  
— с Ga 257  
— с Fe(II) 258  
свойства 255 сл.
- ГМДТА** 66
- Дальцин, колориметрический реагент на Pd** 508
- 3,3'-Диаминобензидин, колориметрический реагент на Se** 438 сл.
- 1,8-Диаминонафталин, колориметрический реагент на Se** 449
- 2,3-Диаминонафталин, колориметрический реагент на Se** 448
- Диантипиририлбутан, осаждение Ti** 467
- Диантипиринилметан, осаждение Ti** 467
- Дибензоилметан**  
колориметрический реагент на Be 403  
— — на U 374 сл.  
комплексы с U 375
- β-Дикетоны, колориметрические реагенты на U** 379 сл.
- л-Диметиламинобензилроданин** 295
- Диметилглиоксим, осадитель для Pd и Ni** 127 сл.
- 6,7-Диокси-2,4-дифенилбензопирилий хлористый, колориметрический реагент на Mo** 430
- Дитизон**  
колориметрический реагент на Zп 490  
свойства 276 сл.
- Диэтилдитиокарбамат натрия, колориметрический реагент на Co** 479 сл.  
на Te 460 сл.
- ДТПА**  
история исследования 12  
колориметрический реагент на Cr 196  
— — на Fe 187  
комплексы с Fe 471  
— с Mg 61, 497  
— с Ni 478  
свойства 61
- ДЦТА**  
изомеры 59, 65  
история исследования 11 сл  
колориметрический реагент на Co 191 сл.  
— — на Cr 195, 196  
— — на Cu 202  
— — на Fe 187  
— — на Mn 201  
— — на Ti 203  
комплексы с Ca 59, 65  
— с Cr 193  
— с Fe 471  
— с Mg 59, 497  
— с Mn 59, 200  
— с Nb 245  
— с Ni 478  
маскирующий агент при определении аммиака 509 сл.  
определение V с ПАН 433  
свойства 58—61
- ДЭГТА**  
история исследования 11 сл.  
комплексы с Cr 196  
— с Fe 471  
— с Mg 497  
колориметрический реагент на Co 192  
— — на Cu 202  
— — на Fe 187  
— — на V
- Железа(III) гидроокись, осаждение** 112 сл
- Железо**  
анализ на Be 401 сл  
— на Bi 322



**Железо**

- анализ на Mg 253
- на Pb 335 сл.
- на Sn 337 сл.
- комплексы с ДЦТА 60, 471
- с ДЭГТА 471
- с иминодиуксусными кислота-ми 70
- с НТА 19, 23, 27, 29, 31
- N, N'-бис-β-оксиэтилендиамин-N, N'-диуксусной кислотой 63
- с N-β-оксиэтилендиамин-N, N', N'-триуксусной кислотой 63
- с треном 29
- с ЭДТА 42, 43, 47, 49, 51, 75, 76, 471
- определение в висмуте 473 сл.
- в глине 186
- в известняке 186
- в латуни 186
- в растениях 184
- в сплавах Sn—Pb 475
- в цирконии 186
- в ЭДТА 475 сл.
- с аминоацетондиуксусной ки-слотой 187
- с ДТПА 187
- с ДЦТА 187
- с ДЭГТА 187
- с ксиленоловым оранжевым 226 сл.
- с купфером 125, 472
- с метилтимоловым синим 248
- с НТА 183
- с оксихинолином 131, 472
- с о-фенантролином 473
- с ЭДТА 183—187
- сплавы, анализ на Y 251

**Железо(II), определение**  
 иодометрическое 156  
 редуктометрическое 173

**Золото, анализ**

- на Bi 321
- на Pd 504

**Известняк, анализ на Fe 186****Индий**

- комплексы с ЭДТА 42, 466
- определение 466 сл.
- с ксиленоловым оранжевым 223

**Иодид-ион, осадитель в весовом анализе 105**

**Иридий, определение с ЭДТА 205 сл.**

**Иттрий**

- комплексы с НТА 19
- с ЭДТА 42

**Кадмий**

- комплексы с БАЭТА 62
- с ДЦТА 59
- с иминодиуксусными кислота-ми 71
- с НТА 19, 26, 27, 35, 36
- с ЭДТА 42, 55, 75
- осаждение 2-меркаптобензими-дазолом 120

**Калий, определение**

- в калийных удобрениях 144
- в навозе 145
- огнеупорном кирпиче 144
- в смешанных удобрениях 145
- в стекле 143
- с тетрафенилборатом натрия 140—145

**Калмагит, реагент на Th 349**

**Кальций**

- комплексы с БАЭТА 62
- с ДТПА 61
- с ДЦТА 59, 65
- с изомерами ДЦТА 65
- с иминодиуксусными кислота-ми 67, 70
- с НТА 19, 23, 26, 27
- с полиметилендиаминтетраук-сусными кислотами 65
- с ЭДТА 42
- определение в биологических объектах 490, 491
- в минералах 107
- в натрии для реакторов 495
- в присутствии Mg 495
- в сплавах Mg 496
- Pb 107
- в сыворотке крови 492 сл., 495
- гравиметрическое 105 сл.
- с нафтилгидроксамовой кисло-той 493 сл
- с тимолфталексоном 262
- с хлораниловой кислотой 491 сл.

**фтористый, анализ на U 395**

**N, N'-бис-Карбоксиметиламиноало-новая кислота 39**

**Катализаторы**

- алюмохромовые, анализ на Ti 372
- металлоорганические, анализ на Co 191

**Кирпич хромовый, анализ на Cr 199**

**Кобальт**

- комплексы с ДЦТА 59
- с иминодиуксусными кислота-ми 70
- с НТА 19, 27
- с ЭДТА 42, 43, 55, 57, 479

**Кобальт**

- определение в катализаторах металлорганических 191
- в рудах 482
- в солях никеля 481
- в сплавах 190
- в сталях 481, 483
- с диэтилдитиокарбаматом натрия 479—482
- с ДЦТА 191 сл.
- с ДЭГТА 192
- с НТА 188, 192
- с оксихинолином 137
- с ПАН 483
- с ПАР 482 сл.
- с о-фенантролином 484
- с ЭДТА 188—191
- с эриохромовым черным А 484

Комплексоны, кинетика реакций 73

Кремний, определение 464 сл.

**Ксиленоловый оранжевый**

колориметрический реагент на редкоземельные элементы 231—234

- на Al 223—226
- на Be 231
- на Bi 227—229
- на Cr 227
- на Fe 226 сл.
- на Ga 222 сл.
- на Hf 213 сл.
- на In 223
- на Nb 216—219
- на Pb 230
- на Pd 231
- на Pu(IV) 234
- на Th 215 сл.
- на Ti 219
- на Tl 229
- на U(IV) 234
- на V 220—222
- на Zn 229 сл.
- на Zr 210—213

комплексы с двухвалентными металлами 231

- с Nb 351
- с Ti 219 сл.
- с Zr 242

свойства 209 сл., 236 сл.

состав 236 сл.

**Купферон**

колориметрический реагент на Fe 472

— на Ti 368

осадитель в весовом анализе 122—127

**Латунь, анализ**

на Fe 186

на Pb 334

**Лантан**

комплексы с ДЦТА 59

— с НТА 19, 26

— с ЭДТА 42, 43

определение с метилтимоловым синим 250

**Литий, комплексы**

с НТА 19

с ЭДТА 42

**Магнезиальная смесь, осадитель 99****Магний**

комплексы с БАЭТА 62

— с ДТПА 61, 497

— с ДЦТА 59, 497

— с ДЭГТА 497

— с иминодиуксусными кислотами 67, 70

— с НТА 19, 27, 497

— с ЭДТА 42, 497

определение в железе 253

— в присутствии Ca 500

— в стали 253

— с метилтимоловым синим 252

— с титановым желтым 497

сплавы, анализ на Be 402

**Марганец**

комплексы с БАЭТА 62

— с ДТПА 61

— с ДЦТА 59, 200

— с иминодиуксусными кислотами 70

— с НТА 19, 27

— с ЭДТА 42, 200

окислы, анализ 161

определение в алюминии 489

— в виде перманганата 489

— в воде 486

— в растениях 487

— в сталях 489

— хромовых 159

— в стекле 489

— в уране 489

— в ферромарганце 159

— в цементах 158

— в шлаках 158

— с ДЦТА 201

— с оксихинальдином 488

— с формальдоксимом 486 сл.

— с ЭДТА 200 сл.

отделение от Ni, Zn, Co 98

титрование с ферроцианидом 174

трехвалентный, определение иодометрическое 156 сл.

Меднобериллиевые сплавы, анализ на La 251

Медь

анализ на Bi 321

— на Se 442 сл.

— на Te 462

комплексы с БАЭТА 62

— с ДЦТА 59

— с иминодиуксусными кислотами 71

— с НТА 19, 23, 27, 33, 34

— с треном 29

— с ЭДТА 42, 55, 75, 302

определение в биологических объектах 259, 309

— в бронзе 122

— в олове 308 сл.

— в почве 309

— в растениях 309

— в сплавах Al 122, 312

— в стали 307, 311, 312

— в уране 257

— с дитизоном 313

— с диэтилдитиокарбаматом диэтиламина 311

— — натрия 303 сл.

— — свинца 309 сл.

— с ДЦТА 202

— с ДЭГТА 202

— с НТА 201

— с 2-о-оксифенилбензоксазолом 121

— с оксихинолином 131, 137

— с бис-(оксиэтил)дитиокарбаматом 310

— с пиперазин-1,4-бис-(дитиокарбаматом) 312 сл.

— с тетраметилендитиокарбаматом натрия 311

— с о-фенантролином и розовым бенгальским 313 сл.

— с ЭДТА 201

осаждение 2-меркаптобензимидазолом 120

сплавы, анализ на Bi 228 сл.

— — на Cr 147

— — на Sn 96

2-Меркаптобензимидазол, осадитель для Pd, Cu, Cd и Pb 120

Меркаптобензтиазол, осадитель в весовом анализе 118—120

Метеориты, анализ на Be 413

Метилтимоловый синий

комплексы с Al 247 сл.

— с Ce 250

— с Fe 248

— с Ga 246 сл.

Метилтимоловый синий

комплексы с Hf 243 сл

— с Hg 249

— с La 249 сл.

— с Mg 252

— с Nb 244 сл.

— с Th 244

— с Ti 246

— с Y 250 сл.

— с Yb 251

— с Zr 241 сл.

константы диссоциации 241

свойства 240 сл.

Молибден, определение

в присутствии V 132

в рудах 133

в сплавах 133

с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиридином хлористым 430

с морином 430

с оксихинолином 130 сл.

с пирогаллоловым красным 430

с солохромовым фиолетовым R 431

с ЭДТА 431

Морин

колориметрический реагент на Be 409 сл.

— — на Mo 430

— — на Th 348 сл.

— — на Zr 344 сл.

комплексы с Zr 345

Мышьяк

анализ на Se 444, 446

определение гравиметрическое 102 сл.

Натрий

анализ на Ca 495

комплексы с НТА 19

— с ЭДТА 42

определение с оксалатом 172

Нафтилгидроксаямовая кислота, колориметрический реагент на Ca 494

Нефтетопливо, анализ на V 222

Никель

комплексы с ДТПА 478

— с ДЦТА 478

— с иминодиуксусными кислотами 71

— с НТА 19, 23, 27

— с треном 29

— с ЭДТА 42, 55, 478

определение в рудах 478

— с диметилглиоксимом 128

— с ЭДТА 202

отделение от Co 103 сл

**Никель**

- соли, анализ на Co 481
- сплавы, анализ на Y 251
- с хромом, анализ на Zr 343

**Ниобии**

- анализ на Zr 343
- комплексы с ЭДТА 50
- определение в силикатах 218 сл.
- в сплавах 218
- — Та 354
- — Zr 354, 358
- в стали 127, 353 сл.
- с бромпирогаллоловым красным 358 сл.
- с ксиленоловым оранжевым 216—219
- с люмогаллионом 355
- с ПАР 350 сл.
- с пирокатехином и ЭДТА 203 сл., 362
- с сульфохлорфенолом С 356 сл.
- с ТАР 361 сл.
- отделение от Та и других элементов 126
- сплавы, анализ на Be 408

**2-Нитрозо-1-нафтол, колориметрический реагент на Pd 502 сл.****4-(*n*-Нитрофенилазо)орсин, колориметрический реагент на Be 419 сл.****НТА**

- история исследования 9 сл.
- колориметрический реагент на Co 188, 192
- — на Cu 201
- — на Cr 196
- — на Fe 183
- комплексы 19, 23—24
- с Fe 471
- с Mg 497
- маскирующий агент при осаждении оксихинолином 129
- методы исследования комплексов 16, 17, 24—35
- получение 18
- свойства 18, 19—23

**«Окисленный гематоксилин», реагент на Sn 337 сл.****Оксалат аммония, осадитель в весовом анализе 105—107****2-о-Оксифенилбензоксазол, осаждение Cd и Cu 120—122****Оксихинальдин, реагент на Mn 488****Оксихинолин**

- колориметрический реагент на Fe 472

**Оксихинолин**

- комплексы с Nb 351
- осадитель в весовом анализе 128—139

**N,N-бис-β-Оксиэтилглицин 39****N-β-Оксиэтилиминодиуксусная кислота 39****N,N'-бис-β-Оксиэтилэтилендиамин-N,N'-диуксусная кислота 63****N-Оксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота**

- реагент на Cr 196
- маскирующий агент при определении Mn 487 сл.
- свойства 63

**Олово**

- анализ на Cu 308 сл.
- определение в железе 337 сл.
- в железных рудах 338 сл.
- в марганцевых рудах 338 сл.
- в оловоорганических соединениях 339
- в сплавах с медью 96
- в стали 337 сл.
- с «окисленным гематоксилином» 337 сл.
- осаждение аммиаком 96
- сплавы, анализ на Bi 319 сл.
- Осаждение из гомогенного раствора 110—112

**Палладий**

- комплексы с ЭДТА 501 сл.
- определение в золоте 504
- в сплавах титана 504
- в сплавах урана 503
- с висмутолом I 502
- с висмутолом II 118, 502
- с дальцином 508
- с диметилглиоксимом 127
- с ксиленоловым оранжевым 231
- с меркаптобензтиазолом 120
- с 2-нитрозо-1-нафтолом 502 сл.
- с ПАН 504
- с ПАР 504 сл.
- с сильвоном весовое 115
- с ЭДТА 205
- осаждение 2-меркаптобензимидазолом 120

**ПАН**

- колориметрический реагент на Co 483
- — на Pd 503 сл.
- — на U 380 сл.
- — на V 433
- комплексы с U 380 сл.

## ПАР

колориметрический реагент на Со 482 сл.

— на Pd 504 сл.

— на V 432 сл.

— на Y 384 сл.

комплексы с Nb 350 сл.

Пирогаллоловый красный 296 сл.

колориметрический реагент на Мо 430

Пирокатахиновый фиолетовый, колориметрический реагент на Zr 340 сл.

Плутоний(IV), определение с ксиленоловым оранжевым 234

Полиметилendiаминтетрауксусные кислоты, комплексы с Са 65

Почвы, анализ

на Al 225 сл.

на Cu 309

на Se 445 сл.

Пролинтимоловый синий, комплексы с Cu 258 сл.

Прочный сульфоновый черный F, колориметрический реагент на Be 421

Пыль атмосферная, анализ на Be 408

Радий, определение по эманации 176 сл.

Растения, анализ

на Cu 309

на Fe 184

на Hg 283

на Mn 487

на Se 446, 449

Редкоземельные элементы

комплексы с ДЦТА 59

— с ЭДТА 42, 43

определение с ксиленоловым оранжевым 231—234

— с метилтимоловым синим 249—252

— с тимолфталексоном 262

## Ртуть

комплексы с иминодиуксусными кислотами 71

— с НТА 27

— с ЭДТА 42

определение в активированном угле 282 сл.

— в крови 283 сл.

— в органах человека 283 сл.

— в присутствии Cu 278 сл.

— в растениях 283

— в рудах 280 сл.

— в селене 282

— в соединениях урана 281 сл.

## Ртуть

определение в тетраэдрите 280 сл.

— с висмутолом II 118

— с дитизоном 276 сл.

— с диэтилдитиокарбаматом меди 286 сл.

— с диэтилдитиокарбаматом натрия 177 сл., 285 сл.

— с меркаптобензтиазолом 119

— с метилтимоловым синим 249

— с тиогликолевой кислотой 178

— с тиокетоном Михлера 287 сл.

## Руды

анализ на Ag 296

— на Be 176, 411 сл.

— на Bi 322

— на Cr 199, 478

— на Hg 280 сл.

— на Mo 133

— на Ni 478

— на Sb 162 сл., 329

— на Se 444, 445

— на Te 459

— на Th 349

— на U 124, 377, 396

— на Zr 212

марганцовые, анализ на Sn 338 сл.

титановые, анализ на Al 225

## Свинец

анализ на Bi 229

— на Se 444, 461 сл.

— на Te 461

комплексы с ДЦТА 59

— с иминодиуксусными кислотами 71

— с НТА 19, 23, 27, 35, 36

— с ЭДТА 42, 55

окислы, определение 160

определение в бронзе 334

— в железе 335 сл.

— в латуни 334

— в сплавах висмута 335

— меди 335

— в стали 335 сл.

— колориметрическое косвенное 200

— с диэтилдитиокарбаматом натрия 332 сл.

осаждение 2-меркаптобензimid-азолом 120

сплавы, анализ на Bi 97 сл., 319

— на Ca 107

## Селен

анализ на Hg 282

— на Te 458

**Селен**

- определение в биологических объектах 446, 447, 449
- в меди 442 сл.
- в мышьяке 444, 446
- в почвах 445 сл.
- в растениях 446, 449
- в рудах 444, 445
- в свинце 444, 461
- в серной кислоте 451
- в стали 442
- в стекле 445
- с висмутолом II 451
- с 3,3'-диаминобензидином 438 сл.
- с 1,8-диаминонафталином 449
- с 2,3-диаминонафталином 448 сл.
- с о-фенилендиамином 450 сл.

**Серебро**

- комплексы с НТА 19
- с ЭДТА 42
- определение в висмуте 114
- в золоте высокой чистоты 293
- в меди высокой чистоты 294
- в палладии 293
- в присутствии меди 291 сл.
- в присутствии ртути 292 сл.
- в рудах 296
- в соединениях урана 281 сл.
- в шлаках 117
- с бромпирогаллоловым красным 296 сл., 298 сл.
- с висмутолом II 116 сл.
- с *n*-диметиламинобензилроданином 295 сл.
- с дитизоном 281 сл., 290 сл.
- с диэтилдитиокарбаматом меди 295
- с меркаптобензтиазолом 118
- с пирогаллоловым красным 296 сл.
- с сильвоном весовое 113 сл.
- отделение от Os, Ir, Ru и Rh 117 сл.
- титрование 174
- экстракция комплекса с 1,10-фенантролином и бромпирогаллоловым красным 299—301

Серная кислота, анализ на Se 451

Сероводород, отделение Co от Ni 103 сл.

Силикаты, анализ  
на Nb 218 сл.  
на Si 466  
на Zr 243

Сильвон, осадитель 113—115

**Сильвон**

для Ag 114

для Pd 115

Солохромовый фиолетовый R, колориметрический реагент на Mo 431

**Сплавы, анализ**

- на Bi 319 сл.
- на Co 190
- на Hf 214
- на Mo 133
- на Nb 217 сл.
- на U 396
- на Zr 212, 213

**Сталь, анализ**

- на Be 401 сл., 419
- на Bi 322, 324 сл.
- на Co 481, 483
- на Cr 154 сл., 197 сл.
- на Cu 307 сл., 311, 312
- на Mg 253
- на Mn 159, 489
- на Nb 127, 353 сл.
- на Pb 335 сл.
- на Se 442
- на Sn 337 сл.
- на Ti 367 сл.
- на Zr 342 сл., 344

**Стекло, анализ**

- на Mn 489
- на Se 445

**Стронций, комплексы**

- с иминодиуксусными кислотами 67, 70
- с НТА 19
- с хлораниловой кислотой 492
- с ЭДТА 42

Сульфат бария, осаждение 111 сл.

**Сульфат-ион**

- определение гравиметрическое 108
- осадитель в весовом анализе 107—109

Сульфосилициловая кислота, определение Be, 403 сл.

**Сурьма**

- комплексы с ЭДТА 48
- определение в рудах 162 сл., 329
- в цинке 328 сл.
- с бромпирогаллоловым красным 330 сл.
- с диэтилдитиокарбаматом натрия 328
- с пирокатехиновым фиолетовым 329
- с пирролидиндитиокарбаматом натрия 328 сл.
- сплавы, анализ на Bi 319, 321

**Таллий**

- комплексы с НТА 34
- с ЭДТА 467
- определение амперометрическим титрованием 174
- гравиметрическое 105
- радиометрическим титрованием 175
- с висмутолом II 118
- с ксиленоловым оранжевым 229

Таннин, осадитель в весовом анализе 139—140

**Тантал**

- определение с ПАР 354 сл.
- с пирокатехином и ЭДТА 203 сл., 362
- с фенилфлуороном 361
- сплавы, анализ на Nb 354

ТАР, колориметрический реагент на Nb 361 сл.

**Теллур**

- анализ на Al 470
- на Bi 326 сл.
- определение в меди 462
- в рудах 459
- в свинце 461
- в селене 458
- с висмутолом II 453 сл.
- с диэтилдитиокарбаматом натрия 460 сл.
- турбидиметрическое 462

**Теллурид**

- кадмия, анализ 460
- ртути, анализ 460

Тетрафенилборат натрия, осадитель в весовом анализе 140—145

Тетраздрит, анализ на Hg 280 сл.

Тиазола производные, колориметрические реагенты на Y 385 сл.

Тимол, реагент на аммиак 509

Тимолфталексон, комплексы с щелочноземельными металлами 261

Тиоацетамид, осадитель в весовом анализе 104

**Тирон**

- определение Fe 369
- на Mo 369
- на Ti 369 сл.
- на U 369
- на V 369
- маскирующий агент при определении фосфат-иона 100 сл.

**Титан**

- анализ на Al 248
- на Be 420 сл.
- на Zr 343

**Титан**

- определение в боксите 90
- в присутствии урана(IV) 93
- в сплавах с Al 91
- в стали 367 сл.
- в титановых белилах 126
- в ферротитане 90, 125
- с ДЦТА 203
- с ксиленоловым оранжевым 219 сл.
- с купфером 125
- с перекисью водорода 364 сл.
- с тироном 369 сл.
- с хромотроповой кислотой 370 сл.
- осаждение аммиаком 89 сл.
- отделение от Be и U 92
- сплавы, анализ на Pd 504
- на Zr 241, 343
- Титановые белила, анализ на Ti 126
- Титановый желтый, колориметрический реагент на Mg 497 сл.

**Торий**

- комплексы с ЭДТА 42, 43, 75, 76
- окись, анализ на Al 470
- определение в воде 349
- в воздухе 349
- в присутствии редкоземельных элементов 138
- в рудах 349
- с калмагитом 349
- с ксиленоловым оранжевым 215 сл.
- с морином 348 сл.
- с эриохромом черным Т 348

Трен 28—30

ТТГА, история исследования 12

Ураamil-N,N-диуксусная кислота 36

**Уран**

- анализ на Al 224 сл., 469
- на Cu 257
- на Mn 489
- на Nb 246
- комплексы с дибензонилметаном 375
- с НТА 23
- с ЭДТА 373 сл.
- определение в алюминии 396
- в присутствии фосфатов 135
- Mo, W и V 135
- Th и редкоземельных элементов 134
- в рудах 124, 377, 396
- в сплавах 396
- в фториде кальция 395
- с арсенозо I 387 сл.

**Уран**

- определение с арсеназо II 391 сл.
- с арсеназо III 392 сл.
- с ацетилацетоном 378 сл.
- с дибензоилметаном 374 сл.
- с ксиленоловым оранжевым 234
- с купферомом 123 сл.
- с оксихинолином 131, 134 сл., 137
- с ПАН 380 сл.
- с ПАР 384 сл.
- с производными тиазола 385 сл.
- с хромотроповой кислотой 387
- титриметрическими методами 167—170, 172
- осаждение аммиаком 91
- отделение от Ti и Be 93
- соединения, анализ на Ag 281 сл.
- — на Hg 281 сл.
- сплавы, анализ на Nb 246
- — на Pd 503

**о-Фенаantroлин, колориметрический реагент**

- на Fe(II) 473
- на Co 484

**о-Фенилендиамин, колориметрический реагент на Se 450 сл.****Фенилфлуорон, колориметрический реагент**

- на Ge 463 сл.
- на Ta 361

**Ферровольфрам, анализ на Bi 322****Ферромарганец, анализ на Mn 159****Ферромолибден, анализ 134****Ферротитан, анализ на Ti 90, 125****Ферроцерий, анализ на Ce 156****Флюорит, определение в присутствии галенита 171 сл.****Формальдоксим, колориметрический реагент на Mn 486 сл.****Фосфат-ион, определение в присутствии различных катионов 99 сл.****Фосфатные минералы, анализ на  $P_2O_5$  102**

- руды, анализ на F 272 сл.

**Фталейн-комплексон, комплексы с щелочноземельными металлами 260****Фтор, определение 253 сл.**

- в воде 235, 272

- в отходящих газах производства удобрений 215

- в фосфатных рудах 272

- с комплексом АЛК—Ce 263 сл.

- АЛК—La 270 сл.

- XO—Sc 235

**Хинализарин, колориметрический реагент**

- на Bi 511
- на Be 404
- на Zr 344

**Хлораниловая кислота, колориметрический реагент**

- на Ca 491 сл.
- на Sr 492
- на Zr 492

**Хром**

- комплексы с НТА 28

- с ЭДТА 43, 477

- определение в бронзе 197

- в рудах 199, 478

- в сплавах алюминия 199

- — меди 197

- в стали 154 сл., 197 сл.

- в хромовых кирпичах 199

- в шлаках 199

- с ДЦТА 195 сл.

- с ксиленоловым оранжевым 227

- с ЭДТА 193 сл.

- сплавы, анализ на Y 251

**Хромазурол S, колориметрический реагент на Be 413 сл.****Хроматы, определение иодометрическое 153—155****Хромотроповая кислота, колориметрический реагент на Ti 370 сл.**

- — на U 387

- комплексы с Ti 371

**Цемент, анализ на Mn 158****Церий**

- комплексы с НТА 26

- с ЭДТА 42

- определение в сплавах 156

**Цинк**

- анализ на Bi 323

- на Cu 311

- на Ga 258

- на Sb 328 сл.

- комплексы с БАЭТА 62

- с ДЦТА 59

- с иминодиуксусными кислота-ми 67, 71

- с НТА 19, 27, 35, 36

- с треном 29

- с ЭДТА 42, 55, 83

- определение в бронзе 230

- с дитизоном 490

- с ксиленоловым оранжевым 229 сл.



**Цинк**

окись, анализ на Ga 258  
отделение от Mn и Ni 104

**Цирконий**

анализ на Fe 186  
определение в ниобии 343  
— в рудах 212 сл.  
— в сплавах 212, 213  
— — Ni—Cr 343  
— — титана 241, 343  
— в стали 342 сл., 344  
— в титане 343  
— с ксилоловым оранжевым  
210—213  
— с морином 344 сл.  
— с пирокатахиновым фиолето-  
вым 340 сл.  
— с хинализарином 344  
сплавы, анализ на Nb 354, 358

**Чугун**, анализ на Bi 228, 324 сл.

**Шеелит**, анализ на W 137

**Шлаки**, анализ

на Ag 117  
на Cr 199  
на Mn 158

**ЭДТА**

анализ на Fe 475 сл.  
история исследования 9 сл.  
колориметрический реагент на  
Bi 204  
— — на Co 188—191  
— — на Cr 193 сл.  
— — на Cu 201  
— — на Fe 184—187

**ЭДТА**

колориметрический реагент  
на Ir 205

— — на Mn 200 сл  
— — на Mo 431  
— — на Ni 202  
— — на Pd 205  
комплексы 43—44  
— с Al 468, 470  
— с Be 399  
— с Co 479  
— с Cr 192 сл., 477  
— с Fe 471  
— с Ge 463  
— с Mg 497  
— с Mn 200  
— с Nb 245  
— с Ni 478  
— с Pd 501 сл.  
— с V 432

маскирующий агент при опреде-  
лении В 511 сл.

методы исследования комплексов  
44—58

механизм маскирующего дейст-  
вия 81 сл.

одновременное определение Pr,  
Nd и Sm в смеси с церновой  
подгруппой лантанидов 206

осадитель для Mg 145

получение 40, 41

свойства 39—42

**Эриохром черный**

А, колориметрический реагент на  
Co 484

Т, реагент на Th 348

**Эриохромцианин R**, колориметриче-  
ский реагент на Be 417 сл.

# Содержание

Предисловие . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	7

## ЧАСТЬ I ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Глава 1. Исследование ЭДТА как аналитического реагента . . . . .	9
Глава 2. Природа равновесий комплексов и методы исследования . .	15
Химические и физические свойства комплексов и их комплексов	17
А. Реагенты с карбоксиметильными группами, присоединенными к единственному атому азота . . . . .	18
Б. Реагенты с карбоксиметильными группами, присоединенными к нескольким атомам азота . . . . .	39
Общие принципы образования хелатных комплексов . . . . .	64
Кинетика реакций комплексообразующих агентов . . . . .	73

## ЧАСТЬ II. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Введение . . . . .	79
Глава 3. Гравиметрический анализ . . . . .	81
Осаждение неорганическими реагентами . . . . .	84
Аммиак как осадитель . . . . .	84
Осаждение магnezиальной смесью . . . . .	99
Осаждение сероводородом . . . . .	103
Разделение никеля и кобальта . . . . .	103
Осаждение тиацетамидом . . . . .	104
Осаждение иодидом . . . . .	105
Осаждение оксалатом . . . . .	105
Осаждение сульфатом . . . . .	107
Осаждение хроматом . . . . .	109
Осаждение гексамминкобальтихлоридом . . . . .	110
Осаждение из гомогенного раствора . . . . .	110
Осаждение сульфата бария . . . . .	111
Осаждение гидроокиси железа(III) . . . . .	112
Осаждение органическими реактивами . . . . .	113
Сильвон . . . . .	113
Висмутол II . . . . .	115
Меркаптобензтиазол . . . . .	118
2-Меркаптобензимидазол . . . . .	120
2-о-Оксифенилбензоксазол . . . . .	120
Купферон . . . . .	122
Диметилглиоксим . . . . .	127
Оксин . . . . .	128
Таннин . . . . .	139
Тетрафенилборат натрия . . . . .	140

Глава 4. Объемный анализ . . . . .	149
А. Алкалиметрия . . . . .	149
1. Алкалиметрическое определение катионов . . . . .	149
2. Определение борной кислоты . . . . .	151
Б. Окислительно-восстановительные методы . . . . .	151
1. Иодометрическое определение хроматов . . . . .	153
2. Иодометрическое определение церия . . . . .	155
3. Иодометрическое определение двухвалентного железа . . . . .	156
4. Иодометрическое определение трехвалентного марганца . . . . .	156
5. Иодометрическое определение высших окислов свинца . . . . .	160
6. Иодометрическое определение высших окислов марганца . . . . .	161
7. Иодометрическое определение сурьмы в рудах . . . . .	162
8. Титриметрические методы определения бериллия . . . . .	164
9. Титриметрические методы определения урана . . . . .	167
10. Титрование перманганатом калия . . . . .	170
11. Амперометрическое определение четырехвалентного урана с ванадатом аммония . . . . .	172
12. Редуктометрическое определение сульфата железа (II) . . . . .	172
В. Титрование с применением реакций осаждения . . . . .	173
1. Определение серебра и таллия . . . . .	174
2. Определение марганца и цинка . . . . .	174
3. Радиометрическое титрование таллия (I) . . . . .	175
4. Радиометрическое определение бериллия . . . . .	175
5. Определение радия по эманации . . . . .	176
6. Определение ртути . . . . .	177
Выводы . . . . .	178
Глава 5. Колориметрия . . . . .	181
Введение . . . . .	181
А. ЭДТА и другие соединения как колориметрические реагенты . . . . .	182
а) Колориметрическое определение железа . . . . .	183
1. Определение железа с нитрилотриуксусной кислотой (НТА) . . . . .	183
2. Определение железа с ЭДТА . . . . .	183
3. Определение железа в виде его пероксо-комплекса с ЭДТА . . . . .	184
4. Определение железа с 1,2-диаминоциклогексантауксусной кислотой (ДЦТА) . . . . .	187
5. Определение железа в виде пероксо-комплекса $\text{Fe—ДЦТА—H}_2\text{O}_2$ . . . . .	187
6. Другие методы определения железа . . . . .	187
б) Колориметрическое определение кобальта . . . . .	188
1. Определение кобальта (II) с НТА . . . . .	188
2. Определение кобальта (III) с ЭДТА . . . . .	188
3. Определение кобальта в форме $(\text{CoY})_7\text{Cr}_2\text{O}_7$ . . . . .	191
4. Определение кобальта с ДЦТА . . . . .	191
5. Определение кобальта с ДЭГТА и НТА . . . . .	192
в) Колориметрическое определение хрома . . . . .	192
1. Определение хрома с ЭДТА . . . . .	193
2. Определение хрома с ДЦТА . . . . .	195
3. Определение хрома с другими реагентами . . . . .	196
г) Колориметрическое определение марганца . . . . .	200

1. Определение марганца в форме комплекса $Mn-ЭДТА$	200
2. Определение марганца в форме комплекса $Mn(III)-ДЦТА$	201
д) Колориметрическое определение меди	201
1. Определение меди с НТА	201
2. Определение меди с ЭДТА	201
3. Определение меди с ДЦТА	202
4. Другие методы определения меди	202
е) Колориметрическое определение никеля	202
ж) Колориметрическое определение титана	202
з) Колориметрическое определение тантала и ниобия	203
и) Спектрофотометрическое определение висмута	204
к) Спектрофотометрическое определение палладия и иридия	205
л) Спектрофотометрическое определение редкоземельных элементов	206
<b>Б. Металлохромные индикаторы как колориметрические реагенты</b>	<b>208</b>
1. Колориметрия с ксиленоловым оранжевым	209
а) Цирконий	210
б) Гафний	213
в) Торий	215
г) Ниобий	216
д) Титан	219
е) Ванадий	220
ж) Галлий	222
з) Итдий	223
и) Алюминий	223
к) Железо и хром	226
л) Висмут	227
м) Таллий	229
н) Цинк	229
о) Свинец	230
п) Другие двухвалентные металлы	231
р) Скандий, иттрий и другие редкоземельные металлы	231
с) Уран	234
т) Плутоний	234
у) Фториды	235
2. Колориметрия с метилтимоловым синим	240
а) Цирконий	241
б) Гафний	243
в) Торий	244
г) Ниобий	244
д) Титан	246
е) Галлий	246
ж) Алюминий	247
з) Железо	248
и) Ртуть	249
к) Редкоземельные элементы	249
л) Магний	252
м) Фториды	253
3. Колориметрия с глицинкрезоловым красным	255
а) Медь	256
б) Галлий	257
в) Железо	258

4. Колориметрия с пролинтинмолловым синим . . . . .	258
5. Колориметрия с фталенин-комплексом . . . . .	259
6. Колориметрия с тинмолфталексоном . . . . .	261
7. Колориметрия с ализарин-комплексом . . . . .	262
Глава 6. ЭДТА как маскирующий реагент в колориметрии . . . . .	275
Введение . . . . .	275
1. Ртуть . . . . .	276
а) Определение ртути с дитизоном . . . . .	276
б) Определение ртути с диэтилдитиокарбаматом натрия (NaДДК) . . . . .	284
в) Определение ртути с диэтилдитиокарбаматом меди (CuДДК) . . . . .	286
г) Определение ртути с тиокетоном Михлера (ТКМ) . . . . .	287
2. Серебро . . . . .	290
а) Определение серебра с дитизоном . . . . .	290
б) Определение серебра с диэтилдитиокарбаматом меди (CuДДК) . . . . .	295
в) Определение серебра с <i>n</i> -диметиламинобензилденроданином . . . . .	295
г) Определение серебра с пирогалловым красным и бромпирогалловым красным . . . . .	296
д) Определение серебра с бромпирогалловым красным и 1,10-фенантролином . . . . .	298
е) Экстракция серебра в виде тройного голубого комплекса с 1,10-фенантролином и бромпирогалловым красным . . . . .	299
3. Медь . . . . .	302
а) Определение меди с диэтилдитиокарбаматом натрия (NaДДК) . . . . .	303
б) Определение меди с диэтилдитиокарбаматом свинца . . . . .	309
в) Определение меди с <i>бис</i> -(оксизтил)дитиокарбаматом . . . . .	310
г) Определение меди с тетраметилендитиокарбаматом натрия . . . . .	311
д) Определение меди с диэтилдитиокарбаматом диэтиламина . . . . .	311
е) Определение меди с пиперазин-1,4- <i>бис</i> -(дитиокарбаматом) . . . . .	312
ж) Определение меди с дитизоном . . . . .	313
з) Определение меди с <i>о</i> -фенантролином и розовым бенгальским . . . . .	313
и) Определение меди по Уэсту . . . . .	315
4. Висмут . . . . .	317
а) Определение висмута с NaДДК . . . . .	317
б) Определение висмута с пирролидин-1-дитиокарбонатом натрия . . . . .	323
в) Определение висмута с глицилдитиокарбаматом аммония . . . . .	325
г) Определение висмута с дитизоном . . . . .	326
5. Сурьма . . . . .	328
а) Определение сурьмы с диэтилдитиокарбаматом натрия . . . . .	328
б) Определение сурьмы с пирролидин-1-дитиокарбонатом натрия . . . . .	328
в) Определение сурьмы с пирокатехниновым фиолетовым . . . . .	329
г) Определение сурьмы с бромпирогалловым красным . . . . .	330
6. Свинец . . . . .	332

7. Олово . . . . .	336
а) Определение олова с «окисленным гематоксилином» .	337
б) Определение олова в оловоорганических соединениях .	339
8. Цирконий . . . . .	339
а) Определение циркония с пирокатехиновым фиолетовым	340
б) Определение циркония с хинализарином . . . . .	344
в) Определение циркония с морином . . . . .	344
г) Определение циркония с ализариновым красным S .	346
9. Торий . . . . .	347
а) Определение тория с эриохромом черным Т (эрио Т) . . .	348
б) Определение тория с морином . . . . .	348
в) Определение тория с калмагитом . . . . .	349
10. Ниобий и тантал . . . . .	350
а) Определение ниобия с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР)	350
б) Определение тантала с ПАР . . . . .	354
в) Определение ниобия с люмогаллином . . . . .	355
г) Определение ниобия с сульфохлорфенолом С . . . . .	356
д) Определение ниобия с бромпирогаллоловым красным . . .	358
е) Определение тантала с фенилфлуороном . . . . .	361
ж) Определение ниобия с ТАР . . . . .	361
з) Определение ниобия и тантала с ЭДТА и пирокатехином	362
11. Титан . . . . .	363
а) Определение титана с перекисью водорода . . . . .	364
б) Определение титана с купфером . . . . .	368
в) Определение титана с тироном . . . . .	369
г) Определение титана с хромотроповой кислотой . . . . .	370
д) Определение титана с азокрасителями . . . . .	372
12. Уран . . . . .	373
а) Определение урана с дибензонилметаном . . . . .	374
б) Определение урана с ацетилацетоном . . . . .	378
в) Определение урана с другими β-дикетонами . . . . .	379
г) Определение урана с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН)	380
д) Определение урана с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР)	384
е) Определение урана с производными тиазола . . . . .	385
ж) Определение урана с хромотроповой кислотой . . . . .	387
з) Определение урана с арсеназо I . . . . .	387
и) Определение урана с арсеназо II . . . . .	391
к) Определение урана с арсеназо III . . . . .	392
л) Другие колориметрические методы определения урана .	394
13. Бериллий . . . . .	399
а) Определение бериллия с ацетилацетоном . . . . .	400
б) Определение бериллия с другими дикетонами . . . . .	403
в) Определение бериллия с сульфосалициловой кислотой . . .	403
г) Определение бериллия с хинализарином . . . . .	404
д) Определение бериллия с другими производными антрахи-	
нона . . . . .	405
е) Определение бериллия с алюминоном . . . . .	406
ж) Определение бериллия с морином . . . . .	409
з) Определение бериллия с хромазуолом S . . . . .	413

и) Определение бериллия с эрioxромцианином R . . . .	417
к) Определение бериллия с 4-( <i>n</i> -нитрофенилазо)орсином . .	419
л) Определение бериллия с прочным сульфоновым черным F	421
м) Определение бериллия с бериллонами . . . . .	423
н) Некоторые другие методы определения бериллия . . .	426
14. Молибден и вольфрам . . . . .	429
15. Ванадий . . . . .	432
а) Определение ванадия с ПАР . . . . .	432
б) Определение ванадия в виде комплекса V(IV) с пиридином и роданидом . . . . .	434
в) Определение ванадия с вариаминовым синим . . . .	434
г) Некоторые другие методы определения ванадия . . . .	436
16. Селен . . . . .	437
а) Определение селена с 3,3'-диаминобензидином (ДАБ) .	438
б) Определение селена с 2,3-диаминаонафталином (ДАН) .	448
в) Определение селена с 1,8-диаминаонафталином . . . .	449
г) Определение селена с о-феилендиаминном . . . . .	450
17. Теллур . . . . .	452
а) Определение теллура с висмутолом II . . . . .	453
б) Определение теллура с NaДДК . . . . .	460
в) Турбидиметрическое определение теллура . . . . .	462
18. Германий . . . . .	463
а) Определение германия с фенилфлуороном . . . . .	463
19. Кремний . . . . .	464
20. Индий и галлий . . . . .	466
21. Таллий . . . . .	467
22. Алюминий . . . . .	468
а) Определение алюминия с 8-оксихинолином (оксином) . .	468
б) Другие реагенты для колориметрического определения алюминия . . . . .	470
23. Железо . . . . .	471
а) Определение железа с купферонам . . . . .	472
б) Определение железа с оксином . . . . .	472
в) Определение железа с о-фенантролином и его производными . . . . .	473
24. Хром . . . . .	477
25. Никель . . . . .	478
26. Кобальт . . . . .	479
а) Определение кобальта с диэтилдитиокарбаматом натрия (НаДДК) . . . . .	479
б) Определение кобальта с ПАР . . . . .	482
в) Определение кобальта с ПАН . . . . .	483
г) Определение кобальта с о-фенантролином . . . . .	484
д) Определение кобальта с эрioxромовым черным А . . . .	484

27. Марганец . . . . .	485
а) Определение марганца с формальдоксимом .	486
б) Определение марганца с 8-оксихинальдином .	488
в) Определение марганца в виде перманганата .	489
28. Цинк . . . . .	490
29. Кальций . . . . .	490
а) Определение кальция с хлораниловой кислотой . . . .	491
б) Определение кальция с нафтилгидроксамовой кислотой .	493
в) Некоторые другие способы определения кальция .	495
30. Магний . . . . .	497
а) Определение магния с титановым желтым . . . . .	497
б) Другие методы определения магния в присутствии кальция	500
31. Палладий . . . . .	501
а) Определение палладия с 2-нитрозо-1-нафтолом . . . . .	502
б) Определение палладия с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом . .	503
в) Определение палладия с 4-(2-пиридилазо)резорцином . . .	504
г) Другие колориметрические методы определения палладия	507
32. Аммиак . . . . .	508
33. Бор . . . . .	510
а) Определение бора с хинализарином . . . . .	511
б) Другие методы определения бора . . . . .	511
Предметный указатель . . . . .	513



## УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ !

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Р. Пршибил

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ  
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ  
И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редактор Комарова Б. М.  
Художник Колякина Г. Д.  
Художественный редактор Блинов Н. Г.  
Технический редактор Манохина Н. И.

Сдано в набор 17/IV 1975 г. Подписано к печати  
9/IX 1975 г. Бумага тип. № 2.  $60 \times 90^{1/16} = 16,75$  бум. л.  
33,50 печ. л. Уч.-изд. л. 34,37. Изд. № 3/7954.  
Цена 3 р. 68 к. Зак. № 241.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 8  
Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии  
и книжной торговли.  
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6