

# КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

*Перевод с английского*

*В. А. НАЗАРЕНКО и Н. С. ПОЛУЭКТОВА*

*под редакцией*

*Проф. А. С. КОМАРОВСКОГО*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА

1949

ЛЕНИНГРАД

В книге подробно рассмотрены методы определения и выделения следов веществ и теоретические основы колориметрических и спектрофотометрических методов. Для важнейших реактивов, применяемых при колориметрическом определении следов металлов, дан разбор основных реакций, а также указания по практическому использованию этих реактивов для анализа силикатных пород, металлов и биологических материалов.

Русский перевод дополнен изложением некоторых ценных колориметрических методов, опубликованных за 1946—1947 гг.

Книга предназначена для работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий.

#### К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, 12, Новая площадь, д. 10, подъезд 11, Госхимиздат.*

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора . . . . .	13
Предисловие автора . . . . .	15

### ОБЩАЯ ЧАСТЬ

#### КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ВЕЩЕСТВ

<b>Глава I. Определение следов веществ . . . . .</b>	<b>17</b>
I. Методы определения следов веществ . . . . .	20
II. Меры предосторожности при определении следов веществ . . . . .	26
<b>Глава II. Методы отделения и выделения следов веществ . . . . .</b>	<b>32</b>
I. Методы, основанные на осаждении, соосаждении, адсорбции и аналогичных процессах . . . . .	32
II. Извлечение при помощи несмешивающихся растворителей . . . . .	42
III. Методы, основанные на выделении газа, дистилляции и летучести веществ . . . . .	45
<b>Глава III. Колориметрия и спектрофотометрия при определении следов веществ . . . . .</b>	<b>48</b>
A. Классификация методов . . . . .	50
B. Чувствительность методов . . . . .	51
I. Колориметрия . . . . .	56
Фотоколориметрия . . . . .	64
II. Спектрофотометрия . . . . .	64
A. Визуальные приборы . . . . .	65
B. Фотоэлектрические спектрофотометрические методы . . . . .	66
B. Светофильтры . . . . .	72
Г. Калибровочные кривые . . . . .	74
III. Источники ошибок в колориметрии . . . . .	76
Отклонения от закона Бера . . . . .	80
IV. Требования к цветным реакциям, применяемым при определении следов веществ . . . . .	81
Органические реактивы . . . . .	82
V. Флуориметрия . . . . .	83
VI. Турбидиметрия и нефелометрия . . . . .	88
<b>Глава IV. Общие колориметрические реактивы . . . . .</b>	<b>91</b>
I. Дитизон . . . . .	91
A. Дитизонаты металлов . . . . .	92
B. Равновесие в системе металл — дитизон . . . . .	98

В. Специфичность реакций с дитизоном . . . . .	100
Г. Колориметрическое определение металлов при помощи дитизона . . . . .	104
Д. Окисление дитизона . . . . .	109
Е. Очистка дитизона. Устойчивость растворов дитизона . .	110
Ж. Источники ошибок в дитизоновых методах . . . . .	113
II. Ди-β-нафтилтиокарбазон . . . . .	115
III. Дифенилкарбазид и дифенилкарбазон . . . . .	116
IV. о-Оксихинолин (оксин) . . . . .	117
V. β-Аминонафталид тиогликолевой кислоты (тионалид) . . . .	120
VI. о-Нитрозофенол . . . . .	121
VII. α-Нитрозо-β-нафтол . . . . .	122
VIII. Ализарин . . . . .	123
IX. Морин . . . . .	125
X. п-Диметиламинобензилденроданин (роданин) . . . . .	126
XI. Тавнин . . . . .	127
XII. Тиомочевна . . . . .	127
XIII. Роданид . . . . .	127
XIV. Галоидоводородные кислоты . . . . .	129
XV. Аммиак . . . . .	130
XVI. Перекись водорода . . . . .	130
XVII. Молибдаты и восстановители . . . . .	131
XVIII. Сероводород . . . . .	131
XIX. Окислители и восстановители . . . . .	132

## СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

Предварительные замечания . . . . .	134
<b>Глава V. Алюминий</b> . . . . .	136
I. Отделение . . . . .	136
II. Методы определения . . . . .	138
А. Алюмниновый метод . . . . .	139
Б. Гематоксилиновый метод . . . . .	143
В. Другие методы . . . . .	145
III. Применение . . . . .	146
А. Сплавы цветных металлов . . . . .	146
Б. Биологические материалы . . . . .	148
<b>Глава VI. Барий</b> . . . . .	150
I. Отделение . . . . .	150
II. Методы определения . . . . .	150
А. Хроматный метод . . . . .	150
Б. Другие методы . . . . .	152



<b>Глава VII. Бериллий</b> . . . . .	153
I. Отделение . . . . .	153
II. Методы определения . . . . .	154
А. Моринный метод (флуоресцентный) . . . . .	154
Б. Хинализариновый метод . . . . .	156
В. Куркуминовый метод . . . . .	157
Г. Другие методы . . . . .	158
III. Применение . . . . .	158
Силикатные породы] . . . . .	158
<b>Глава VIII. Ванадий</b> . . . . .	160
I. Отделение . . . . .	160
II. Методы определения . . . . .	161
А. Фосфоровольфраматный метод . . . . .	161
Б. Пероксидный метод . . . . .	164
В. Другие методы . . . . .	165
III. Применение . . . . .	166
А. Силикатные породы . . . . .	166
Б. Сталь . . . . .	168
В. Биологические материалы . . . . .	169
<b>Глава IX. Висмут</b> . . . . .	170
I. Отделение . . . . .	170
II. Методы определения . . . . .	172
А. Дитизоновый метод . . . . .	172
Б. Иодидный метод . . . . .	174
В. Тиомочевинный метод . . . . .	177
Г. Другие методы . . . . .	178
III. Применение . . . . .	178
А. Металлы . . . . .	178
Б. Биологические материалы . . . . .	182
<b>Глава X. Вольфрам</b> . . . . .	184
I. Отделение . . . . .	184
II. Методы определения . . . . .	185
А. Роданидный метод . . . . .	185
Б. Гидрохиноновый метод . . . . .	190
В. Другие методы . . . . .	192
<b>Глава XI. Галлий</b> . . . . .	193
I. Отделение . . . . .	193
II. Методы определения . . . . .	194
А. Хинализариновый метод . . . . .	194
Б. <i>o</i> -Оксихинолиновый метод (флуоресцентный) . . . . .	198
III. Применение . . . . .	200
Силикатные породы . . . . .	200

<b>Глава XII. Германий</b> . . . . .	203
I. Отделение . . . . .	203
II. Методы определения . . . . .	204
А. Определение по образованию германомолибденовой кислоты . . . . .	204
Б. Определение по образованию молибденовой сини . . . . .	206
<b>Глава XIII. Железо</b> . . . . .	210
I. Отделение . . . . .	210
II. Методы определения . . . . .	211
А. Роданидный метод . . . . .	213
Б. <i>o</i> -Фенантролиновый метод . . . . .	222
В. Определение посредством меркаптоуксусной (тиогликолевой) кислоты . . . . .	224
Г. Другие методы . . . . .	225
III. Применение . . . . .	226
А. Песок для производства стекла . . . . .	226
Б. Вода . . . . .	226
В. Биологические материалы . . . . .	227
<b>Глава XIV. Золото</b> . . . . .	231
I. Отделение . . . . .	231
II. Методы определения . . . . .	233
А. Определение посредством хлорида олова (II) . . . . .	234
Б. Роданиновый метод . . . . .	236
В. Методы, основанные на образовании интенсивно окрашенных продуктов окисления органических соединений при действии трехвалентного золота . . . . .	238
Г. Определение посредством каломели . . . . .	240
Д. Экстракционный роданиновый метод . . . . .	240
<b>Глава XV. Индий</b> . . . . .	244
I. Отделение . . . . .	244
II. Определение посредством <i>o</i> -оксихинолина . . . . .	245
<b>Глава XVI. Иридий</b> . . . . .	246
I. Отделение . . . . .	246
II. Методы определения . . . . .	246
<b>Глава XVII. Кадмий</b> . . . . .	248
I. Отделение . . . . .	248
II. Методы определения . . . . .	249
А. Дитизоновый метод . . . . .	249
Б. Сульфидный метод . . . . .	252
III. Применение дитизонового метода . . . . .	253
А. Силикатные породы . . . . .	253
Б. Металлический цинк . . . . .	256

<b>Глава XVIII. Калий</b> . . . . .	257
Методы определения . . . . .	258
А. Дипикриламиновый метод . . . . .	258
Б. Хлороплатинатный метод . . . . .	260
<b>Глава XIX. Кальций</b> . . . . .	263
I. Отделение . . . . .	263
II. Методы определения . . . . .	264
А. Оксалатный метод . . . . .	264
Б. Фосфатный метод . . . . .	267
В. Другие методы . . . . .	269
<b>Глава XX. Кобальт</b> . . . . .	271
I. Отделение . . . . .	271
II. Методы определения . . . . .	272
А. Определение посредством нитрозо-R-соли . . . . .	272
Б. Роданидный метод . . . . .	274
В. Другие методы . . . . .	278
III. Применение . . . . .	278
А. Силикатные породы . . . . .	278
Б. Почвы . . . . .	281
В. Биологические материалы . . . . .	282
<b>Глава XXI. Литий</b> . . . . .	285
I. Отделение . . . . .	285
II. Методы определения . . . . .	285
А. Феррипериодатный метод . . . . .	285
Б. Стеаратный метод (турбидиметрический) . . . . .	288
<b>Глава XXII. Магний</b> . . . . .	289
I. Отделение . . . . .	289
II. Методы определения . . . . .	289
А. Определение посредством титанового желтого . . . . .	290
Б. Хиналзариновый метод . . . . .	293
В. o-Оксихинолиновый и другие методы . . . . .	293
<b>Глава XXIII. Марганец</b> . . . . .	296
I. Отделение . . . . .	296
II. Методы определения . . . . .	296
А. Перманганатный метод . . . . .	296
Б. Другие методы . . . . .	299
III. Применение перманганатного метода . . . . .	299
А. Силикатные породы . . . . .	299
Б. Железные руды . . . . .	300
В. Сталь . . . . .	301
Г. Вода . . . . .	301
Д. Биологические материалы . . . . .	302

<b>Глава XXIV. Медь</b>	<b>305</b>
I. Отделение	305
II. Методы определения	308
А. Дитизоновый метод	309
Б. Диэтилдитиокарбаминатный метод	312
В. Другие методы	317
III. Применение дитизонового и диэтилдитиокарбаминатного методов	318
А. Силикатные породы	318
Б. Сталь	321
В. Вода	322
Г. Биологические материалы	323
<b>Глава XXV. Молибден</b>	<b>327</b>
I. Отделение	327
II. Методы определения	327
А. Роданидный метод	327
Б. Другие методы	331
III. Применение роданидного метода	332
А. Силикатные породы	332
Б. Вольфрамовые руды	333
В. Сталь	334
Г. Биологические материалы	335
<b>Глава XXVI. Мышьяк</b>	<b>336</b>
I. Отделение	336
II. Методы определения	337
А. Метод образования молибденовой сини	337
Б. Метод Гутцайта	344
В. Другие методы	344
III. Применение	345
А. Металлы и сплавы	345
Б. Почвы	346
В. Силикатные породы	346
Г. Сульфидные минералы	347
Д. Биологические материалы	347
<b>Глава XXVII. Натрий</b>	<b>350</b>
I. Отделение	350
II. Определение цинкуранилацетатным методом	350
<b>Глава XXVIII. Никель</b>	<b>354</b>
I. Отделение	354
II. Методы определения	354
А. Диметилглиоксимный метод	354
Б. Другие методы	358

III. Применение диметилглиоксимного метода . . . . .	358
А. Силикатные породы . . . . .	358
Б. Сталь . . . . .	359
В. Бронзы . . . . .	360
Г. Биологические материалы . . . . .	361
<b>Глава XXIX. Ниобий и тантал . . . . .</b>	<b>362</b>
I. Ниобий . . . . .	362
II. Тантал . . . . .	365
<b>Глава XXX. Олово . . . . .</b>	<b>366</b>
I. Отделение . . . . .	366
II. Методы определения . . . . .	367
А. Дитиоловый метод . . . . .	367
Б. Фосфомолибдатный метод . . . . .	369
В. Другие методы . . . . .	371
<b>Глава XXXI. Осмий . . . . .</b>	<b>372</b>
I. Отделение . . . . .	372
II. Методы определения . . . . .	373
А. Тномочевинный метод . . . . .	373
Б. Другие методы . . . . .	374
<b>Глава XXXII. Палладий . . . . .</b>	<b>376</b>
I. Отделение . . . . .	376
II. Методы определения . . . . .	378
А. Нитрозофениламинный метод . . . . .	378
Б. Другие методы . . . . .	380
III. Применение . . . . .	380
<b>Глава XXXIII. Платина . . . . .</b>	<b>383</b>
I. Отделение . . . . .	383
II. Методы определения . . . . .	384
А. Хлорплатинитный метод . . . . .	384
Б. Иодидный метод . . . . .	387
<b>Глава XXXIV. Редкоземельные элементы . . . . .</b>	<b>389</b>
I. Отделение . . . . .	389
II. Методы определения . . . . .	391
А. Спектрофотометрический метод . . . . .	391
Б. Флуоресцентный метод . . . . .	392
В. Другие методы . . . . .	394
<b>Глава XXXV. Рений . . . . .</b>	<b>396</b>
I. Отделение . . . . .	396
II. Методы определения . . . . .	397
А. Роданидный метод . . . . .	397
Б. Непрямой-каталитический метод . . . . .	400

III. Примененне роданидного метода . . . . .	402
А. Молибденит . . . . .	402
Б. Пирролюзит . . . . .	404
<b>Глава XXXVI. Родий</b> . . . . .	405
I. Отделение . . . . .	405
II. Определение посредством хлорида олова (II) . . . . .	405
<b>Глава XXXVII. Ртуть</b> . . . . .	408
I. Отделение . . . . .	408
II. Методы определения . . . . .	410
А. Дитизоновый метод . . . . .	410
Б. Дифенилкарбазоновый метод . . . . .	411
В. Другие методы . . . . .	412
III. Применение дитизонового метода . . . . .	412
А. Биологические материалы . . . . .	412
Б. Воздух . . . . .	418
<b>Глава XXXVIII. Рутений</b> . . . . .	419
I. Отделение . . . . .	419
II. Методы определения . . . . .	420
А. Методы, основанные на применении тиомочевины и ее производных . . . . .	420
Б. Другие методы . . . . .	423
<b>Глава XXXIX. Свинец</b> . . . . .	424
I. Отделение . . . . .	424
II. Методы определения . . . . .	427
А. Дитизоновый метод . . . . .	427
Б. Тетраметилдиаминодифенилметановый метод . . . . .	438
III. Применение дитизонового метода . . . . .	440
А. Силикатные породы . . . . .	440
Б. Вода . . . . .	444
В. Биологические материалы . . . . .	445
<b>Глава XL. Серебро</b> . . . . .	449
I. Отделение . . . . .	449
II. Методы определения . . . . .	450
А. Диэтиламинобензилиденроданиновый метод . . . . .	450
Б. Дитизоновый метод . . . . .	452
В. Хлоридный метод . . . . .	457
Г. Другие методы . . . . .	459
<b>Глава XLI. Скандий</b> . . . . .	460
<b>Глава XLII. Сурьма</b> . . . . .	462
I. Отделение . . . . .	462
II. Методы определения . . . . .	463
А. Родаминовый метод . . . . .	463
Б. Пиридино-нодидный метод . . . . .	466

В. Иодидный метод . . . . .	467
Г. Сульфидный метод . . . . .	468
Д. Определение посредством образования сурьмянистого водорода . . . . .	469
Е. Фосфоромолибденовольфраматыный метод . . . . .	469
III. Применение . . . . .	470
А. Медь и медные сплавы . . . . .	470
Б. Ртутные руды . . . . .	471
В. Биологические материалы . . . . .	472
<b>Глава XLIII. Таллий . . . . .</b>	<b>475</b>
I. Отделение . . . . .	475
II. Методы определения . . . . .	476
А. Иодный метод . . . . .	476
Б. Тионалидный метод . . . . .	479
В. Другие методы . . . . .	481
<b>Глава XLIV. Титан . . . . .</b>	<b>482</b>
I. Отделение . . . . .	482
II. Методы определения . . . . .	482
А. Пероксидный метод . . . . .	482
Б. Другие методы . . . . .	485
III. Применение . . . . .	487
А. Силикатные породы . . . . .	487
Б. Сталь . . . . .	487
В. Биологические материалы . . . . .	488
<b>Глава XLV. Уран . . . . .</b>	<b>489</b>
I. Отделение . . . . .	489
II. Методы определения . . . . .	490
А. Флуоресцентный метод . . . . .	490
Б. Пероксидный метод . . . . .	493
В. Ферроцианидный метод . . . . .	494
Г. Диэтилдитиокарбаминатный метод . . . . .	494
Д. Другие методы . . . . .	495
<b>Глава XLVI. Хром . . . . .</b>	<b>496</b>
I. Отделение . . . . .	496
II. Методы определения . . . . .	497
А. Хроматный метод . . . . .	497
Б. Дифенилкарбазидный метод . . . . .	498
В. Другие методы . . . . .	503
III. Применение хроматного и дифенилкарбазидного методов . . . . .	503
А. Силикатные породы . . . . .	503
Б. Железные руды . . . . .	506

В. Сталь . . . . .	506
Г. Биологические материалы . . . . .	507
<b>Глава XLVII. Церий . . . . .</b>	<b>508</b>
I. Отделение . . . . .	508
II. Методы определения . . . . .	508
А. Персульфатный метод . . . . .	509
Б. Бруциновый метод . . . . .	511
В. Карбонатно-пероксидный метод . . . . .	512
<b>Глава XLVIII. Цинк . . . . .</b>	<b>512</b>
I. Отделение . . . . .	513
II. Методы определения . . . . .	513
А. Дитизиновый метод . . . . .	520
Б. Другие методы . . . . .	520
III. Применение дитизинового метода . . . . .	520
А. Силикатные породы . . . . .	521
Б. Почвы . . . . .	522
В. Вода . . . . .	522
Г. Биологические материалы . . . . .	522
<b>Глава XLIX. Цирконий . . . . .</b>	<b>525</b>
I. Отделение . . . . .	525
II. Методы определения . . . . .	525
А. Ализариновый метод . . . . .	525
Б. Азоарсонатный метод . . . . .	528
III. Применение . . . . .	531
<b>Приложение . . . . .</b>	<b>533</b>
I. Таблица перечисления величин прозрачности в значения экстинкции . . . . .	533
II. Таблица атомных весов . . . . .	534
<b>Указатель советских работ по колориметрическому определению металлов за 1938—1948 гг. . . . .</b>	<b>535</b>
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>549</b>



## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

В настоящее время из методов микроанализа наибольшим успехом пользуется современная колориметрия, дающая возможность быстро и с большой точностью определять те «ничтожно малые» (с точки зрения макроанализа) количества, определение которых по старым методам либо было неточно, либо совсем не производилось. Аналитики нередко ограничивались констатированием наличия того или иного компонента сложного вещества в виде следов, количеством которых можно пренебречь. Однако качество сложного или простого вещества часто определяется именно присутствием в них этих следов. Особенно же важно определение следов металлов. В нем заинтересованы металлурги, геологи, минералоги, почвоведы и биологи. Оно чрезвычайно важно также для контроля сложных химических процессов в производстве того или иного продукта, в приготовлении химически чистых реактивов и т. п.

Хотя определению следов металлов было посвящено очень много работ как в СССР, так и за рубежом, но до сих пор не было руководства, которое бы давало для каждого металла обзор критически подобранных, лучших из известных методов анализа. Настоящая книга представляет собой удачную попытку заполнить этот пробел.

В общей части, занимающей почти четверть книги, уделено внимание различным методам определения минимальных количеств веществ и указано на преимущество для этой цели колориметрических и спектрофотометрических методов. Автор останавливает внимание читателя на явлениях, с которыми аналитик должен считаться при анализе следов, а именно на адсорбции, соосаждении, а также указывает на роль и значение правильно выбранного коллектора.

После изложения принципов колориметрии и спектрофотометрии автор дает подробный обзор свойств главнейших реактивов, принятых им для колориметрических методов, причем

особенно много места уделяет дитизону — реактиву, пригодному для определения многих металлов.

В специальной части каждому ходу анализа предпослан разбор рекомендуемых методов определения анализируемого металла и способов устранения мешающего анализу действия других металлов. Затем следует описание хода анализа.

Автор довольно широко использовал специальную журнальную литературу по разбираемому им вопросу, однако в ряде случаев предпочтение, оказываемое им тому или другому методу, кажется недостаточно обоснованным. Так, например, разбирая методы определения мышьяка, автор не приводит метода Гутцайта, по настоящее время не утратившего своего значения и принятого в ряде ныне действующих стандартов на реактивы; точно так же в главе о меди автор не приводит пиридиново-роданидный метод, нашедший широкое применение у нас в лабораториях.

Из большого числа колориметрических методов определения следов металлов, разработанных советскими исследователями, автор использует многие, но далеко не все. Сводку методов Сендэла мы дополнили некоторыми новыми, опубликованными уже после выхода в свет американского издания этой книги, и снабдили перевод указателем советских работ по колориметрическому определению металлов, в котором охвачены материалы, опубликованные до сентября-октября 1948 г. Дополнения и примечания, сделанные нами, отмечены звездочками.

*А. Комаровский*

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В колориметрическом определении следов элементов, в особенности металлов, в последние годы сделаны большие успехи, и в этой книге автор делает попытку дать сводку современных методов в этой области анализа.

Книга не ставит перед собой задачи быть энциклопедией методов колориметрического определения небольших количеств металлов.

Ее целью является дать небольшое число методов, которые в настоящее время кажутся наиболее подходящими для работы со следами металлов.

Ни один реактив не является обязательно наилучшим для определения какого-либо элемента во всех видах веществ и при всех условиях, и поэтому для многих металлов приведены, более или менее подробно, два или три метода. Включено также несколько флуоресцентных методов.

Изложение в значительной мере основано на опыте автора, полученном при проверке или при пользовании различными методами.

Всякий, кто знакомится с методами колориметрического определения следов веществ, должен испытывать чувство удовлетворения от большого числа пригодных чувствительных реакций и в то же время чувство, близкое к смущению, из-за несовершенства сведений о применимости этих реакций.

Влияние посторонних элементов на данную цветную реакцию часто недостаточно известно и меры предотвращения помех со стороны посторонних веществ большей частью изучены неполно.

Методы определения следов веществ недостаточно разработаны, а для многих элементов даже не существуют. Пользуясь этой книгой, вероятно, найдет, что наше изложение,

соответствующее этой стадии развития анализа следов веществ, не дает ответа на многие вопросы.

Будем надеяться, что будущие исследователи так же охотно будут посвящать свою энергию прозаичной стороне предмета, как и более увлекательной — поискам новых реактивов.

*Е. Б. Сендэл*

Миннеаполис, Миннесота  
Февраль, 1944 г.

# ОБЩАЯ ЧАСТЬ

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ВЕЩЕСТВ

### ГЛАВА I

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ВЕЩЕСТВ

Составные части анализируемого вещества в зависимости от их относительного содержания можно разделить на макро- и

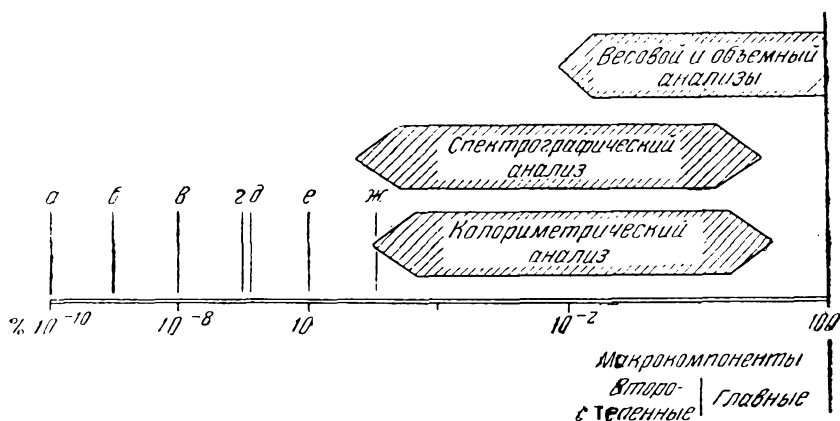


Рис. 1. Подразделение составных частей на основании их концентрации в пробе, границы применимости различных методов анализа и чувствительность некоторых методов определения следов веществ:

а — приблизительное содержание золота в некоторых образцах морской воды, найденное измерением с помощью микроскопа королька золота, выделенного из 2 л воды (Габер); б — процентное содержание железа в воде, которое можно определить колориметрически после концентрации посредством обменного разложения с цеолитами из 5 л воды (Абрагамчик); в — предельная концентрация при открытии свинца нефелометрически в виде хромата (Беттгер); г — предельная концентрация при определении селена в 1 кг почвы перегонкой в виде бромидов с последующим восстановлением до элементарного селена, который определялся колориметрически в коллоидном растворе (Робинзон, Дэдлей, Вильямс и Байерс); д — предельная концентрация при флуоресцентном определении бериллия в водном растворе посредством морина; е — приблизительная предельная концентрация при определении иода в водном растворе по катализу реакции между церием (IV) и арсенитами; ж — предел колориметрического определения палладия в 1 г сульфидного минерала.

микрокомпоненты, как это показано на рис. 1. Макрокомпонентами считают такие составные части, которые образуют более 0,01% пробы, а микрокомпонентами 0,01% или менее. Микрокомпоненты можно также назвать следами веществ.

Первоначально *следами* веществ в химическом смысле называли составные части, находящиеся в таких малых количествах, определение которых было невозможно или считалось ненужным. В настоящее время этот термин имеет несколько иное значение и в общем смысле означает ничтожные количества веществ, которые обычно можно, и часто бывает необходимо, определить с известной степенью точности. Насколько малым должно быть содержание вещества, чтобы его можно было назвать следами, понимается до некоторой степени произвольно<sup>1</sup>, да и нет надобности устанавливать резкую границу для понятия «следы». Иногда удобно считать следами составные части, содержащиеся в количестве нескольких сотых долей процента.

Чтобы сгладить переход от микро- к макрокомпонентам, удобно подразделить последние на главные и второстепенные. Второстепенные макрокомпоненты, для которых можно принять пределы содержания от 0,01 до 1%, имеют некоторое сходство с микрокомпонентами, по крайней мере, у своей нижней границы, и методы, применяемые при определении следов веществ, часто пригодны для их определения.

Для выражения концентрации составной части в анализируемом веществе удобно пользоваться понятием «процентного показателя»  $pP$ , равного  $-\lg P$ , где  $P$  — содержание составной части в процентах<sup>2</sup>. Можно также представить концентрацию в долях веса образца (100% принимается за 1) и получить показатель концентрации  $pC$ , равный  $-\lg C$ , где  $C$  — доля составной части в образце<sup>3</sup>. Макрокомпоненты тогда будут иметь  $pC$  от 0 до 4, а  $pC$  микрокомпонентов будет больше 4. В связи с этим можно заметить, что часто результат определения следов вещества удобно выражать в частях на миллион (\*концентрации, выраженной в частях на миллион, соответствует концентрация, выраженная в граммах на тонну  $г/т$  или в микрограммах на грамм  $г/г$  \*). Нижний предел содержания следов веществ равен нулю, однако в анализе он определяется чувствительностью метода. Во многих случаях чувствительность и специфичность метода определения следов веществ удовлетворяют довольно суровым требованиям. Например, при гидробиологических исследованиях может потребоваться определение всего лишь  $10^{-5}$  мг железа в литре воды ( $1 : 10^{11}$ ), и такое определение выполнимо (см. рис. 1). Платиновые металлы определяют в 2 г силикатной породы при их содержании в  $10^{-6}\%$ <sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Гиллебранд, Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 703, М. 1935.

<sup>2</sup> Кольцгоф, частное сообщение.

<sup>3</sup> Геохимики давно привыкли таким способом выражать распространение элементов.

<sup>4</sup> Lund e, Johnson, Z. anorg. Chem. 172, 167 (1928).

Таблица

Распространение некоторых редких элементов  
(все числа в г/т)

Элемент	Извержен- ные породы *1	Первичные суль- фиды *1	Элемент	Извержен- ные породы *1	Первичные суль- фиды *2
Ag	0,1	10	Nb	20	—
As	5	60	Ni	80	31 400
Au	0,005	0,2	P	800	—
B	3	—	Pb	15	100
Ba	250	—	Pd	0,01	4
Be	6	—	Pt	0,005	2
Bi	0,2	2	Rb	310	—
Cd	0,15	20	Re	0,001	0,02
Ce	46	—	S	520	—
Cl	480	—	Sb	1 (?)	1
Co	23	2100	Sc	5	—
Cr	200	20	Se	0,09	200
Cs	7	—	Sn	40	50
Cu	70	10 900	Sr	150	—
F	300	—	Ta	15 (?)	—
Ga	15	2	Te	0,002 (?)	2
Ge	7	10	Th	11,5	—
Hf	4,5	—	Ti	4 400	—
Hg	0,5	0,02	Tl	0,3	1
J	0,3	—	U	4	—
In	0,1	0,7	V	150	40
La	18	—	W	69	2
Li	65	—	Y	21	—
Mn	1000	800	Zn	80	8 500
Mo	2,5	20	Zr	220	—

\*1 Величины для Cd, Cu, Mo, Ni, Pb и Zn заимствованы из определений Sandell, Goldsch. J. Geol. 51, 181 (1943).

Остальные данные большей частью взяты у: Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atomarten. Skrifter Norske Vidensk. — Akad. i Oslo I. Mat. Natur. Klasse 4, 99 (1907).

\*2 Данные получены из анализа сложного образца, составленного из 35 проб пирротинов, 10 проб пиритов, 8 проб пентландитов и 14 проб инкель-пиритов; см.: Noddack, Z. physik. Chem. A 154, 232 (1931).

Существенной особенностью методов определения следов веществ является то, что они позволяют определять не только малые количества вещества вообще, но и в присутствии преобладающих количеств посторонних веществ, которые могут серьезно влиять на реакции определяемого элемента. Анализ следов веществ совмещает в себе характерные особенности как макро-, так и микрометодов анализа. Так, величина навески образца, а иногда и предварительная обработка его при определении следов веществ сходны с применяемыми при макроанализе. Часто при определении следов веществ исходят из навесок даже больших, чем при микроанализе (больше 1 г). Известны случаи, когда брали навески в несколько сот килограммов. Но в конечной стадии анализа при определении следов веществ часто имеют дело с количествами веществ меньшими, чем при обычном микроанализе, при котором 1 γ обыкновенно представляет предел достигаемой точности. При многих колориметрических методах можно определять 1 γ вещества или даже меньшие количества с точностью в 5—10%, и такую же точность дает спектрохимический анализ.

Обзор распределения следов элементов в природе не входит в задачу этой книги, однако интересно дать таблицу содержания редких элементов в изверженных породах и первичных сульфидах (табл. 1). Для большинства элементов среднее содержание их в земной коре такое же, как в изверженных породах. Многие так называемые редкие элементы так же распространены, как и элементы, считающиеся обычными. Германий имеет такое же распространение, как мышьяк, галлий — как свинец, церий — как цинк, скандий более распространен, чем ртуть или висмут, и т. д. Из изверженных пород редкие элементы тем или иным путем попадают в растения или организмы животных и с течением времени многие из них могут заметно накапливаться в живом веществе. Важная роль следов элементов в жизненных процессах теперь хорошо осознана и определение их имеет как практический, так и научный интерес.

## 1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ВЕЩЕСТВ

При определении следов веществ находили применение все методы, используемые в химическом анализе, в том числе даже весовые методы. Например, менее 0,001% галлия в алюминии определяли весовым путем в навеске в 50 г<sup>5</sup>. Иногда для определения следов веществ пригодны объемные методы (определение серебра, иода и т. д.), особенно если конечная точка титрования определяется потенциометрически. Может найти приме-

---

<sup>5</sup> Scherrer, J. Research 15, 585 (1935).



нение и новая методика амперометрического титрования<sup>6</sup>. Для определения следов тяжелых металлов иногда применяют экстрактивное титрование раствором дитизона в органическом растворителе (стр. 91). Если, однако, необходимо определять очень малые количества веществ, то обычно предпочитают не объемные или весовые, а другие методы анализа, на которых мы вкратце остановимся.

Методы, обычно применяемые при определении следов веществ, можно разделить на такие, которые имеют общее применение, и на такие, которые в настоящее время применимы лишь к более или менее ограниченному числу элементов. В числе последних методов находятся те, которые основаны на измерении радиоактивности и каталитического действия<sup>7</sup> веществ, и некоторые микроскопические методы, при которых измеряют диаметр капельки ртути<sup>8</sup> или королька благородного металла, полученного в результате капелляции<sup>9</sup>.

К методам, имеющим общее применение, относятся фотометрия (колориметрия, спектрофотометрия, нефелометрия и турбидиметрия), оптический и рентгеновский спектральный анализ и полярография<sup>10</sup>. Сюда можно отнести также методы, основанные на флуоресценции, количество которых пока невелико, но можно ожидать, что в будущем число их увеличится (ср. стр. 83).

В настоящее время определение следов веществ производится, главным образом, колориметрическим и спектрографическим путем, хотя и полярографические методы применяются во все увеличивающейся степени. Следует сказать несколько слов о сравнительной ценности, которую для анализа следов имеет колориметрия (включая спектрофотометрию) и эмиссионный спектральный анализ. Спектрографический метод применим для определения любого элемента, хотя и с неодинаковой чувствительностью. Для некоторых элементов нет колориметрических методов определения, для других — эти методы недостаточно чувствительны для определения следов веществ. Большим преимуществом спектрографических методов является то, что при

<sup>6</sup> Кольтгоф, Лингейн, Полярография, гл. XXXIII, М.-Л. 1948.

<sup>7</sup> Концентрацию вещества, каталитически действующего на реакцию, которая сама по себе протекает очень медленно, часто можно определять колориметрически или вообще фотометрически. Пример такого метода см. на стр. 400. Такие каталитические методы необычайно чувствительны. Так, например,  $10^{-6}\gamma$  Fe в 1 мл насыщенного раствора роданида аммония можно обнаружить по появлению розовой окраски под действием солнечного света (Sharma, J. Soc. Chem. Ind. 48, 336 T (1929)). Эта концентрация соответствует количеству железа, равному  $1\gamma$  в 1 м<sup>3</sup> раствора.

<sup>8</sup> Stock, B. 71, 550 (1938).

<sup>9</sup> Определение содержания золота в морской воде. Haber, Z. angew. Chem. 40, 303 (1927).

<sup>10</sup> Кольтгоф, Лингейн, Полярография, М.-Л. 1948.

пользовании ими во многих случаях относительно мало влияют другие составные части пробы. В практике колориметрических определений разделение элементов является скорее правилом, чем исключением, а при спектрохимических определениях справедливо обратное положение.

Если чувствительность спектрального и колориметрического методов анализа характеризовать предельной концентрацией, то различие между этими методами оказывается меньше, чем считают обычно. Абсолютная чувствительность спектрального анализа высока, но в нем имеют дело с малыми навесками анализируемого вещества, а это повышает то наименьшее процентное содержание элемента, которое можно определить. При колориметрических определениях навеска образца может быть раз в 100 больше, чем при спектрографическом определении, а это повышает предельную концентрацию и может уравновесить высокую абсолютную чувствительность спектрографического метода. При ограниченном количестве анализируемого вещества относительная чувствительность, достижимая при спектрографическом методе анализа, может, конечно, превосходить чувствительность колориметрического метода. Положение, однако, часто становится обратным, если для анализа можно взять 1 или 2 г вещества.

Интересно сравнить спектрохимический и колориметрический методы по их чувствительности, как это сделано ниже. Средняя абсолютная чувствительность спектрального метода при различных способах возбуждения такова <sup>11</sup>:

Способ возбуждения	Количество металла на электроде, мг
Дуга постоянного тока . . . . .	10 <sup>-5</sup> —10 <sup>-4</sup>
Прикатодный слой дуги постоянного тока . . . . .	10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-5</sup>
Высоковольтная дуга переменного тока . . . . .	10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-5</sup>
Конденсированная искра постоянного тока . . . . .	10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-4</sup>

Практическая чувствительность некоторых цветных реакций соответствует 10<sup>-4</sup> мг или меньшей величине (например, при дитизоне в качестве реактива на Cu, Pb, Zn, Cd и т. п.). Ср. таблицу 4, стр. 52.

Указывают <sup>11</sup> следующие предельные концентрации при определениях некоторых металлов в 25%-ном едком натре (1 капля раствора, соответствующая 12 мг NaOH, выпаривалась на электродах):

Металл . . . . .	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Sr
Предельная концентрация, г/мл . . . . .	0.5	0.4	0.2	0.1	0.1	0.3	0.8	0.2	0.1

<sup>11</sup> Owens, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 61 (1939).

Этих пределов можно достичь или их превысить, используя 10 мл раствора при колориметрическом определении меди, никеля и свинца и, возможно, некоторых других металлов. Следы кальция и стронция нельзя определить колориметрическими методами. Большим преимуществом спектрографического метода анализа является возможность определять все эти и другие элементы одновременно.

Описан<sup>12</sup> спектрографический метод определения следов металлических загрязнений в органических веществах, при котором 0,4 г анализируемого вещества озоляют мокрым путем и 0,03 мл раствора (что соответствует 30 мг пробы), выпаривают на электроде, а остаток испаряют в высоковольтной дуге переменного тока. Нижний предел составляет 0,0001% для Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr и 0,0005% для Zn. Погрешность определения колеблется от 0 до 50% (последняя величина при определении Zn) при содержании металлов от 0,0005 до 0,005%; средняя величина ошибки равна 12%. Для Cu, Fe, Ni и Pb можно колориметрически получить такие же результаты, а для Zn и лучшие, но, конечно, лишь применяя большие навески и затрачивая значительно больше времени.

При анализе силикатов предельные количества некоторых металлов, определяемых спектрографически (прикатодный слой дуги постоянного тока), относительно велики, как это видно из следующего<sup>13</sup>:

Элемент . . . . .	Li	Be	Co	La	Ni
Наименьшая определяемая концентрация, г/т . . .	0,5	3,6	37	8,5	5

Установлено, что измерение одной спектрограммы дает возможную ошибку в 25%, а среднее при измерении четырех спектрограмм понижает ошибку примерно до 5%. Для сравнения заметим, что в 0,5 г силиката можно определить никель и кобальт колориметрически с чувствительностью в 1 г/т и с ошибкой около 10%, если содержание этих металлов в силикате равно 10 г/т. Флуоресцентным методом можно обнаружить в силикатах даже 2 г/т бериллия. Для определения в силикатах лития и лантана нет чувствительных колориметрических методов.

Посредством специального метода с применением фракционной перегонки некоторые легколетучие металлы, как висмут, германий, индий, кадмий, ртуть, сурьму, таллий и цинк, можно открыть спектрографически в количествах порядка 0,01 г/т при

<sup>12</sup> Hess, Owens, Reinhardt, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 646 (1939).

<sup>13</sup> Stock, Spectrum Analysis with the Carbon Arc Cathode Layer, London 1936.

навеске силиката от 1 до 3 г<sup>14</sup>. До сих пор колориметрически можно было определять в таких низких концентрациях лишь кадмий.

Заметим, что колориметрические определения часто можно производить с простой и дешевой аппаратурой, доступной для большинства аналитических лабораторий, и что для аналитика не требуется специального обучения; чувствительность новейших колориметрических методов часто очень высока и точность их такая же или даже большая, чем при других методах. Учтя все это, придем к заключению, что колориметрия является важным методом анализа при определении следов веществ.

### Пределы применимости методов определения следов веществ

На рис. 1 (стр. 17) указаны пределы применимости весового, объемного, колориметрического и спектрографического методов анализа. Само собой разумеется, что на рисунке представления о границах пригодности указанных методов обобщены, так как, очевидно, здесь нельзя провести строгой и определенной границы. Применение весовых и объемных методов анализа при определении следов веществ, в большинстве случаев ограничено составными частями, содержащимися в количестве от 0,01 до 100%; для определения веществ, содержащихся в пределах от 0,01 до 0,1% и иногда даже до 1% — эти методы имеют ограниченное применение. По существу нет ничего невозможного в применении весовых или объемных методов для определения следов веществ; можно воспользоваться микрометодами, если определяемое вещество сначала отделить от макрокомпонентов, но это создает столько неудобств, что такие методы применяют редко<sup>15</sup>.

Практическая область применения колориметрических методов может считаться от верхней границы около 1% (визуальная колориметрия) или 10% (спектрофотометрия) приблизительно до 10<sup>-5</sup>%, (т. е. 0,1 г/т). Конечно, нижний предел зависит от чувствительности реакций и может быть намного выше 10<sup>-5</sup>%, однако для многих металлов и металлоидов имеются колориметрические методы, позволяющие определять содержание в 10<sup>-5</sup> — 10<sup>-4</sup>% (т. е. 0,1—1 г/т).

В твердом образце лишь в редких случаях удастся колориметрически определять следы вещества, содержащиеся в количестве меньше 10<sup>-5</sup>%. Практический предел при колориметрическом определении палладия в сульфидах лишь немного ниже 10<sup>-5</sup>%,

<sup>14</sup> Preuss, Z. angew. Mineral. 3, 8 (1940).

<sup>15</sup> Важным исключением из этого обобщения является определение золота и платиновых металлов посредством пробирного анализа, при котором вес королька металла определяют с чувствительностью до 0,01 мг.

кадмия в силикатных породах  $5 \cdot 10^{-6}\%$ . Однако селен можно определить в почве в концентрации  $10^{-7}\%$ . Естественно, что методы отделения и характер анализируемого вещества во многих случаях оказываются решающими факторами, определяющими чувствительность метода; в присутствии больших количеств мешающих веществ нижний предел колориметрического метода может повыситься в 10 или в 100 раз. В простейшем возможном случае — случае разбавленного водного раствора (например, природная вода) чувствительность колориметрического метода достигает  $10^{-8}$  или даже  $10^{-10}\%$  ( $0,1$ — $0,001$  мг/г), если определяемый микрокомпонент предварительно выделить. В подобных случаях чувствительность метода можно часто значительно увеличить, анализируя достаточно большие навески, если только имеется хороший метод для выделения определяемого микрокомпонента.

Область применения спектрографического метода в том виде, как его обычно выполняют, почти совпадает с областью применения колориметрических методов: верхний предел составляет 1% или немного больше, нижний — около  $10^{-5}\%$ . Для многих элементов не удается достигнуть чувствительности в  $10^{-5}\%$  (а для некоторых даже  $10^{-3}\%$ ), так что указанный предел достигается лишь при благоприятных условиях как в отношении природы анализируемого вещества, так и определяемого элемента.

Определение микрокомпонентов вещества, составляющих не более 0,1 г/г, как правило, затруднительно или же совсем не выполнимо при помощи обычных методов определения следов веществ, и в таких случаях приходится прибегать к специальным методам. К счастью, предел большинства практических требований к методам определения следов лежит часто значительно выше  $10^{-5}\%$ . Так, при анализе сплавов микрокомпоненты лишь редко определяют в количествах, меньших  $10^{-3}$ — $10^{-4}\%$ .

Для определения следов веществ в количествах, меньших  $10^{-5}\%$ , требуется, во-первых, выделить определяемое вещество, т. е. сконцентрировать его в небольшом объеме жидкости или твердого вещества при полном или частичном отделении от других составных частей пробы и, во-вторых, определить элемент в обогащенной им фазе методом, имеющим высокую абсолютную чувствительность. Особенно пригодны для этой цели спектрографические методы, так как они часто позволяют открывать  $10^{-6}$  —  $10^{-5}$  мг элемента или же около  $1/100$  того количества, которое можно обнаружить наиболее чувствительными колориметрическими методами в обычном их выполнении; кроме того, они более специфичны, чем последние. Спектрографическое открытие и определение элементов после их химического обогащения применялось неоднократно, но, главным образом,

лишь тогда, когда прямое открытие и определение элементов имеет невысокую чувствительность. Так, было открыто  $5 \cdot 10^{-5}\%$  теллура в висмуте после выделения теллура из 10 г образца<sup>16</sup>. Прямое определение дает чувствительность около 0,001% теллура. Германий концентрировали перегонкой в виде тетрагидрида с последующим осаждением в виде сульфида<sup>17</sup>; этим путем можно было обнаружить 2 γ германия в 10 г пробы ( $2 \cdot 10^{-5}\%$ ). Иногда малые количества различных металлов выделяли электролитически на тонкой проволоке и затем открывали выделенный металл спектрографически<sup>18</sup>. Этим путем можно было обнаружить 0,1 γ меди в 1,5 г цинка. Малые количества золота<sup>19</sup> и других металлов<sup>20</sup> также определяли после электролитического выделения. Выше уже отмечена возможность предварительной отгонки некоторых элементов из больших навесок вещества как средство повышения чувствительности их спектрографического определения (стр. 23).

Методы, основанные на флуоресценции или на каталитическом действии определяемого элемента также могли быть применены в некоторых случаях после обогащения, так как они часто имеют высокую абсолютную чувствительность. Такие методы, однако, менее ценны, чем спектрографические, так как при них иногда больше мешают посторонние элементы. При наличии хорошего метода отделения, позволяющего работать с большими навесками пробы, для конечного определения выделенного элемента можно применить колориметрические методы. Иллюстрацией к этому является упомянутое определение селена в почвах, при котором перегонкой можно легко выделить селен из очень больших навесок образца.

## II. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЛЕДОВ ВЕЩЕСТВ

Введение посторонних веществ во время подготовки пробы и в течение анализа при определении следов вещества может иметь более серьезные последствия, чем при обычных анализах, и поэтому следует обратить особое внимание на этот источник ошибки.

Следует проявлять большую осторожность, чтобы не загрязнить пробу случайным внесением металлов из обычных лабораторных предметов: железа из штативов, никеля — из тигельных щипцов, меди и цинка из горелок, цинка из резины и т. д. При-

<sup>16</sup> Töpelman, Z. anal. Chem. 82, 284 (1930).

<sup>17</sup> Geilmann, Brüniger, Z. anorg. Chem. 196, 312 (1931).

<sup>18</sup> Bayle, Amy, Bull. Soc. chim. (4), 43, 674 (1927).

<sup>19</sup> Urbain, Bull. Soc. chim. (4), 47, 1123 (1930).

<sup>20</sup> Schleicher, Clermont, Z. Elektrochem. 39, 2 (1933); Schleicher, Laurs, Z. anal. Chem. 108, 241 (1937); Schleicher, *ibid*, 105, 393 (1936).

меня просеивание, пользуются шелковыми ситами, а не металлическими. Следует принимать во внимание возможное загрязнение пробы легирующими элементами стали, если для измельчения твердого образца (например, силикатов) пользуются ступкой Абиха из закаленной стали.

Малые количества некоторых тяжелых металлов могут попасть в пробу из стеклянных и платиновых изделий, применяемых в анализе. Так, стекло пайрекс может отдавать следы мышьяка, цинка и свинца, а может быть, и других тяжелых металлов. Платиновые изделия обычно содержат железо и могут, несомненно, отдавать некоторое количество его, если кислые растворы находятся в соприкосновении с ним. Глазурь фарфора может содержать такие тяжелые металлы, как свинец. Изделия из плавленного кварца, часто имеют большую ценность при определении следов веществ, так как они, в общем, не содержат тяжелых металлов и не подвергаются действию большинства кислых растворов.

Фильтровальная бумага всегда содержит небольшие количества металлов. В беззольной фильтровальной бумаге были найдены следующие элементы <sup>21</sup>: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Ge, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Ti, V, Zn, Zr и редкие земли (особенно иттрий). Некоторые из них содержатся в малых количествах, другие — в довольно больших. Например, в золе «беззольных» фильтров было найдено 1% PbO, 0,3% ZnO и 0,3% SnO<sub>2</sub>; всегда присутствуют большие количества кальция, магния и т. п.

Некоторые летучие вещества (например, ртуть), иногда находящиеся в воздухе лаборатории, могут поглощаться жидкостями и твердыми телами (поверхностью сосудов, фильтровальной бумагой и т. п.). Конечно, следует принимать меры и против попадания пыли в различных стадиях анализа.

В то же время возможна потеря следов определяемого элемента вследствие взаимодействия его с веществом сосудов. Например, если органические вещества, содержащие мало золы, озолять в кварцевой или фарфоровой чашке, то заметная часть микрокомпонента может фиксироваться поверхностью чашки, вероятно, вследствие образования силиката, труднорастворимого кислотами. Явление выражено более резко, если применяют уже бывшие в употреблении чашки с шероховатой поверхностью. Добавление инертного вещества для уменьшения поверхности соприкосновения уменьшает эти потери. Применяя платиновые изделия при высокой температуре, иногда сталкиваются с тем, что в результате восстановления выделяется металл, образующий с платиной сплав, из которого металл не легко извлечь кислотой. Потери вследствие адсорбции на стекле рассмотрим ниже. Филь-

---

<sup>21</sup> R a n k a m a, Bull. Comm. géol. Finlande № 126, 14 (1939).

травальная бумага может адсорбировать из растворов такие металлы, как свинец и медь, особенно если растворы были нейтральными или слабокислыми; поэтому лучше пользоваться фильтрами из неорганических веществ.

Таблица 2

Захватывание железа, алюминия и марганца кремнекислотой при озолении \*1

Способ озоления	№ образца *2	Количество металла в кремнекислоте					
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		MnO	
		мг	% от общего количества	мг	% от общего количества	мг	% от общего количества
На газовой горелке	1	0,61	59	0,42	48	< 0,005	< 3
	2	0,30	72	0,54	57	0,03	3,5
	3	0,95	73	1,10	56	0,04	6
	4	1,35	78	2,13	85	0,51	17
В электрической муфельной печи	1	0,39	38	0,20	23	< 0,005	< 3
	2	0,17	40	0,29	30	0,01	1
	3	0,51	39	0,90	45	< 0,005	< 1
	4	0,98	56	1,59	63	0,09	3

\*1 Во всех случаях 5 г вещества озоляли способом, указанным в таблице; золу обрабатывали разбавленной соляной кислотой, раствор выпаривали досуха и остаток обрабатывали разбавленной соляной кислотой, затем промывали и после обработки плавиковой кислотой определяли в нем железо, алюминий и марганец. Wikström, Meißner för Undersökning av Fodermedels Mineralbeständsdelar, Stockholm 1935.

\*2 Образцы: № 1 — сено с небольшим содержанием кремнекислоты (0,4% неочищенной SiO<sub>2</sub>); № 2 — сено с нормальным содержанием SiO<sub>2</sub> (1,5%); № 3 — солома (2,4% SiO<sub>2</sub>); № 4 — сено с большим содержанием SiO<sub>2</sub> (около 4%).

Во всех стадиях анализа с особым вниманием следует относиться к нерастворимым веществам. Осадки могут задерживать металлы и иногда в значительных количествах. Можно указать, например, что кремнекислота при сухом озолении содержащих кремний органических веществ захватывает железо и алюминий и в значительно меньшей степени марганец (табл. 2).

## Реактивы

Определяя обычные тяжелые металлы, такие, например, как железо, медь, свинец и цинк, необходимо очищать применяемые реактивы. Особое внимание следует обращать на дистиллированную воду, которая часто содержит такие, относительно большие,



количества некоторых металлов, что ее нельзя применять для определения следов металлов. Воду, достаточно чистую для большинства целей, можно получать простой вторичной перегонкой в приборе, сделанном целиком из стекла пайрекс<sup>22</sup>. В приготовленной таким образом воде не должно содержаться свинца более 1  $\gamma$ /л. Ее можно сохранять в посуде из стекла пайрекс или другого устойчивого стекла.

Обычные кислоты (ч. д. а.), как правило, содержат очень мало тяжелых металлов<sup>23</sup>, однако их следует очищать, если необходимо применять их в сравнительно больших количествах (как например, при разрушении органического вещества в биологических материалах). Перегонка в приборе из стекла пайрекс обычно достаточна для получения продукта, достаточно чистого почти для всех целей. Хлорную кислоту можно очищать перегонкой при уменьшенном давлении. Плавиковую кислоту можно освободить от свинца, соосаждая фторид последнего вместе с фторидом стронция<sup>24</sup>. Чистый раствор аммиака легче всего получить, насыщая газообразным аммиаком из баллона бидистиллированную воду при охлаждении. Его сохраняют в покрытых церезином склянках.

Растворимые твердые вещества можно очищать для более или менее полного удаления всех посторонних веществ перекристаллизацией или же, для удаления определенных загрязнений, химической обработкой. Применяя последний метод, можно добавить к раствору подходящий реактив для образования малорастворимых соединений с веществом, которое необходимо удалить; целесообразно применять по возможности такой коллектор, который способен к образованию смешанных кристаллов с нерастворимым осадком (стр. 34). Применяются также экстракционные методы. Например, многие тяжелые металлы можно извлечь из нейтрального или слабощелочного раствора посредством дити-зона (стр. 91).

---

<sup>22</sup> Лучшие результаты дает прибор для перегонки с холодильником из кварца, хотя можно обойтись и без него. Описание перегонного прибора для получения больших количеств воды, не содержащей металлов (концентрация металлов в полученной воде — менее одной части на миллион частей воды) см.: Mc Hargue, Offutt, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 157 (1940).

<sup>23</sup> Соляная кислота содержит следы ртути (если в производстве хлористого водорода был использован хлор, полученный электролизом хлорида натрия с ртутными электродами).

<sup>24</sup> К 1 кг концентрированной плавиковой кислоты добавляют 10 мл 100%-ного раствора хлорида стронция и повторяют осаждение таким же образом. Осадку дают осесть и отстоявшуюся жидкость декантируют через фильтр, находящийся в воронке из твердой резины или в парафинированной стеклянной. Этим путем содержание свинца в кислоте можно уменьшить с 2  $\gamma$ /мл до 0.002  $\gamma$ /мл или до еще меньшей величины. См.; Rosenqvist, Am. J. Sci. 240, 358 (1942).

## Слепой опыт

Каждый аналитик знает о необходимости постановки слепого опыта. Правильно поставленный слепой опыт дает представление о количестве определяемого вещества, которое вводится из посуды и реактивов при анализе. В очищенных реактивах, примененных для анализа, количество определяемой составной части должно быть небольшим по сравнению с содержащимся в пробе; посуда, употребляемая в анализе, должна быть из такого материала, который не отдавал бы заметных количеств определяемого вещества в раствор, обрабатываемый в ней. Слепой опыт следует провести через все стадии анализа. Большая величина, получаемая при слепом опыте, естественно, нежелательна, так как из-за этого понижается точность определения составной части в пробе. Если известно или имеются достаточные основания полагать, что определяемое вещество в заметных количествах не вводится посудой, целесообразно для повышения точности ставить слепой опыт с количествами реактивов большими, чем те, которые берутся при анализе.

## Стандартные растворы

Разбавленные растворы солей металлов, применяемые при изготовлении растворов для сравнения, могут значительно уменьшать свою концентрацию при стоянии в результате адсорбции или же обмена основаниями со стеклом посуды, в которой они хранятся. Это уменьшение концентрации резче всего проявляется в нейтральной или слабощелочной среде (которая может получиться в результате взаимодействия раствора с мало устойчивым стеклом), однако оно может также иметь место, хотя и в меньших размерах, и в слабокислых растворах. Так, найдено<sup>25</sup>, что 0,001%-ные растворы солей молибдена, ванадия, титана и никеля показывали всего от 0,2 до 0,4 первоначальной концентрации металлов после хранения в течение 75 дней, в хорошо промытых склянках иенского стекла. Концентрация 0,001%-ных растворов золота, платины, палладия и рутения уменьшилось до 0,1—0,3 первоначальной концентрации после хранения в течение 230 дней в склянках из иенского стекла. По опытам автора, в кислых растворах (около 0,1 н.), сохраняемых в посуде из стекла пайрекс, потери в концентрации для большинства металлов значительно меньше указанных; все же не следует недооценивать этот источник ошибок. Обычно лучше всего готовить стандартные растворы в два приема. Готовят более концентрированный раствор (например, 0,1%-ный) в 0,1—1,0 н. кислоте. Этот раствор устойчив в те-

<sup>25</sup> L e u t w e i n, Zentr. Mineral. Geol., 1940 A, 129, C. A., 34, 5776. О потере ртути вследствие адсорбции см.: S t o c k, B. 72 B, 1844 (1939).

чение долгого времени, особенно при хранении в посуде из стекла пайрекс, и из него можно получить разбавлением более слабые стандартные растворы (удобная концентрация последних—0,001 % по металлу). Их готовят слабокислыми (допустимая концентрация кислоты около 0,1 н.) и сохраняют в склянках из стекла пайрекс. Концентрация их не должна заметно меняться в течение нескольких дней или даже 1—2 недель.

Стандартные растворы можно готовить из чистых металлов или чистых солей определенного состава. Имея хорошие ч. д. а. соли, их обыкновенно можно применять для целей колориметрии без дальнейшей очистки<sup>26</sup>. По возможности применяют безводные соли. Их измельчают и высушивают при 100° или при более высокой температуре для удаления гигроскопической влаги. Во многих случаях можно с успехом пользоваться кристаллогидратами, если только они не гигроскопичны или же заметно не выветриваются. Кристаллы должны быть достаточно велики, чтобы из них можно было выбрать прозрачные и невыветрившиеся. Такие воздушно-сухие кристаллы могут содержать несколько десятых долей процента адсорбированной влаги, которые редко имеют значение при определении следов вещества. Слишком точное отвешивание стандартного вещества является излишней тратой времени. Например, приготавливая 1 л 0,1%-ного раствора соли хрома (VI), следует брать 3,73 г  $K_2CrO_4$ , а не 3,734 г<sup>27</sup>.

### Взятие средней пробы

При колориметрическом определении следов обычно берут относительно большие навески анализируемого вещества, и взятие соответствующих средних проб обыкновенно не представляет особых затруднений<sup>28</sup>. Следует только соблюдать обычные меры предосторожности.

---

<sup>26</sup> Иногда рекомендуют двух- или трехкратную перекристаллизацию соли, применяемой при изготовлении стандартного раствора в колориметрии. Создается впечатление о необычайной загрязненности применяемого реактива или же, что у автора было преувеличенное мнение о точности колориметрических методов. Для анализа, определяющего следы веществ, может быть вполне достаточно точность в 1%.

<sup>27</sup> Эти, кажущиеся очевидными, замечания о точности необходимы потому, что слишком распространено подчеркивание высокой точности, которая бессмысленна или даже вредна. Можно указать, например, что абсурдно взвешивать пробы весом в 50—100 г с точностью до 0,1 мг, если результат для определяемых следов элементов может быть получен всего лишь с точностью 5%.

<sup>28</sup> Иллюстрацией исключения из этого правила является определение золота в речной воде, в которой золото распределено в небольшом числе взвешенных частиц, так что, беря для анализа пробы воды в 1—2 л, получают резко различающиеся результаты, по которым трудно судить о среднем содержании золота.

## ГЛАВА II

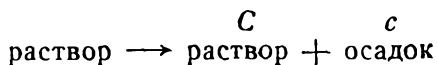
### МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ВЕЩЕСТВ

Лишь немногие из применяемых в колориметрии реактивов достаточно специфичны для непосредственного определения какого-либо элемента в присутствии сопутствующих элементов. Иногда можно обезвредить мешающие элементы регулированием рН раствора, добавлением комплексообразующих реагентов, окислением или восстановлением до другой валентности, но если такие приемы недостаточны, надлежит прибегнуть к отделению. Даже в тех случаях, когда мешающие элементы отсутствуют, часто необходимо, особенно при определении минимальных количеств вещества, выделить определяемый элемент для того, чтобы получить его в малом объеме раствора.

В этой главе будут рассмотрены общие методы отделения и выделения следов вещества. При этом мы остановим свое внимание главным образом на методах, при которых происходит количественное отделение (90% или больше следов определяемого элемента).

#### 1. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОСАЖДЕНИИ, СООСАЖДЕНИИ, АДСОРБЦИИ И АНАЛОГИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

Все эти методы имеют следующие общие особенности. Раствор анализируемой пробы подвергают таким процессам, при которых образуются две фазы: одна — раствор, содержащий макрокомпоненты пробы, другая — твердая фаза, которая полностью или частично состоит из определяемых следов вещества. Общий процесс можно представить так:



где  $C$  — фаза, содержащая макрокомпоненты пробы и некоторые мешающие микрокомпоненты, если они присутствуют;  
 $c$  — фаза, содержащая микрокомпонент пробы, подлежащий определению.

Процессы, при которых может осуществляться представленный выше фазовый обмен, различны. Наиболее простой из них — осаждение определяемых следов, при котором составные части, присутствующие в макроколичествах, остаются в растворе. Однако осаждение в его простой форме обычно не применимо,

если концентрация определяемого микрокомпонента очень низка. Даже в случаях, когда осадок очень мало растворим, его отделение может быть затруднительно при малом абсолютном количестве его. Может, например, образоваться коллоидная суспензия или раствор станет пересыщенным без выделения осадка и т. д. Поэтому к раствору добавляют небольшое количество другого вещества, также образующего малорастворимый продукт с осадителем. Осадок, образовавшийся из добавленного вещества, называют *коллектором*, термин, которым лучше всего определяются его функции.

Функции коллектора имеют иногда более или менее механический характер. Так, например, если алюминий добавлен к раствору четырехвалентного титана, разбавленному до такой степени, что он уже не реагирует даже с тимолом (стр. 485), и затем осажден аммиаком, то осадок гидроокиси алюминия увлекает с собой гидроокись титана и титан можно определить колориметрически в осадке после растворения последнего. Таким путем можно определить <sup>1</sup> количества титана порядка 1  $\gamma$ /л.

Коллекторы часто применяют при осаждении сульфидов. Сульфид меди используется как коллектор для молибдена <sup>2</sup>, цинка <sup>3</sup>, свинца <sup>4</sup> и других металлов; сульфид свинца применяют для меди <sup>5</sup>, сульфид серебра для свинца <sup>6</sup> и т. д. Во многих случаях функции сульфидных коллекторов имеют главным образом механический или физический характер, но иногда появляется дополнительное действие, обусловленное процессом, который называют *соосаждением* <sup>7</sup>. Могут, например, образоваться смешанные кристаллы из коллектора и определяемых следов вещества. Следовательно, коллектор может способствовать осаждению микрокомпонента из его пересыщенного раствора <sup>8</sup>.

Полнота выделения отдельных металлов при сульфидном осаждении, естественно, зависит от растворимости их сульфидов, особенно если коллектор не образует смешанных кристаллов с осаждаемым сульфидом. Такие малые количества ртути, как 0,02  $\gamma$ , еще можно выделить из литра раствора, осаждая их сероводородом (коллектор — сульфид меди) <sup>9</sup>. Но сульфид свинца, произведение растворимости которого равно  $3,4 \cdot 10^{-28}$ , т. е. намного больше, чем у сульфида ртути, нельзя осадить количе-

<sup>1</sup> Чуйко, Зав. Лаб., 8, 950 (1939).

<sup>2</sup> Hevesy, Hobbie, Z. anorg. Chem. 214, 380 (1933).

<sup>3</sup> Lutz, J. Ind. Hyg. Toxicol. 7, 273 (1925).

<sup>4</sup> Lucas, Grassner, Mikrochem. (Emich-Festschr.) 1930, 203.

<sup>5</sup> Lucas, Grassner, Mikrochem. (Emich-Festschr.) 1930, 199.

<sup>6</sup> Hevesy, Hobbie, Z. anal. Chem. 88, 1 (1932).

<sup>7</sup> Kolthoff, J. Phys. Chem. 36, 860 (1932); Chem. Weekblad 31, 102, 230 (1934).

<sup>8</sup> Cp. Kolthoff, Pearson, J. Phys. Chem. 36, 549 (1932).

<sup>9</sup> Stock, Cucuel, Köhle, Z. angew. Chem. 46, 187 (1933).

ственно из кислых растворов даже в том случае, если в качестве коллектора применен сульфид серебра (сульфиды серебра и свинца не изоморфны). Можно вычислить, что растворимость сульфида свинца в 1 н. кислом растворе, насыщенном сероводородом, равна  $2 \cdot 10^{-5}$  М, что соответствует концентрации Pb около 6 мг/л. В растворе, кислотность которого равна 0,1 н., вычисленная растворимость свинца равна 0,06 мг/л — величина все еще немного высокая с точки зрения аналитика, определяющего следы. В действительности растворимость может быть больше вычисленной вследствие того, что равновесие в системе металл-сероводород устанавливается медленно. Одной из функций коллектора является более быстрое достижение равновесия. Однако при осаждении следов сульфидов рекомендуется перед фильтрованием дать раствору постоять в течение ночи<sup>10</sup>. Кроме того, кислотность раствора должна быть не выше необходимой для удержания других металлов в растворе.

Иногда малорастворимый металлоорганический комплекс также используют для соосаждения следов других металлов, образующих малорастворимые соединения с тем же реагентом. Следы циркония, ванадия и титана, встречающиеся в минеральных водах, можно количественно выделить с осадком купфероната железа, образующимся при добавлении купферона<sup>11</sup>. о-Оксихинолин также был использован для осаждения следов различных металлов совместно с оксихинолатами железа или алюминия в качестве коллекторов (стр. 272).

Если коллектор образует смешанные кристаллы с соответствующим соединением микрокомпонента, осаждение последнего может быть фактически полным даже в случае, если то же соединение, будучи одно в растворе, не осаждается вообще. Это можно иллюстрировать системой сульфатов свинца и стронция, компоненты которой изоморфны и образуют смешанные кристаллы. Если к раствору, содержащему ионы  $\text{Sr}^{2+}$  и немного ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , добавить избыток сульфата, то практически весь свинец будет удален из раствора и включен в осадок сульфата стронция. Устанавливаемое при этом соотношение выражается приблизительно следующим уравнением:

$$\frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{кристаллы}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{раствор}}} = K \frac{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{кристаллы}}}{[\text{Sr}^{2+}]_{\text{раствор}}}$$

Коэффициент распределения  $K$  в идеальном случае равен отношению произведений растворимости двух компонентов:

$$K = \frac{S_{\text{SrSO}_4}}{S_{\text{PbSO}_4}} = \frac{3 \cdot 10^{-7}}{10^{-8}} = 30$$

<sup>10</sup> См. стр. 305.

<sup>11</sup> Strock, Drexler, J. Optical Soc. Am. 31, 167 (1941).

Выражение для распределения свинца между осадком и раствором предполагает условия равновесия; при быстром образовании осадка вышеприведенное соотношение уже не осуществляется и, более того, значение  $K$  обычно не очень близко к вычисленному<sup>12</sup>. Эти отклонения, однако, не препятствуют общей применимости уравнения для вычисления приблизительного количества свинца в осадке. Нетрудно создать условия, при которых 99% добавленного стронция выпадут в осадок и вследствие этого свинец будет сильно сконцентрирован в осадке, даже если  $K=1$ . Найдено<sup>13</sup>, что при осаждении из раствора 50% стронция в виде сульфата приблизительно 99% общего содержания свинца (в виде изотопа ThB), присутствовавшего в растворе, находится в осадке сульфата стронция.

Свинец из осадка сульфата стронция можно выделить, превратив сульфаты в карбонаты и растворив последние в кислоте. Практически большее значение при колориметрическом определении следов свинца имеет отделение его посредством экстрагирования дитизоном в органическом растворителе (стр. 424)<sup>14</sup>.

Посторонние вещества могут заметно влиять на отделение следов по методу образования смешанных кристаллов. Например, хлориды вредно действуют на соосаждение свинца с сульфатом стронция. Так, 82% свинца осаждается при выпадении 50% стронция в 1 н. растворе хлорида калия и только 30% свинца осаждается с 50% стронция, если осаждение производится из 2,5 н. раствора хлорида калия. Неблагоприятное влияние хлоридов можно объяснить образованием комплексного хлорида свинца, который не вступает в решетку сульфата стронция<sup>15</sup>. Мышьяк (V) можно соосадить с фосфатом магния и аммония<sup>15</sup>, а ванадий (V) с фосфомолибдатом аммония<sup>16</sup>. Это все относится к случаям образования смешанных кристаллов.

Образование аномально смешанных кристаллов<sup>17</sup> может

<sup>12</sup> О системе  $PbSO_4-BaSO_4$  см. Kolthoff, Норонеп, J. Am. Chem. Soc. **60**, 197 (1938).

<sup>13</sup> Хан, Прикладная радиохимия, стр. 111, М. 1947.

<sup>14</sup> Соосаждение сульфата свинца с сульфатом стронция применяли при выделении свинца из силикатных пород. Навески образцов составляли 50—300 г; в конце свинец взвешивали в виде  $PbO_2$ , выделенной электролизом. Целью этой работы являлось не только определение содержания свинца, но также и выделение достаточного количества его для определения изотопного состава [Rosenqvist, Am. J. Sci. **240**, 356 (1942)].

<sup>15</sup> Kolthoff, Ca<sup>++</sup>, J. Phys. Chem. **47**, 148 (1943).

<sup>16</sup> Cain, Hostetter, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 250 (1912); J. Am. Chem. Soc. **43**, 2552 (1921).

<sup>17</sup> Если на основании химических и кристаллографических данных не предполагается образование смешанных кристаллов между двумя компонентами, но, несмотря на невыполнение условий изоморфизма, они все же образуют твердые растворы, явно идентичные со смешанными кристаллами, то такое явление называют образованием аномально смешанных кристаллов. См. Хан, I. с., стр. 106.

найти применение при отделении следов металлов. Например, при кристаллизации щелочных солей галоидоводородных кислот из водных растворов кристаллы обогащаются свинцом. Если из раствора выкристаллизовывается 18,4% хлорида калия, то кристаллы последнего включают 92,8% находившегося в растворе свинца (в виде ThB) <sup>18</sup>. Коэффициент распределения равен 57. Этот пример служит предостережением против часто делаемого предположения, что перекристаллизация легко растворимых солей дает продукт более высокой чистоты.

Иногда при осаждении в присутствии коллектора образуется соединение между коллектором и осаждаемым веществом. Так, гидроокись железа легко осаждает мышьяк (III) и (V) и фосфор, образуя малорастворимые арсенит, арсенат и фосфат железа. Осаждение микрокомпонента может быть более полным, чем можно было бы предполагать по растворимости образовавшегося соединения, вследствие того, например, что гидроокись железа сильно адсорбирует арсенат железа из его насыщенного раствора. Другой случай образования соединения при осаждении встречается при использовании теллура в качестве коллектора для золота, платины <sup>19</sup> и палладия. Эти металлы количественно осаждаются при добавлении восстановителей (например, SO<sub>2</sub> или SnCl<sub>2</sub>) к раствору их солей, содержащему небольшие количества теллурита щелочного металла. Вероятно благородные металлы образуют при этих условиях теллуриды и осаждаются как таковые совместно с восстановленным теллуром. Однако осаждение этих металлов было бы полным и в том случае, если бы образование соединения и не происходило и восстановленные металлы действовали бы просто как кристаллизационные центры для элементарного теллура. Последний тип собирания следов определяемого элемента иллюстрируется станнитной реакцией на висмут в присутствии солей свинца. Восстановленный висмут образует зародыши кристаллизации, на которых быстро отлагается свинец; в отсутствие висмута восстановление свинца станнитом происходит очень медленно <sup>20</sup>. Этот частный случай почти не имеет практического значения для количественного анализа, но аналогичные случаи могут найти применение.

Выбор коллектора определяется многими факторами, из которых главным, естественно, является его способность осаждать следы вещества с полнотой, достаточной для намеченной цели. Хорошим коллектором считается тот, который даже в малых количествах захватывает полностью следы определяемого элемента. Ограничение количества коллектора часто имеет значение,

<sup>18</sup> Хан, 1. с., стр. 110.

<sup>19</sup> Hagen, *Mikrochem.* 20, 180 (1936).

<sup>20</sup> Feigl, *Specific and Special Reactions*, стр. 75, N. Y. 1940.



так как с ним в большей или меньшей степени могут соосаждаться другие вещества, что в дальнейшем создает затруднения при определении искомого вещества. Действенный коллек-

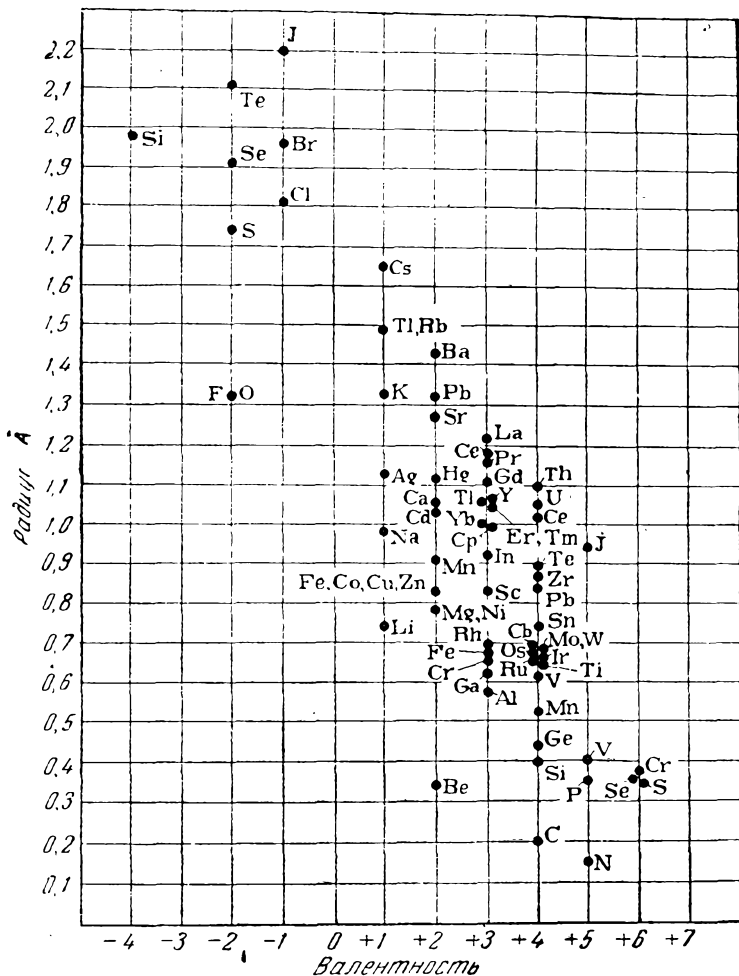


Рис. 2. Эмпирические ионные радиусы (по Гольдшмиду).

тор можно употреблять в минимальных количествах и соосаждение нежелательных составных частей можно свести до такого количества, которое уже не будет вредно. Предпочтение, конечно, отдается коллектору, более или менее специфичному в своем действии, но это является пожеланием, которое пол-

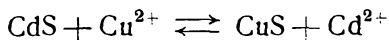
ностью редко осуществляется. С этой точки зрения наиболее удовлетворительны коллекторы, действующие путем образования смешанных кристаллов. Коллектор должен быть веществом, которое не мешает конечному определению микрокомпонента. Если это условие не выполнимо, то коллектор должен быть легколетучим, и его удаляют после того, как он выполнил свое назначение. В этом смысле сульфиды ртути и мышьяка полезны как коллекторы для сульфидов тяжелых металлов и теллур — как коллектор для благородных металлов.

При выборе коллекторов для соосаждения путем образования смешанных кристаллов можно руководствоваться ионными радиусами, показанными на рис. 2.

### Осаждение или адсорбция твердым веществом

Иногда бывает полезно применять малорастворимое твердое вещество для осаждения или адсорбции находящихся в растворе следов определяемого вещества. Не всегда удается точно различать эти два эффекта, но в обоих случаях твердое вещество действует как коллектор.

Для выделения незначительных количеств металлов из больших объемов раствора иногда применяют бумагу, пропитанную труднорастворимым твердым веществом<sup>21</sup>. Например, при пропускании раствора соли меди очень низкой концентрации через кружок фильтровальной бумаги, пропитанной сульфидом кадмия, медь осаждается на бумаге по реакции



Произведение растворимости  $\text{CuS}$  ( $9 \cdot 10^{-45}$ ) настолько меньше произведения растворимости  $\text{CdS}$  ( $4 \cdot 10^{-29}$ ), что при надлежащих условиях кислотности и скорости прохождения жидкости через пропитанную бумагу эту реакцию можно заставить протекать практически полностью слева направо. Можно применить серию пропитанных кружков. Таким путем из 500 мл раствора 0,01M по серной кислоте и 0,1M по ацетату натрия удастся выделить 90—100% меди, взятой в количестве от 20 до 50 γ. Бумажные кружки можно сжечь и медь или другой выделенный металл определить колориметрически; или же, удалив сульфид кадмия погружением бумаги с пятном в теплую 1M соляную кислоту, полученное на бумаге пятно сравнивают со стандартными пятнами, полученными аналогичным образом. Метод можно применить для отделения даже 0,0001% меди от никеля, а также меди от свинца. При-

<sup>21</sup> Clarke, Hermance, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **10**, 591 (1938); **9**, 292 (1937).

меня оумагу, пропитанную сульфидом цинка, следы свинца можно выделить из нейтрального раствора.

Предельно малые количества золота, платины, палладия, селена, теллура и мышьяка можно выделить из кислого раствора при взбалтывании последнего с каломелью<sup>22</sup>. Эти металлы восстанавливаются до элементарного состояния на поверхности каломели и сообщают ей интенсивную окраску (стр. 240).

Свинец сильно адсорбируется на карбонате кальция и таким путем его можно выделить из водопроводной воды. Сильная адсорбция объясняется малой растворимостью карбоната свинца. Следует также упомянуть, что свинец можно удалить из воды фильтрованием через вату<sup>23</sup>; метод не имеет практического значения для отделения малых количеств свинца, но пример этот служит предостережением против опасности частичной или полной потери определяемых следов в процессе фильтрования раствора через бумагу.

Приведенные примеры показывают, что во многих случаях предварительно приготовленное труднорастворимое вещество можно эффективно использовать для отделения определяемых следов. Однако обычно отделение является более полным и надежным и, наконец, более быстрым, если твердая фаза образуется в растворе, содержащем определяемые следы.

Так, имея главной задачей выделение следов золота из раствора, аналитик должен использовать образование хлорида ртути (I), а не взбалтывание раствора с добавленной каломелью. В первом случае большая активная поверхность хлорида ртути (I) способствует включению золота в осадок и к тому же соосаждение идет быстрее, чем адсорбция. Однако определяя золото в растворе по окрашиванию каломели, последнюю, конечно, добавляют предварительно приготовленной.

### Хроматографическое отделение

Избирательная адсорбция катионов и анионов на окиси алюминия при использовании хроматографической техники может явиться средством отделения или обогащения неорганических микрокомпонентов<sup>24</sup>. Например, железо(III) можно открыть при концентрации  $10^{-4}M$  в  $1M$  растворах кобальта

<sup>22</sup> Pierson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 437 (1934).

<sup>23</sup> Frerichs, Apoth. Zig. 17, 884 (1902).

<sup>24</sup> О неорганической хроматографии см.: Schwab, Jockers, Angew. Chem. 52, 516 (1937); Schwab, Dattler, ibid. 50, 691 (1937); 51, 701 (1938). ★ Т. Гапон, Е. Гапон, ЖАХ 3, 203 (1948). ★ О применении оксина в неорганической хроматографии см.: Erlenmeyer, Dahn, Helv. Chim. Acta 22, 1369 (1939).

или меди, а в 1M растворах кобальта или кадмия можно открыть 1 γ меди<sup>25</sup>.

### Цеолитный обмен

Пользование цеолитами для концентрирования следов металлов также дает обнадеживающие результаты, но в этом направлении опубликовано мало работ. Посредством пермутитного обмена можно выделить и определить незначительные количества железа<sup>26</sup>. 10 л дистиллированной воды, содержащей 0,0025 γ/мл железа(II), пропускались через 400 г неопермутита, находившихся в колонке (ее размеры 50 × 450 мм). После этого через колонку в обратном направлении были медленно пропущены 100 мл теплого насыщенного раствора хлорида натрия и затем еще 150 мл промывной воды. Железо было определено колориметрически в аликвотной части соединенных растворов, причем было найдено 90% добавленного количества<sup>26a</sup>.

### Электролиз

Из больших объемов раствора следы металлов часто можно выделить электролизом. Из металлов, выделяемых таким способом, упомянем медь<sup>27</sup>, свинец<sup>28</sup>, ртуть<sup>29</sup>, цинк, серебро и золото (ср. стр. 426).

Электролитическое отделение ртути приобрело большое значение при определении малых количеств этого элемента в связи с исследованиями об отравлениях ртутью.

При определении свинца в силикатных породах электролиз применяли для выделения свинца в виде двуокиси, которую затем определяли колориметрически при помощи тетраметилдиаминодифенилметана. Выделение свинца, однако, не было количественным и истинное значение было найдено радиометрическим методом<sup>30</sup>.

Для электролитического выделения следов металлов был применен специальный прибор<sup>31</sup>, в котором из растворов объемом 250 мл, содержавших 5—10 г металла, выделяли следы другого металла. Выделенный металл определяли весовым или объемным путем, причем можно было определить

<sup>25</sup> Schwab, Jockers, l. c.

<sup>26</sup> Abrahamczik, Mikrochem. 25, 230 (1938).

<sup>26a</sup> \*О катионитном обмене см.: Кострикин, Янковская, Зав. Лаб. 12, 623 (1946); Лурье Филиппова, *ibid.* 13, 539 (1947); Лурье, Стефанович, *ibid.* 13, 660 (1947); Прохоров, Янковская, *ibid.* 13, 668 (1947); Лурье, Филиппова, *ibid.* 14, 159 (1948).\*

<sup>27</sup> Lucas, Grassner, Mikrochem. (Emich-Festschr.) 1930, 199.

<sup>28</sup> Lucas, Grassner, Mikrochem. (Emich-Festschr.) 1930, 201.

<sup>29</sup> Stock, B. 71, 550 (1938).

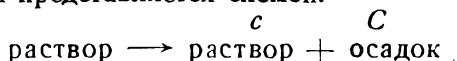
<sup>30</sup> Hevesy, Hobbie, Z. anal. Chem. 88, 1 (1932).

<sup>31</sup> Clarke, Hermance, J. Am. Chem. Soc. 54, 877 (1932).

0,1 мг цинка в 5 г алюминия с точностью до 1%, 0,1 мг свинца в 10 г цинка с точностью до 4% и 0,1 мг меди в 5 г никеля с точностью до 3%. Повидимому, в данном случае навески анализируемого образца можно уменьшить во много раз, если выделенный металл определять колориметрически.

**Отделение, при котором определяемые следы остаются в растворе, а в осадок выпадают макрокомпоненты**

Этот случай представляется схемой:



Определения следов по этому методу следует избегать. Прежде всего, осаждение большого количества вещества представляет опасность большей или меньшей потери определяемых следов в результате соосаждения, что всегда надо иметь в виду. Если соосаждение не очень велико, то переосаждение осадка может обеспечить хорошее отделение. Система  $c$  и  $C$  должна быть исследована в каждом частном случае. Даже если этим путем можно достигнуть удовлетворительного разделения, определяемые следы обычно остаются в большом объеме раствора и их последующее определение может потребовать предварительного выделения или концентрирования их из этого раствора. Иногда этот метод разделения применяют из-за отсутствия лучшего<sup>32</sup>.

Исключением из только что сказанного является применение электролиза для отделения составных частей, присутствующих в больших количествах. Электролиз ведут обычно со ртутным катодом, так что этот случай, строго говоря, не совсем точно соответствует заголовку этого параграфа. В разбавленном сернокислом растворе многие металлы, как например, железо, хром, никель, кобальт, цинк, кадмий, галлий, медь, олово, молибден, висмут и серебро, выделяются на ртути, в то время как алюминий, титан, цирконий, фосфор, ванадий и уран количественно остаются в растворе<sup>33</sup>. Метод ценен главным образом для определения этих последних элементов в металлургических продуктах. Так, электролиз со ртутным катодом является превосходным методом для отделения мешающего железа при определении алюминия в стали (стр. 137).

<sup>32</sup> Иногда малые количества мешающего вещества, полностью не удаляемые осаждением, можно удалить при помощи соосаждения. Так, гидроокись скандия не полностью осаждается едким натром, но в присутствии малых количеств кобальта она полностью выпадает в осадок с гидроокисью кобальта.

<sup>33</sup> Гиллебранд. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 127, М.-Л. 1935. Lundell, Hoffman, Outlines of Methods of Chemical Analysis, стр. 94, N. Y. 1931.

## II. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПРИ ПОМОЩИ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

$$\text{раствор} \xrightarrow{\text{C}} \text{раствор 1} + \text{раствор 2}$$

Извлечение микрокомпонента из водного раствора при помощи несмешивающегося с водой органического растворителя часто является идеальным методом для отделения микрокомпонента от больших количеств посторонних веществ. Извлечение часто оказывается очень селективным и вещество можно выделить с желаемой полнотой (в большинстве случаев при повторном извлечении). Метод экстракции имеет также большую ценность для выделения малых количеств какого-либо компонента из большого объема водного раствора и концентрирования микрокомпонента в малом объеме растворителя, не смешивающегося с водой. Таким путем достигается высокая чувствительность определения, если извлекаемое соединение окрашено.

Иногда неорганическое соединение можно извлечь как такое (хлориды железа, золота и других металлов — эфиром, стр. 233, четырехокись осмия — четыреххлористым углеродом и т. п.), но обычно в случае металлов добавляют органический реактив, образующий внутрикомплексную соль<sup>34</sup>, извлекаемую различными органическими растворителями, часто с очень благоприятным коэффициентом распределения. Органические реактивы ценны для методов извлечения не только потому, что они могут быть высоко селективны, но также и потому, что образующийся металлический комплекс может быть окрашен; таким образом, металл иногда можно отделить и определить одной операцией, как это видно на примере с дифенилтиокарбазоном.

Методы извлечения широко применимы и имеется немного металлов, кроме щелочных и щелочноземельных, которые не удается экстрагировать в виде внутрикомплексного соединения с каким-либо органическим реактивом. Замечательным реактивом для отделения металлов посредством извлечения является дифенилтиокарбазон (дитизон), который подробно рассматривается в гл. IV (стр. 91). Другими реактивами, которые дают соединения с металлами, извлекаемые органическими растворителями, являются купферон (для железа и других металлов), о-оксихинолин (для алюминия, железа, галлия, ванадия и др.), диэтилдитиокарбаминат натрия (для меди, свинца, цинка и др.),

<sup>34</sup> О внутрикомплексных соединениях см.: Feigl, *Specific and Special Reactions*, стр. 35, N. Y. 1940. ★ Вознесенский, *Внутрикомплексные соединения и их значение для аналитической химии*, М.-Л. 1937; Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, стр. 317, М.-Л. 1945; Файгль, *Капельный анализ*, стр. 47, 2-е изд., М. 1937. ★

ксантогенат калия (для мышьяка), диметилглиоксим (для никеля) и  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол (для кобальта, меди и др.).

Коэффициент распределения извлекаемого вещества не зависит от первоначальной концентрации последнего в данном водном растворе, если только молекулярный вес распределяющегося вещества остается одним и тем же в обеих фазах и не появляются другие осложняющие факторы. Так, найдено<sup>35</sup>, что коэффициент распределения хлорида галлия между эфиром и 6 н. соляной кислотой был одинаков в пределах ошибки опыта как при концентрации галлия, равной  $10^{-12}M$  (радиоактивный изотоп галлия), так и при концентрации его, равной  $0,0016M$ , составляя 17,5—18,1 в первом случае и 16,9 во втором. Равным образом распределение  $(NH_4)_2Co(CNS)_4$  между амиловым спиртом и водным раствором было одинаковым как для первоначальной концентрации кобальта, равной  $10^{-12}M$ , так и для концентрации  $10^{-5}M$ .

Хлорид железа(III) и хлорид золота показывают аномальное отношение при извлечении их из водного солянокислого раствора этиловым или изопропиловым эфиром. Чем ниже концентрация хлорида железа, тем меньше процент железа, экстрагируемого эфиром. Это иллюстрируется рис. 3, на котором показано, какой процент железа извлекается изопропиловым эфиром из растворов различной концентрации в 5 н. соляной кислоте. При более высокой концентрации соляной кислоты извлечение железа значительно полнее. Так, при концентрации кислоты около 7,5—8,0M (оптимум) из 25 мл раствора, содержащего 1 мг железа, равным объемом изопропилового эфира извлекается 96% всего железа<sup>36</sup>. Этот пример показывает, что не всегда верно предположение об одинаковой легкости извлечения вещества как при низкой, так и при высокой его концентрации.

Почти при каждом методе извлечения кислотность водной фазы играет важную роль, и существуют границы кислотности.

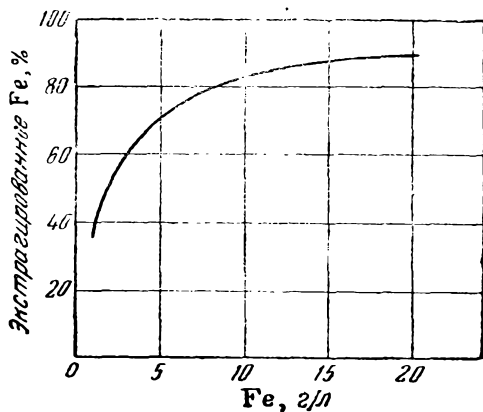


Рис. 3. Извлечение  $FeCl_3$  изопропиловым эфиром из 5 н. соляной кислоты при различных концентрациях железа и первоначально равных объемах каждой фазы<sup>36</sup>.

<sup>35</sup> Grahame, Seaborg, J. Am. Chem. Soc. 60, 2524 (1938).

<sup>36</sup> Dodson, Forney, Swift, J. Am. Chem. Soc. 58, 2575 (1936).

в которых извлечение достигает максимума. С некоторыми органическими реактивами, как оксин и дитизон, регулируя pH, удастся осуществить разнообразные варианты разделения металлов.

Влияние посторонних веществ на извлечение обычно относительно слабо, если только они не изменяют pH среды и не реагируют с определяемым веществом. Например, при взбалтывании с эфиром солянокислого раствора, содержащего хлориды железа(III) и кобальта (в виде радиоактивного изотопа) в отношении  $10^8:1$ , железо почти полностью удаляется из раствора, тогда как кобальт в эфир не переходит<sup>37</sup>. Коэффициент распределения хлорида кобальта между эфиром и 5,5 н. соляной кислотой имеет величину порядка 0,0001 при 20° и почти не изменяется в присутствии ионов железа. Этот пример показывает, что можно удалить из раствора мешающие макрокомпоненты, извлекая их, если отделение осаждением ведет к серьезной потере микрокомпонента.

Примером увеличения способности какого-либо вещества извлекаться является действие железа(III) на фосфорную кислоту. Фосфорная кислота, будучи одна в солянокислом растворе, едва извлекается изопропиловым эфиром, но если в растворе присутствует также железо(III) в количестве, превышающем половину количества фосфорной кислоты, последнюю при определенных условиях можно экстрагировать, вероятно, вследствие образования комплексной железофосфорной кислоты. В то же время посторонние вещества могут понижать или совсем подавлять способность другого вещества извлекаться вследствие химической реакции [реакция фторида и железа(III) с образованием комплексного фторида железа, восстановление трехвалентного железа до двухвалентного и т. п.].

### Пробирный метод

Этот процесс извлечения при высокой температуре имеет очень важное значение для выделения золота, серебра и платиновых металлов. Смесь анализируемого образца, окиси свинца, плавня и восстановителя нагревают до высокой температуры. Присутствующие благородные металлы растворяются в расплавленном свинце, который стекает на дно тигля. Свинец удаляют посредством капелирования, расплавленная окись свинца адсорбируется стенками капли, оставляя королек благородных металлов; после соответствующей обработки для удаления серебра королек золота можно взвесить или же измерить его диаметр под микроскопом.

<sup>37</sup> Grahame, Seaborg, J. Am. Chem. Soc. 60, 2527 (1938).



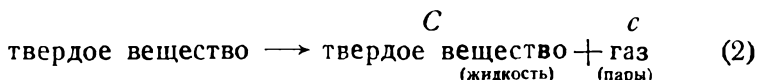
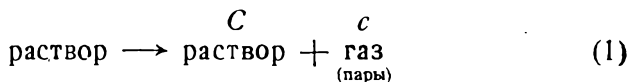
### Извлечение твердых смесей

Другой тип извлечения имеет меньшее значение, но рассматривается здесь ввиду его удобств; он заключается в обработке твердой смеси растворителем (обычно органическим), который растворяет соединение микрокомпонента, но почти не растворяет соединения макрокомпонентов. Этот тип извлечения иногда применяют при определении следов. Например, хлорид лития можно извлечь из смеси с хлоридами других щелочных металлов различными органическими растворителями. При таком типе извлечения существует опасность, что большие количества нерастворимых веществ будут окклюдировать некоторое количество растворимого вещества и таким образом препятствовать полному его извлечению. По этим соображениям более предпочтительным является процесс осаждения. Так, в методе, предложенном для отделения лития, раствор хлоридов щелочных металлов в возможно малом объеме воды вливают в смесь абсолютного спирта и эфира; при этом хлориды натрия и калия осаждаются, а хлорид лития остается в растворе<sup>38</sup>.

Применение противоположного процесса извлечения твердых смесей, т. е. растворение соединений макрокомпонентов и оставление соединения микрокомпонента нерастворенным, имеет сомнительную ценность из-за большой потери при растворении даже в том случае, если абсолютная растворимость соединения микрокомпонента предельно мала. Выделение очень малых количеств хлорида натрия, содержащегося в хлориде лития, посредством растворения последнего в безводном органическом растворителе едва ли можно рассматривать как прием, пригодный для целей анализа.

### III. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ВЫДЕЛЕНИИ ГАЗА, ДЕСТИЛЛЯЦИИ И ЛЕТУЧЕСТИ ВЕЩЕСТВ

Эти процессы основываются на следующих превращениях:



Процесс, выраженный уравнением (1), имеет более общее применение, чем процесс, представленный уравнением (2). Первый процесс основан на выделении газа и дестилляции, второй — на улетучивании. Все неметаллические элементы можно

<sup>38</sup> Palkin, J. Am. Chem. Soc. 38, 2326 (1916).

Таблица 3

**Приблизительное количество (в %) элемента, отгоняемого при дистилляции из навески 20—100 мг**

Отгонка соединений металлов из хлорнокислых и сернокислых растворов при 200—220°\*1.

**Опыт 1** ( $\text{HClO}_4\text{—HCl}$ ). К раствору хлорида или перхлората металла в дистилляционной колбе Шеррера добавлено 15 мл 60%-ной  $\text{HClO}_4$ . Дистилляция произведена в токе  $\text{CO}_2$ . Когда температура достигла 200°, добавляли соляную кислоту с такой скоростью, что температура оставалась в пределах 200—220°. Дистилляцию прекращали через 20—30 мин., в течение которых было добавлено 15 мл  $\text{HCl}$ .

**Опыт 2** ( $\text{HClO}_4\text{—HBr}$ ). Как в опыте 1, но вместо  $\text{HCl}$  добавлена 40%-ная  $\text{HBr}$ .

**Опыт 3** ( $\text{HClO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—HCl}$ ). Как в опыте 1, но перед дистилляцией в колбу добавлено 5 мл 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Опыт 4** ( $\text{HClO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—HBr}$ ). Как в опыте 3, но вместо  $\text{HCl}$  взята  $\text{HBr}$ .

**Опыт 5** ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HCl}$ ). Как в опыте 1, но вместо  $\text{HClO}_4$  взята  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. вес 1,84).

**Опыт 6** ( $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HBr}$ ). Как в опыте 2, но вместо  $\text{HClO}_4$  взята  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Эле- мент*2	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
	$\frac{\text{HClO}_4}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HClO}_4}{\text{HBr}}$	$\frac{\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4}{\text{HBr}}$	$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HBr}}$
As <sup>III</sup>	30	100	30	100	100	100
As <sup>V</sup>	5	100	5	100	5	100
Au	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
B	20	20	10	10	50	10
Bi	0,1	1	0	1	0	1
Cr <sup>III</sup>	99,7	40	99,8	40	0	0
Ge*3	50	70	10	90	90	95
Hg <sup>I</sup>	75	75	75	75	75	90
Hg <sup>II</sup>	75	75	75	75	75	90
Mn	0,1	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Mo	3	12	0	0	5	4
Os*4	100	100	100	100	0	0
P	1	1	1	1	1	1
Re	100	100	80	100	90	100
Ru	99,5	100	100	100	0	0
Sb <sup>III</sup>	2	99,8	2	99,8	33	99,8
Sb <sup>V</sup>	2	99,8	0	99,8	2	98
Se <sup>IV</sup>	4	2—5	2—5	2—5	30	100
Se <sup>VI</sup>	4	5	5	5	20	100
Sn <sup>II</sup>	99,8	100	0	99,8	1	100

Элемент*	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
	$\frac{\text{HClO}_4}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HClO}_4}{\text{HBr}}$	$\frac{\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4}{\text{HBr}}$	$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HBr}}$
Sn <sup>IV</sup>	100	100	0	100	30	100
Te <sup>IV</sup>	0,5	0,5	0,1	0,5	0,1	10
Te <sup>VI</sup>	0,1	0,5	0,1	1	0,1	10
Tl <sup>III</sup> †	1	1	1	1	1	1
V	0,5	2	0	0	0	0

\*1 Hoffman, Lundell, J. Research **22**, 465 (1939).

\*2 Следующие элементы не перегоняются ни при одной из указанных операций; щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Ir, Mg, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, редкие земли, Rh, Si, Ta, Th, U, W, Zn, Zr.

\*3 Серно- и хлорнокислые растворы нагревали до 200° перед добавлением HCl или HBr.

\*4 При 200—220° Os не отгоняется из H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, но при 270—300° отгоняется полностью.

\*5 Tl, восстановленный двуокисью серы до одновалентного состояния, не перегоняется.

превратить в соединения, отделяемые в виде газа или пара. Многие из металлов и металлоидов, включая германий, мышьяк, селен, олово, сурьму, рутений, осмий и рений, можно перевести в соответствующие соединения и затем выделить перегонкой из водного раствора (табл. 3). В случае металлов реже применяют методы выделения газа (например, выделение мышьяка в виде мышьяковистого водорода). Ртуть как в виде металла, так и в виде соединения улетучивается при нагревании твердого образца, и этот метод применяют для выделения крайне малых количеств ртути, встречающихся в породах.

Газообразование, дистилляция и летучесть веществ часто дают возможность производить очень точное отделение. Как правило, большие количества посторонних веществ не мешают отделению следов при помощи этих процессов, и поэтому методы, основанные на них, дают прекрасные результаты, которые иногда совсем нельзя получить другими путями.

Процесс превращения, при котором отгоняется один или несколько главных компонентов, иллюстрируется применением плавиковой кислоты для разложения силикатов, причем улетучивается SiF<sub>4</sub> и этим устраняется составная часть, не легко удаляемая другим путем. При анализе оловянных сплавов олово можно удалить, выпаривая образец со смесью брома и бромистоводородной кислоты.

## КОЛОРИМЕТРИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СЛЕДОВ ВЕЩЕСТВ

Широкое применение колориметрических и спектрофотометрических методов в аналитической химии основано на воз-

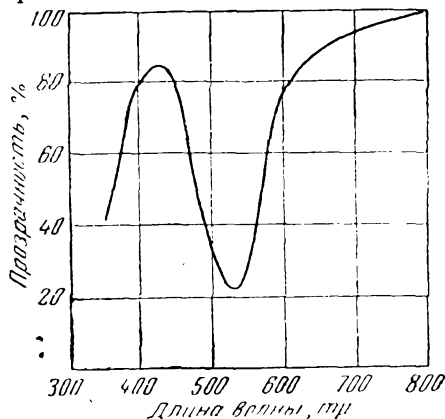


Рис. 4. Кривая пропускания раствора перманганата калия (около 0,002% Мп).

и более сложной (рис. 4 и 5). Вместо изображения зависимости пропускания света от длины волны можно нанести на график поглощение света в процентах и получить кривую поглощения.

В случае разбавленных растворов большей частью соблюдается следующая зависимость между интенсивностью падающего и проходящего монохроматического света,

возможности превращения определяемого компонента в вещество, раствор или суспензия которого интенсивно окрашены. Такой раствор по-разному поглощает свет с различными длинами волн. Если нанести на график процент пропускания света (или прозрачность) раствором в зависимости от длины волны света, то получают кривую пропускания, которая в большинстве случаев имеет один или два максимума или минимума, но иногда может быть

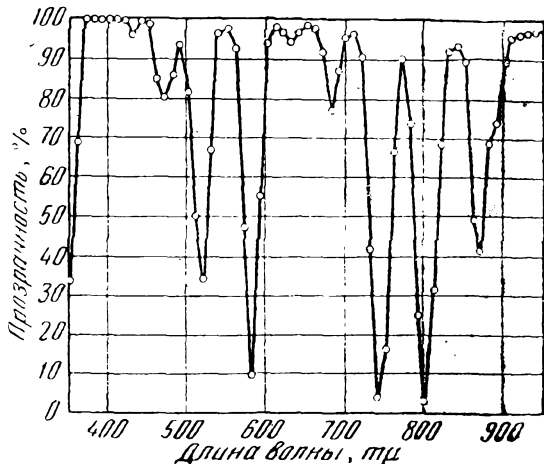


Рис. 5. Кривая пропускания раствора нитрата неодима (2,5% неодима)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Rodden, J. Research 26, 557 (1941).

концентрацией окрашенного вещества и толщиной слоя раствора (рис. 6).

$$I/I_0 = 10^{-kcl} \quad (1)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего пучка света;

$I$  — интенсивность проходящего пучка света;

$k$  — константа [специфический коэффициент погашения (экстинкции)], величина которой зависит от растворителя, температуры и длины волны света;

$c$  — концентрация окрашенного вещества;

$l$  — толщина слоя раствора, через который проходит свет.

Это соотношение обычно известно как закон Ламберта-Бера.

Закон Бера определяет соотношение между  $I$  и  $I_0$  при постоянной толщине слоя и переменной концентрации, закон Ламберта — соотношение между  $I$  и  $I_0$  при постоянной концентрации и различной толщине слоя.

Если концентрация выражена в моль/л и толщина слоя в см, то  $k$  становится тогда молярным или молекулярным коэффициентом экстинкции, обозначаемым обыкновенно буквой  $\epsilon$ .

Уравнение (1) можно представить следующим образом:

$$\lg I/I_0 = -kcl \text{ или } \lg I_0/I = kcl \quad (2)$$

$\lg I_0/I$  называют экстинкцией или оптической плотностью раствора и обозначают буквой  $E$ . Очевидно, что при графическом изображении зависимости экстинкции от концентрации (при постоянной величине  $l$ ) получится прямая линия, если раствор следует закону Бера. Эта прямая проходит через начало координат, так как возможная абсорбция самого растворителя исключается при обычных методах измерения.

Отношение  $E/I$  обыкновенно называют коэффициентом экстинкции.

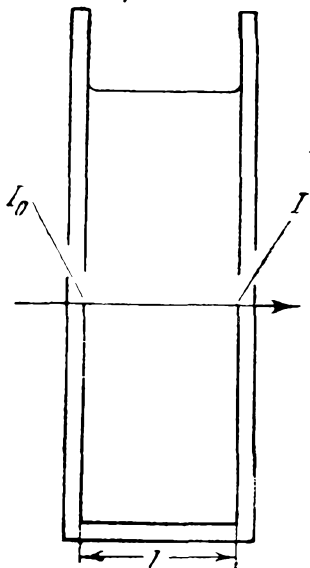


Рис. 6. Раствор окрашенного вещества находится в стеклянной кювете с плоскопараллельными стенками, и луч света падает перпендикулярно к стенке кюветы. Часть света теряется при отражении на границах воздух—стекло и стекло—раствор.

Если  $I_0$  — интенсивность луча света, входящего в раствор, и  $I$  — интенсивность выходящего луча, то  $I/I_0$  — прозрачность (или пропускание) раствора. При практических измерениях свет, проходящий через кювету с испытуемым раствором, сравнивают со светом, прошедшим через такую же кювету с водой или реактивами; можно также определить интенсивность света, прошедшего через кювету с водой, и вычтённую из неё величину интенсивности света, пропущенного через такую же кювету с раствором.

## А. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ

Для определения концентрации окрашенного вещества в растворе по поглощению им света применяют два совершенно различных способа. Простейший способ состоит в дублировании окрасок, т. е. при нем подбирают стандартный раствор с известным содержанием определяемого вещества так, чтобы его окраска была одинакова с окраской анализируемого раствора<sup>1</sup>. Это произойдет тогда, когда оба раствора будут содержать одинаковое количество окрашенного вещества в слоях, имеющих равную площадь сечения перпендикулярно направлению наблюдения (при условии, что растворы подчиняются закону Ламберта-Бера). Этот метод обычно называется *колориметрией*, хотя это и неправильное применение термина, так как при этом собственно не производится измерения окраски. Однако, это слово обычно применяется химиками для описания процесса дублирования или сравнения окрасок и в этом смысле оно будет применяться и здесь; кроме того, колориметрией называют вообще всякий метод определения вещества по его окраске в растворе. Второй метод состоит в измерении абсорбции света раствором (жидкостью или газом) и его можно было бы назвать *абсорбциометрией*, однако общепринято называть его *спектрофотометрией*, так как при измерениях применяется преимущественно свет ограниченного участка спектра.

Колориметрические и спектрофотометрические методы можно подразделить следующим образом.

### 1. Колориметрические методы

Для освещения обычно применяется белый свет, и условия равного пропускания света стандартным и испытуемым раствором находят одним из двух способов:

а) Субъективным путем — наблюдатель судит о равенстве интенсивности окрасок или оттенков, применяя пробирки, кюветы или колориметр Дюбоска (стр. 56).

б) Объективным путем (фотоколориметрия) — глаз наблюдателя заменен фотоэлементом.

### 2. Спектрофотометрические методы

Применяется свет узкого участка спектра (в идеальном случае — «одной длины волны»), и интенсивность проходящего через раствор света измеряется одним из двух методов.

а) Субъективным — интенсивность пучка света, проходящего через раствор, уравнивается с интенсивностью другого пучка

---

<sup>1</sup> Иногда дублируют не интенсивность окраски, а ее оттенок (см., например, дитизоновый метод смешанной окраски).

света, служащего для сравнения, путем уменьшения интенсивности последнего каким-либо подходящим способом [применением изменяющейся диафрагмы, «нейтрального» (серого) клина и т. д.]. Наблюдатель должен при этом уравнивать освещение двух половинок поля зрения.

б) Объективным методом (фотоэлектрическая спектрофотометрия). Для измерения пропускания света раствором применяется один или несколько фотоэлементов.

### *Б. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДОВ*

При колориметрическом или спектрофотометрическом определении следов веществ чрезвычайно важно знать чувствительность применяемой цветной реакции, и поэтому необходимо иметь простой метод для выражения чувствительности. Чувствительность цветной реакции можно определить как наименьшее количество вещества, которое обнаруживается в слое раствора, имеющем поперечное сечение, равное единице. Количество вещества удобно выражать в микрограммах, а площадь сечения — в квадратных сантиметрах. Этот метод выражения чувствительности основывается на предположении, что закон Ламберта-Бера сохраняет силу до неизмеримо малых концентраций вещества, так что собственно концентрация окрашенного вещества может не приниматься во внимание. Это предположение оправдывается для большинства реакций, при которых образующиеся окрашенные вещества растворимы.

Очевидно, что чувствительность, выраженную таким образом, определяют два фактора: во-первых, истинная чувствительность, пропорциональная коэффициенту экстинкции раствора окрашенного вещества, и, во-вторых, способность наблюдателя прямо или косвенно устанавливать незначительную разницу в величине пропускания света растворами. Для сравнения чувствительность можно выразить величиной коэффициента экстинкции раствора для длины волны света, при которой имеется максимум поглощения.

Чувствительность цветной реакции, как она определена выше, зависит от применяемого метода сравнения окрасок или измерения прозрачности. Ниже будут рассмотрены два важных случая, соответствующие пунктам 1а и 2б приведенной классификации.

#### **1. Визуальная колориметрия**

Чувствительность реакций обычно определяют в плоскодонных пробирках; в одной содержится контрольный раствор, в другой — различные количества вещества, дающего окрашенный продукт с реактивом. Для освещения применяют белый свет (дневной свет, отраженный от белой поверхности). Влияние та-

ких факторов, как кислотность, избыток реактива и время стояния, должно быть точно определено. Количество вещества ( $\gamma/\text{см}^2$ ), необходимое для получения заметной разницы в окраске при сравнении со слепым опытом, можно точно определить лишь с помощью принципа вероятности. Так, минимальное открываемое количество вещества можно было бы определить как дающее заметную разницу в окраске при сравнении со слепым опытом в 90 случаях из 100. Однако нахождение величины чувствительности таким способом было бы утомительно, и поэтому для всех практических целей можно взять менее точно определяемый и несколько больший предел, именно такой, при котором практически в каждом случае будет отличие от слепого опыта. Некоторые из таких величин приведены в табл. 4.

Точность визуального сравнения окрасок при малых количествах окрашенного вещества, приходящегося на  $1 \text{ см}^2$ , опреде-

Таблица 4

Чувствительность цветных реакций \*1

Элемент	Реактив или соединение элемента *2	Открываемый минимум, $\gamma/\text{см}^2$	
		визуальным путем *3	спектрофотометрически *4
Ag	<i>n</i> -Дизтиламинобензильденроданин . . . . .	—	0,01 (зеленый)
	Дитизон . . . . .	—	0,01 (желтый)
Al	Алюминон (при pH = 5,5)	0,01	0,002 (зеленый)
	Ализарин S . . . . .	—	0,003 (580 мμ)
As	Молибдат и гидразин сульфат . . . . .	—	0,01 (красный)
Au	Хлорид олова (II) [1н. HCl] . . . . .	—	0,05
Be	Морин . . . . .	~ 0,002 Ф	—
	Хинализарин . . . . .	~ 0,1	—
Bi	Иодид . . . . .	—	0,1 (~ 460 мμ)
Cd	Дитизон [CCl <sub>4</sub> ] . . . . .	0,03	—
Ce	В виде Ce <sup>4+</sup> . . . . .	15	0,4 (синий)

Примечание. Сноски к таблице см. в конце таблицы.



Элемент	Реактив или соедине- ние элемента *2	Открываемый минимум, $\gamma/\text{см}^2$	
		визуальным путем *3	спектрофото- метрически *4
Cl (свободный)	п-Аминодиметиланилин	—	0,004 (550 $\text{м}\mu$ )
Co	Нитрозо-R-соль . . . . .	0,01	0,002 (зеленый)
	Роданид и ацетон . . . .	5	—
Cr	В виде $\text{CrO}_4^{2-}$ . . . . .	1,0	0,01 (366 $\text{м}\mu$ ); 0,17 (436 $\text{м}\mu$ ); 0,4 (450 $\text{м}\mu$ )
	Дифенилкарбазид . . . .	0,03	0,002 (540 $\text{м}\mu$ )
Cu	Аммиак . . . . .	10	0,8 (620 $\text{м}\mu$ )
	Дитизон $[\text{CCl}_4]$ . . . .	—	0,005 (508 $\text{м}\mu$ ); 0,004 (красный)
	Соляная кислота 9н. . . .	0,5	0,01 (436 $\text{м}\mu$ )
	Диэтилдитиокарбаминат натрия $[\text{H}_2\text{O}]$ . . . . .	0,05	0,01 (синий)
	То же $[\text{CCl}_4]$ . . . . .	—	0,02 (синий); 0,01 (430 $\text{м}\mu$ )
Fe	o-Фенантролин . . . . .	0,05	0,005 (510 $\text{м}\mu$ )
	Роданид . . . . .	0,1	0,01 (зеленый)
Ga	o-Оксихинолин $[\text{CHCl}_3]$	0,1 Ф	—
Hg	Дитизон $[\text{CCl}_4]$ . . . .	—	0,008 (красный)
In	o-Оксихинолин $[\text{CHCl}_3]$	—	0,02 (400 $\text{м}\mu$ )
Ir	В виде $\text{IrCl}_6^{2-}$ . . . . .	2	—
Mg	Хинализарин . . . . .	0,1	0,017 (600 $\text{м}\mu$ )
	Титановый желтый . . . .	0,05	0,006 (зеленый)
Mn	В виде $\text{MnO}_4^-$ . . . . .	0,1	0,027 (522 $\text{м}\mu$ )
Mo	Роданид и хлорид оло- ва (II) $[\text{H}_2\text{O}]$ . . . . .	—	0,03 (синий)
	То же [эфир] . . . . .	—	0,015 (синий)
$\text{N}(\text{NO}_2^-)$	Реактив Грисса . . . . .	—	0,0003 (520 $\text{м}\mu$ )
$\text{N}(\text{NH}_3)$	Реактив Несслера . . . .	—	0,003 (410 $\text{м}\mu$ )

Элемент	Реактив или соедине- ние элемента *2	Открываемый минимум $\gamma/\text{см}^2$	
		визуальным путем	спектрофото- метрически *4
Nb	Перекись водорода [конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] . . . . .	10	—
	Хинализарин [конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] . . . . .	5	—
Ni	Диметилглиоксим и бром . . . . .	0,05—0,1	0,01 (зеленый)
Os	Тиомочевина . . . . .	—	0,1 (синий)
P	Молибдат и хлорид олова (II) . . . . .	—	0,001 (700 $\text{m}\mu$ )
Pb	Дитизон $[\text{CCl}_4]$ . . . . .	—	0,003 (520 $\text{m}\mu$ )
Pd	<i>n</i> -Диэтиламинобензили- денроданин [0,02 н. $\text{HCl}$ ] . . . . .	<0,05	—
	Нитрозодифениламин . . . . .	0,05	—
Pt	Иодид . . . . .	—	0,03 (сине-зеленый)
	Хлорид олова (II) . . . . .	—	0,02 (синий)
Re	Роданид и хлорид оло- ва (II) [эфир] . . . . .	—	0,005 (440 $\text{m}\mu$ )
Rh	Хлорид олова (II) . . . . .	0,5	<0,02 (синий)
Ru	Тиомочевина . . . . .	—	0,05 (красный)
	Фенилтиосемикарбазид . . . . .	0,5	0,03 (синий)
Si	Молибдат . . . . .	—	0,01 (390 $\text{m}\mu$ )
Te	Хлорид олова (II) . . . . .	—	0,05 (белый свет)
Ti	Перекись водорода . . . . .	—	0,07 (400 $\text{m}\mu$ ); 0,1 (450 $\text{m}\mu$ )
U	Перекись водорода [раствор $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] . . . . .	—	0,2 (520 $\text{m}\mu$ )
V	Перекись водорода . . . . .	2	0,17 (450 $\text{m}\mu$ )
	Фосфорновольфрамовая кислота . . . . .	—	{ 0,027 (400 $\text{m}\mu$ ) 0,045 (440 $\text{m}\mu$ )
W	Роданид и хлорид оло- ва (II) . . . . .	—	0,2 (синий)
Zn	Дитизон $[\text{CCl}_4]$ . . . . .	—	0,004 (красный); 0,0016 (зеленый)
Zr	Ализарин . . . . .	—	0,02 (560 $\text{m}\mu$ )

\*1 При многих реакциях чувствительность зависит от условий. Большая часть приведенных в таблице величин относится к методам, описанным в тексте.

\*2 В квадратных скобках указан растворитель.

\*3 Знак (Ф) означает: «флуоресцентный метод».

\*4 В скобках указан цвет светофильтра или длина волны света, при которой производились измерения.

ляется чувствительностью реакции. Можно с большой долей вероятности принять, что ошибка определения при простом сравнении окрасок не будет превышать величины  $S/Q \cdot 100\%$ , если  $Q$  менее 15—20  $S$ . ( $S$  — чувствительность реакции,  $Q$  — количество вещества в  $\gamma/\text{см}^2$  поперечного сечения раствора). При  $Q/S$  более 15—20 вступает в силу закон Вебера<sup>3</sup>, и точность определения остается постоянной в широком пределе значений  $Q$  (рис. 7). Иными словами, выполнение определений при  $Q/S$ , большим 20, не дает никаких преимуществ. Было констатировано, что между двумя слабоокрашенными растворами при оптимальной концентрации можно обнаружить меньшую абсолютную разницу, чем между слабоокрашенным раствором и водой. Неясно, почему это происходит, и экспериментальные доказательства этого не убедительны.

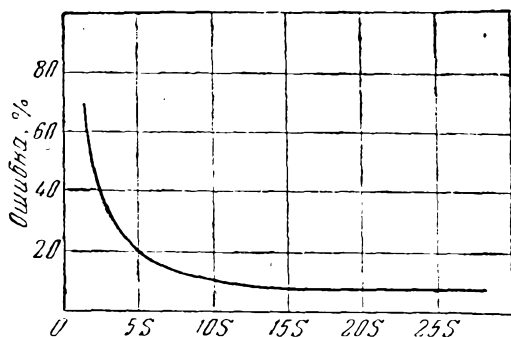


Рис. 7. Максимальная ошибка, возможная при сравнении окрасок по методу стандартных серий в зависимости от количества окрашенного вещества, в слое, имеющем единицу поперечного сечения. Количества вещества даны в виде величин, кратных чувствительности  $S$  реакции. Величина ошибки становится постоянной приблизительно при 15  $S$ .

## 2. Фотоэлектрическая спектрофотометрия

Минимальное количество окрашенного вещества, которое можно обнаружить в объективной спектрофотометрии, обычно зависит не от чувствительности прибора, измеряющего свет, а от воспроизводимости результатов измерения прозрачности слабоокрашенного раствора (сюда входит точность отсчета по шкале или же установки стрелки на нулевое положение).

<sup>3</sup> По закону Вебера увеличение или уменьшение величины возбудителя, необходимое для того, чтобы вызвать едва заметную разницу в ощущении, находится в постоянном отношении к первоначальной величине возбудителя или, выражаясь символически  $\frac{\Delta R}{R} = \text{const.}$ , где  $R$  — величина возбудителя.

При сравнении интенсивностей окрасок в пробирках величина  $\frac{\Delta R}{R}$  обычно равна 0,05—0,07. См., например, Yoe, Wirsing, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1866 (1932).

В качестве приемлемого основания для выражения чувствительности можно принять уверенное обнаружение разницы в экстинкциях, равной 0,001. Эта величина соответствует разнице в прозрачности слепого опыта и анализируемого раствора в 0,2%. Достижение такой точности определения прозрачности с обычно применяемыми приборами не представляет особой трудности.

Спектрофотометрическая чувствительность ряда реакций, вычисленная по литературным данным<sup>4</sup>, приведена в табл. 4. Она представляет количество микрограммов элемента, превращенного в окрашенное соединение, которое в слое раствора с поперечным сечением в 1 см<sup>2</sup> показывает экстинкцию, равную 0,001. В большинстве чувствительных цветных реакций открываемый минимум при объективной спектрофотометрии находится в пределах 0,001—0,01 γ/см<sup>2</sup>. Можно заметить, что верхний предел коэффициентов молярной экстинкции наиболее интенсивно окрашенных веществ, применяемых в колориметрии, составляет<sup>5</sup> около 35 000.

Числовые значения чувствительности реакций, приведенные в табл. 4 дают возможность так подобрать концентрацию или длину слоя раствора, чтобы получить требуемую точность определения или же предсказать точность в определенных условиях.

## 1. КОЛОРИМЕТРИЯ

Хотя в настоящее время при использовании цветных реакций для количественных целей более предпочитают применять спектрофотометрические методы, чем колориметрические, последние все еще могут быть весьма полезными при определении следов веществ, а иногда могут иметь и некоторые преимущества. В самом деле, приборы, требуемые для колориметрического определения, просты и дешевы, а чувствительность и точность часто удовлетворяют поставленным требованиям. Далее, если требуется произвести только одно определение, то может потребоваться меньше времени, чем при спектрофотометрическом определении, при котором часто необходимо предварительное построение стандартной кривой.

Как уже было сказано, существенной чертой колориметрических методов является уравнивание окраски испытуемого и стандартного растворов; когда оно достигнуто, оба раствора со-

<sup>4</sup> Если известен молекулярный коэффициент экстинкции  $\epsilon$  окрашенного вещества, то чувствительность реакции, как она здесь определена, равна  $\frac{M}{\epsilon}$ , где  $M$  — молекулярный вес соединения (в граммах). При расчете на элемент чувствительность равна  $\frac{nM}{\epsilon}$ , где  $n$  — число атомов элемента в молекуле соединения.

<sup>5</sup> Liebhaufsky, Winslow, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 189 (1939).

держат одинаковое количество окрашенного вещества в слоях с равным поперечным сечением:

$$c_x l_x = c_s l_s$$

где  $c_x$  — концентрация анализируемого раствора;  
 $l_x$  — высота слоя анализируемого раствора (в направлении луча зрения);  
 $c_s$  — концентрация стандартного раствора;  
 $l_s$  — высота слоя стандартного раствора.

Так как  $c = \frac{\text{масса}}{l^2}$ , то размерность произведения  $c \cdot l = \frac{\text{масса}}{l^2}$  или весу на единицу поперечного сечения.

Если  $c_x l_x$  не изменять, то очевидно, что это произведение можно дублировать тремя способами, если исходить из стандартного раствора с концентрацией  $c_s$  (рис. 8).

К первому методу относятся метод стандартных серий и метод колориметрического титрования или уравнивания. При работе по методу стандартных серий готовят ряд растворов с известным содержанием вещества, имеющих одинаковый объем с испытуемым и находящимся в одинаковых пробирках с плоским дном. Испытуемый и стандартный растворы обрабатывают реактивом

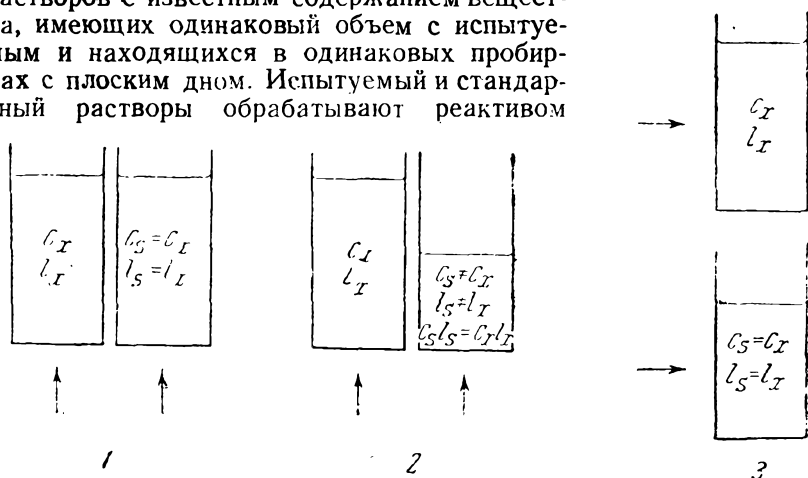


Рис. 8. Схематическое представление методов, применяемых в колориметрии для достижения равенства окрасок:

метод 1 —  $c_s$ ,  $l_s$  изменяются; метод 2 —  $l_s$  изменяется,  $c_s$  остается постоянным;  
метод 3 —  $c_s$  изменяется,  $l_s$  остается постоянным.

по возможности одновременно. В принципе этот метод сравнения окрасок наиболее надежный, так как при нем не требуется, чтобы растворы следовали закону Бера, ошибка от развития окраски сводится к минимуму, а также элиминируется возможное влияние различной концентрации реактива. Однако он не

так удобен, как некоторые другие методы из-за сравнительно большого количества стандартов, которые нужно готовить. Иногда количество вещества в анализируемом растворе определяют сначала грубо посредством предварительной серии стандартов (или путем колориметрического титрования), а затем более точно с помощью второго ряда стандартов, соседние члены которого отличаются между собой на меньшую величину определяемого вещества.

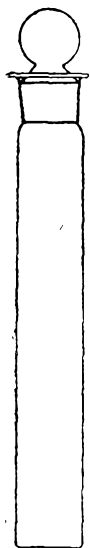


Рис. 9.  
Пробирка  
для срав-  
нения  
окрасок.

Для сравнения окрасок при определении следов веществ нессеровские цилиндры, вообще, менее удобны, чем короткие и узкие пробирки (рис. 9). Их изготовляют с шлифованными стеклянными пробками, чтобы можно было их применять при экстрагировании несмешивающимися с водой растворителями и для облегчения перемешивания путем переворачивания. Удобно иметь эти пробирки двух размеров:  $18 \times 150 \text{ мм}$  (25 мл) и  $12 \times 80 \text{ мм}$  (5 мл).

Сравнение растворов следует производить при дневном свете, наблюдая пробирки по оси их на белом фоне, получаемом, например, при наклонении белого картона приблизительно на  $45^\circ$  по отношению к свету, исходящему от неба, причем картон не следует держать на прямом солнечном свете. При сравнении слоев растворителей, несмешивающихся с водой, пробирки наблюдают под прямым углом к их оси на белом вертикальном фоне. Если окраски очень близки, то во время наблюдения пробирки следует менять местами, так как для некоторых наблюдателей пробирки, находящиеся на одной стороне, всегда кажутся чуть сильнее окрашенными, чем на другой, в то время как в действительности интенсивности окрасок одинаковы.

Наблюдатель может обычно без колебания различить две окраски, если количества окрашенного вещества в слоях с равным поперечным сечением различаются приблизительно на  $\frac{1}{15}$  (или на 7%) в оптимальной концентрации, при которой применим закон Вебера. Как правило, бесполезно готовить соседние члены ряда стандартной серии, отличающиеся меньше, чем на 10 или 15%. Вполне удовлетворительны стандарты, отличающиеся на 20%. С рядом таких стандартов опытный наблюдатель находит содержание вещества в образце с точностью до 5%. Предположим, что  $x$  (образец) содержит 11,2 γ определяемого вещества и что два соседних стандарта содержат 10 и 12 γ. Наблюдателю трудно будет допустить, что образец приближается по окраске к одному из стандартов; скорее всего он решит, что исследуемая проба занимает среднее положение между ними, и посчитает со-

держание компонента равным 11 γ. Если  $x$  содержит 11,6 γ, наблюдатель, вероятно, не сможет отличить  $x$  от стандарта, содержащего 12 γ, и примет количество присутствующего компонента равным 12 γ, т. е. ошибка все равно будет меньше 5%. Если количество определяемого компонента очень мало, то стандартные растворы могут содержать 0, 2S, 4S, 6S и 10S микрограммов вещества на 1 см<sup>2</sup> поперечного сечения раствора (S — чувствительность реакции, см. стр. 51, 55).

В методе колориметрического титрования стандартный раствор определяемого вещества, добавляют в пробирку или другой подходящий сосуд, содержащий воду и реактив, до тех пор, пока окраска не станет такой же, как в другой пробирке с анализируемым раствором, к которому также добавлен реактив. Пробирки рассматривают сверху. Стандартный раствор подходящей концентрации удобно добавлять из микробюретки с делениями на 0,01 мл. В конце титрования объемы обоих растворов должны быть приблизительно одинаковы; разница до 10% обычно не имеет значения. Пробирки следует подобрать равного диаметра. Если объемы растворов не очень велики, удобно пользоваться пробирками, описанными выше. Перемешивание растворов осуществляется простым встряхиванием пробирок или с помощью стеклянной палочки. Едва ли необходимо обертывать пробирки черной бумагой с целью устранить влияние постороннего света, как это иногда рекомендуют.

Этот метод дает хорошие результаты, если порядок смешивания реактива и раствора определяемого вещества не влияет на окраску. Кроме того, окраска должна образовываться очень быстро<sup>6</sup> и окрашенный продукт должен быть устойчивым. Поэтому колориметрическое титрование не рекомендуется для определения железа посредством роданидного метода, так как окраска роданидного комплекса довольно быстро бледнеет при стоянии. Однако даже в том случае, если отмеченные условия не выполнены, колориметрическое титрование может иногда с успехом применяться в соединении с методом стандартных серий. Именно: сначала приблизительно определяют содержание искомого вещества в анализируемом растворе посредством колориметрического титрования и затем уже более точно, пользуясь сериями стандартов, перекрывающих узкий интервал содержания вещества (при этом иногда пользуются новой аликвотной частью анализируемого раствора). В общем, способ колориметрического титрования следует предпочитать методу серии стандартов, если он применим и если нужно сделать лишь один или два анализа.

<sup>6</sup> Это требование не обязательно, если применяют стандартный раствор, содержащий определяемое вещество уже в форме окрашенного соединения. Так, например, при определении марганца в виде перманганата пользуются раствором перманганата калия в качестве стандарта.

Для нахождения количества вещества, необходимого для достижения равенства окрасок при колориметрическом титровании, полезно поступать следующим образом. Стандартный раствор добавляют в пробирку  $S$  (стандарт) до тех пор, пока интенсивность окрасок не станет приблизительно одинаковой. Стандартный раствор затем добавляют небольшими порциями, сравнивая окраски после каждого добавления, и отмечают количество его, соответствующее еще заметной разнице между  $x$  и  $S$ . Продолжают добавление стандартного раствора, пока  $S$  не станет определенно интенсивнее, чем  $x$ . Если  $a_1$  — количество стандарта, при котором  $S$  чуть слабее, чем  $x$ , а  $a_2$  — количество, при котором  $S$  немного интенсивнее, чем  $x$ , то количество определяемого вещества в анализируемом растворе можно принять равным  $\frac{a_1 + a_2}{2}$ . Ошибка не должна превышать 5%.

Второй метод, обычно называемый методом уравнивания, применяется при работе с колориметром Дюбоска. Главное преимущество метода заключается в легкости, с которой  $l_s$  (или  $l_x$ ) можно изменять для достижения равенства окрасок, а затем точно измерять. Предполагается, что растворы подчиняются закону Бера.

Колориметр Дюбоска имеет ограниченное применение при определении веществ в очень малых концентрациях, так как величина  $l$ , обуславливающая величину произведения  $c_x l_x$ , ограничена высотой стаканчика (около 50 мм). Часто при определении следов вещества анализируемый раствор может иметь сравнительно большой объем, и в таком случае вместо колориметра можно воспользоваться пробирками для сравнения окрасок. Следует также заметить, что колориметр Дюбоска нельзя применять, если реактив или растворитель заметно окрашены. Поглощение света водой в слое толщиной в несколько сантиметров слишком мало, чтобы оказывать какое-либо влияние.

Применяя колориметр, необходимо соблюдать следующие меры предосторожности. Следует удостовериться, действительно ли указатель каждой шкалы находится на нуле, когда погружаемый цилиндр соприкасается с дном стаканчика. Стаканчики не следует менять местами. Стаканчики и погружаемые цилиндры должны быть совершенно чисты. Оптическое совершенство прибора следует испытать таким образом. Наполняют оба стаканчика стандартным раствором окрашенного вещества, которое желают определить, и устанавливают один из них на высоте, дающей достаточную интенсивность окраски и позволяющей отсчитывать высоту слоя жидкости с небольшим процентом ошибки. Затем устанавливают второй стаканчик так, чтобы обе половинки поля зрения были одинаковы, и повторяют отсчет приблизительно 10 раз. Среднее из отсчетов должно совпадать с положе-



нием неподвижного стаканчика с точностью до 1—2%, иначе отсчет неизвестного раствора корректируют с помощью найденного отношения. При сомнении в точности прибора поступают также следующим образом. Один из стаканчиков, скажем Л (левый) наполняют стандартным раствором и устанавливают на подходящей высоте. Правый стаканчик П наполняют тем же стандартным раствором и берут среднее из 10 отсчетов, при которых получается равенство окраски. Стаканчик П опорожняют, споласкивают анализируемым раствором и затем наполняют им. Находят точку равновесия, передвигая стаканчик П по высоте и беря среднее из достаточного числа отсчетов. Концентрация неизвестного раствора  $c_x$  будет равна  $P_s/P_x \cdot c_s$ , где  $P_s$  и  $P_x$  — средние величины из отсчетов, полученных со стандартным и анализируемым растворами в правом стаканчике; левый стаканчик все время находился на одной высоте.

Для освещения можно применять дневной свет или искусственный надлежащего цветового состава. Белую стеклянную пластинку под стаканчиками устанавливают под углом, при котором получается оптимальное освещение при пользовании дневным светом; эту пластинку следует содержать в чистоте, так как иначе обе половины поля зрения могут оказаться различно окрашенными, когда на самом деле достигнуто равновесие, или же окажется невозможным уравнивать два раствора из-за различия в оттенках. То же может случиться, если какая-либо другая поверхность на пути лучей света будет недостаточно чистой.

В литературе описаны методы, при которых стандартный раствор заменяют твердым телом, имеющим окраску анализируемого раствора. Для этой цели, например, можно пользоваться пластинками цветного стекла или окрашенной пленкой желатины на стекле. В другом методе<sup>7</sup> обходятся без стандартного раствора, применяя монохроматический свет соответствующей длины волны и изменяя толщину слоя окрашенного раствора, пока окраска его не сравняется с окраской дымчатого стекла или тонкой проволочной сетки, имеющей оптическую плотность в 0,5.

Точность сравнения окрасок можно представить, если привести величину среднего отклонения для одной установки стаканчика. Табл. 5 содержит некоторые данные, показывающие точность сравнения растворов при различной окраске и в случае хромата калия — при разной концентрации. Среднее отклонение было получено в каждом случае из 10 отсчетов. Для освещения применялся дневной свет (облачное западное небо после полудня). Можно заключить, что оттенок раствора мало сказывается на точности сравнения. При подходящей интенсивности окраски,

<sup>7</sup> Dognon, C. r. soc. biol. 129, 467 (1938).

среднее отклонение в сущности одинаково для растворов красного, желтого, зеленого и синего цвета и составляет несколько меньше 1%. Следует указать, что яркость поля является важным фактором, определяющим точность сравнения. При слабом освещении среднее отклонение становится больше. Поэтому применение светофильтров в комбинации с колориметром Дюбоска для сравнения бледноокрашенных растворов имеет сомнительную ценность.

Таблица 5

Точность сравнения интенсивностей окраски посредством колориметра Дюбоска

Раствор	Элемент	Содержание элемента $\gamma/\text{см}^2$					
		10	20	60	100	300	35 000
		среднее отклонение при простой установке в %					
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	Cr	6,0	2,5	1,1	0,8	1,8	—
$\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_4\text{OH}$	Cu	—	—	—	1,0	—	—
$\text{Fe}^{3+} + \text{CNS}^-$	Fe	0,8	—	—	—	—	—
$\text{NiCl}_2$	Ni	—	—	—	—	—	0,6

При малой интенсивности окрасок (меньше той, при которой применим закон Вебера) среднее отклонение соответствует постоянному количеству данного окрашенного вещества, которое связано с величиной чувствительности, но, очевидно, меньше ее (стр. 51) <sup>8</sup>. Для хромата калия это постоянное количество приблизительно равно  $0,5 \gamma \text{ Cr}$  на  $1 \text{ см}^2$ . Эта величина важна как показатель точности определения малых количеств компонентов, достижимой при применении колориметра Дюбоска. Вычисляя точность, получаемую при сравнении неизвестного раствора со стандартным, необходимо помнить, что в действительности про-

<sup>8</sup> Читатель может прийти к заключению, что величину  $S$  (стр. 55) можно получить из среднего отклонения, наблюдаемого при сравнении двух очень слабо окрашенных растворов данного вещества. Пусть  $q$  — количество вещества в слое раствора с единицей поперечного сечения, соответствующее величине среднего отклонения. Легко показать, что отклонение, вдвое большее по величине, чем среднее отклонение, может случиться в среднем всего один раз при 10 наблюдениях; другими словами, в 9 наблюдениях из 10 более концентрированный раствор будет казаться наблюдателю более интенсивно окрашенным, и величину  $2q$  можно принять равной  $S$ . Найденная таким способом чувствительность может несколько отличаться от величины  $S$ , полученной при определении ее в пробирках, вследствие различных условий наблюдения.

изводятся два сравнения для исключения ошибки, вызываемой неравноценностью обеих сторон колориметра, а именно: один раз сравнивают стандарт со стандартным же раствором и второй раз — анализируемый раствор со стандартом. Предположим, желательно знать, какой точности можно достигнуть с помощью колориметра Дюбоска при определении  $20 \gamma$  Сг в виде хромата в 10 мл раствора. Примем для простоты, что раствор заполняет стаканчик колориметра до высоты около 50 мм, т. е. до возможного максимума. Тогда  $Q = 10 \gamma/\text{см}^2$ , и среднее отклонение при отсчете будет равно 6% по данным табл. 5. Если сделать 10 отсчетов, сравнивая стандартный раствор со стандартным и анализируемый раствор со стандартным, то среднее отклонение (ошибка) для отношения концентрации стандарта к анализируе-

мому раствору будет равно  $\frac{6 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{10}}$ , или 2,7%. С помощью

таблицы вероятностей можно найти, что вероятность получения в опыте средней погрешности в пределах 5% от истинного содержания будет 0,7 — число, показывающее, что ошибка не более 5% мало вероятна. Однако вероятность средней ошибки меньше 10% будет уже 0,96. Это число достаточно велико для обоснованного ожидания того, что погрешность сравнения будет не больше 10%. Будет ли точность получаемых результатов характеризоваться той же степенью погрешности, это зависит от таких факторов, как устойчивость окраски, ее воспроизводимость и подчинение закону Бера, не говоря уже о влиянии посторонних веществ. Кроме того, правильность получаемых результатов будет зависеть от относительных высот слоя стандартного и анализируемого растворов в точке равновесия.

Третий метод, иногда называемый методом разбавления, редко применяют в колориметрии; однако он может иногда с успехом применяться при определении следов веществ (стр. 69). Применение его возможно в методах экстракции, если реактив бесцветен (или, если он будучи окрашенным, не извлекается растворителем). Например, можно встряхивать водный раствор с небольшим объемом растворителя, не смешивающегося с водой, в пробирке, закрытой стеклянной пробкой, и затем добавлять из бюретки растворитель, пока окраска окрашенного слоя не сравняется с окраской слоя в анализируемом растворе (при наблюдении сбоку).

Ясно, что при таком методе равенство окраски достигается при разной концентрации реактива в сравниваемых растворах. Следовательно, если количество реактива влияет на интенсивность окраски, то и концентрация определяемого вещества в сравниваемых растворах может оказаться неодинаковой. Метод поэтому должен применяться с осторожностью.

## Фотоколориметрия

Для определения равенства окрасок можно пользоваться фотоэлементом. Из методов, указанных на стр. 57, в фотоколориметрии применяются второй и третий методы. В литературе описан фотоколориметр, построенный по принципу колориметра Дюбоска для визуального наблюдения<sup>9</sup>. Если преодолеть оптические трудности в конструировании подобных приборов, то применение их, несомненно, будет полезным. Теоретически такие приборы лучше, чем фотоэлектрические фильтрфотометры, работающие при постоянной толщине слоя; они лучше в том отношении, что гетерохроматичность света не будет вызывать кажущихся отклонений от закона Бера. Практически это будет верно лишь в том случае, если оба фотоэлемента имеют одинаковую спектральную чувствительность. Так как для выделения ограниченной полосы длин волн обычно применяют светофильтры, это условие не должно создавать каких-либо серьезных препятствий. Фильтрфотометр с двумя фотоэлементами можно применить в качестве фотоколориметра, как это описано на стр. 69, и такой способ работы иногда представляет некоторые преимущества при определении следов веществ.

## II. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Спектрофотометрические методы имеют ряд преимуществ перед колориметрическими. Можно повысить чувствительность, измеряя поглощение раствора при минимальной прозрачности. Применяя фотоэлемент, можно производить измерения в ультрафиолетовом или в инфракрасном свете. Можно исключить или свести к минимуму влияние посторонних окрашенных веществ, работая при соответствующей длине волны. В объективной спектрофотометрии может быть получена большая точность, чем в обычной колориметрии. Кроме того, если приходится делать много определений, то с помощью объективных спектрофотометрических методов их можно производить более быстро и с меньшим утомлением, чем при субъективной колориметрии.

Детальная оценка приборов, применяемых в спектрофотометрии не входит в задачи этой книги и обсуждение здесь будет ограничено кратким общим обзором, причем особое внимание будет уделено методам измерения.

Как указывает название, спектрофотометр является прибором для измерения интенсивности света различной длины волн, прошедшего через раствор или другую среду или отраженного ими. Он состоит в основном из монохроматора (призмного или

---

<sup>9</sup> Goudsmit, Summerson, J. Biol. Chem. 111, 421 (1935); Bernheim, Revillon, Ann. fals. 29, 5 (1936).

с дифракционной решеткой) для получения «монохроматического света», одной или нескольких кювет для помещения анализируемого и стандартного растворов и фотометрического устройства для субъективного или объективного измерения интенсивности прошедшего через раствор света. Вместо монохроматора можно применять светофильтры для выделения более или менее узкого участка спектра из света источника с непрерывным спектром. Такие приборы называются фильтрфотометрами.

#### А. ВИЗУАЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ <sup>10</sup>

Эти приборы (часто фильтрфотометры) действуют по следующему принципу. От одного источника идут два пучка света; из них один проходит через раствор, прозрачность которого определяется, другой — через контрольную кювету, содержащую воду или раствор реактива. Оба пучка оптически соединяются так, что наблюдатель видит обе половины поля зрения, причем каждая из них освещена своим пучком света. Интенсивность пучка света, служащего для сравнения, уменьшается так, что она становится равной интенсивности другого пучка, и обе половины поля зрения становятся равными по интенсивности окраски. Для этого применяют один из следующих методов:

1. Отверстие входного зрачка изменяют при помощи диафрагмы или щели <sup>11</sup>.

2. Свет направляют через две поляризующие призмы, одна из которых может вращаться для изменения количества пропускаемого света.

3. Применяют нейтральный поглощающий свет клин, передвигаемый в направлении его длины (в комбинации с компенсационным клином, служащим для получения однородной плотности).

Эти приборы могут быть градуированы для отсчета величин прозрачности, абсорбции или экстинкции. Преимуществом их перед некоторыми фотоэлектрическими фильтрфотометрами, в которых используются вентильные фотоэлементы, является возможность применения высокоселективных светофильтров. Последние пропускают недостаточное количество света, чтобы можно было применять их с фотоэлементами.

---

<sup>10</sup> Краткую оценку см.: Müller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 706 (1941); Gibb, Optical Methods of Chemical Analysis, стр. 79, 141, N. Y. 1942. \* Прибором этого типа, наиболее известным в СССР, является фотометр Пульфриха. \*

<sup>11</sup> Pulfrich, Z. Instrumentenk. 45, 35, 61, 109, 521 (1925). О применении см.: C. Urbach, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie, Wien 1932; Heilmeyer, Medizinische Spectrophotometrie, Jena 1933; Ashley, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 72 (1939).

При применении приборов этого типа для определения концентрации анализируемого раствора обычно необходимо строить калибровочную кривую. Если раствор окрашенного компонента следует закону Бера и если свет, пропускаемый светофильтром, достаточно «монохроматичен», то нанесение на график экстинкции в зависимости от концентрации дает прямую линию (стр. 49).

Точность, достижимая в оптимальной области измерения экстинкции, определяется законом Вебера. При наиболее благоприятных условиях тренированный наблюдатель может обнаружить разницу в 1% в яркости двух соприкасающихся полей.

Ошибка в определении концентрации как функция экстинкции дается выражением:

$$\frac{dc}{c} = - \frac{0,43}{E} \cdot \frac{dI}{I}$$

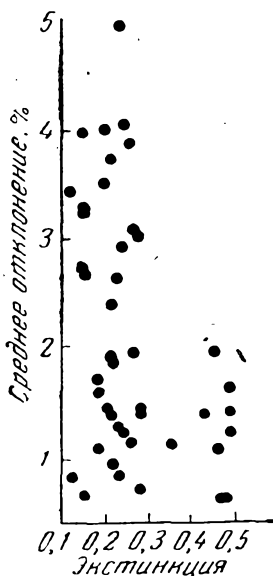


Рис. 10. Величина ошибки при визуальной фотометрии как функция от экстинкции <sup>11a</sup>.

Если закон Вебера применим для очень малых величин интенсивности света и если не имеется ограничений со стороны прибора, точность будет тем большей, чем больше величина экстинкции. И действительно, визуальный спектрофотометр дает наиболее точные результаты, если прозрачность равна 10—20%; из предыдущего равенства видно, что ошибка в 1% при определении прозрачности в этой области вызывает соответствующую ошибку около 0,5% в вычисленной концентрации. При прозрачности, равной 90%, ошибка в определении концентрации должна быть, на том же основании, около 10%. Конечно, точность можно повысить, если сделать несколько отсчетов и взять среднее, как это принято при пользовании колориметром Дюбоска. Практически достигаемая точность графически представлена на рис. 10.

#### Б. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В последние годы в фотометрии широко применяют фотоэлементы. Имеется много типов фотоэлектрических спектрофотометров для колориметрического анализа. Многие из них являются фильтрофотометрами. В некоторых приборах исполь-

<sup>11a</sup> Ashley, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 75 (1939).

зуются фотоэлементы с запирающим слоем, в других—эмиссионного типа <sup>12</sup>.

Фотоэлектрические методы, применяемые в колориметрическом анализе, можно подразделить следующим образом.

### 1. Методы с применением одного фотоэлемента

а) Обычные. Кювета, содержащая воду или разбавленный раствор реактива, помещается на пути пучка света, падающего на фотоэлемент. Получающийся фототок измеряется каким-либо подходящим устройством; так, например, микроамперметр (стрелочный гальванометр) с малым внутренним сопротивлением можно применять в соединении с фотоэлементом с запирающим слоем. Измеренная величина является мерой интенсивности света  $I_0$ . Затем вместо кюветы с контрольным раствором ставят такую же кювету, содержащую раствор окрашенного вещества, и измеряют интенсивность пучка света  $I$ . Если характеристика фотоэлемента линейная, отношение соответствующих фототоков  $I/I_0$  дает прозрачность раствора. Главное требование, которое должно выполняться при этом методе, — постоянство источника света в течение того интервала, когда измеряются оба фототока. Линейная характеристика фотоэлемента желательна, но не необходима, если пользуются стандартной кривой при нахождении концентрации анализируемого раствора, как это вообще имеет место.

б) С прерывистым пучком света. Посредством соответствующего приспособления пучок света быстро попеременно пропускается через анализируемый и контрольный растворы и получающиеся фототоки уравнивают, признаком чего является отсутствие пульсирующего фототока.

### 2. Методы с применением двух фотоэлементов

В этих методах измеряется разница в интенсивности двух пучков света. Колебания интенсивности источника света автоматически компенсируются, если только прибор собран по надлежащей схеме.

а) От одного источника проходят два пучка света: один через анализируемый, а другой через контрольный раствор и попадают на фотоэлементы. Измеряется разность фототоков и эта

<sup>12</sup> Описание приборов и сравнительную оценку фотоэлектрических методов в аналитической химии со многими ссылками см.: Müller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 1 (1939); Kortüm, Angew. Chem. 50, 193 (1937). См. также Gibb, Optical Methods of Chemical Analysis, N. Y. 1942. \* Ср. также: И. П. Алимарин, Фотоэлектрические колориметры с селеновыми фотоэлементами и применение их в химическом анализе. М. 1944 \*.

разность соответствует свету, поглощенному анализируемым раствором, если фотоэлементы были первоначально установлены так, что они давали равные фототоки. Токи противоположных фотоэлементов измеряют по отклонению стрелки гальванометра или же ток одного фотоэлемента уравнивают другим посредством соответствующего устройства в цепи; гальванометр тогда используется как нуль-инструмент. Оба фотоэлемента должны иметь линейную характеристику и идентичную цветовую чувствительность, если применяемый свет не монохроматичен.

б) Устройство такое же, как в (а), с той только разницей, что количество или интенсивность света в контрольном пучке применением переменной диафрагмы или другого приспособления уменьшается до тех пор, пока результирующий фототок не станет равным нулю.

Можно сделать некоторые замечания по поводу отдельных из этих методов. В одном хорошо известном приборе, часто применяемом, особенно в клинических лабораториях, используется система, приведенная выше (1,а). Это фильтрфотометр с вентильным фотоэлементом и стрелочным гальванометром (микроамперметром) для измерения фототока. Трансформатор со стабилизатором напряжения питает лампу с вольфрамовой нитью накаливания. Кюветы помещают в скользящую рамку, передвигаемую в направлении, перпендикулярном к пучку света, идущему от лампы к фотоэлементу. Для определения прозрачности раствора поступают следующим образом. Помещают соответствующий светофильтр в гнездо перед фотоэлементом и две кюветы с плоскопараллельными стенками наполняют одну раствором окрашенного вещества, а другую контрольным раствором (вода или раствор реактива, имеющий ту же концентрацию, что и анализируемый раствор). Эти кюветы помещают рядом в держатель так, чтобы перед фотоэлементом находилась контрольная кювета. Включают свет, присоединяют гальванометр и регулируют ирисовую диафрагму между источником света и контрольной кюветой так, чтобы стрелка гальванометра показывала приблизительно 100 делений. Показания гальванометра могут сначала довольно быстро падать, но через несколько минут стрелка его останавливается, и тогда ирисовую диафрагму тщательно устанавливают так, чтобы стрелка гальванометра показывала точно 100,0 (соответственно 100% прозрачности). Быстро передвинув держатель с кюветами, помещают окрашенный раствор перед фотоэлементом и сразу отсчитывают показания гальванометра (с точностью до 0,1 деления). Полученная величина представляет процент прозрачности. Отсчет повторяют столько раз, сколько требуется для получения желаемой точности, устанавливая каждый раз отсчет при контрольном растворе на величине 100. Если напряжение в сети не слишком колеблется, отсчеты в боль-



ипинстве случаев совпадают в пределах 0,2 делений шкалы. При постоянном освещении фототок постепенно падает в результате «утомления» фотоэлемента, но это изменение так ничтожно, что не вносит заметной ошибки в отсчеты, если их производить для контрольного и анализируемого растворов в течение нескольких секунд один за другим.

Обычный тип фотометра с двумя фотоэлементами дает возможность производить измерения несколькими способами.

**Метод прямого отсчета.** Обе кюветы наполняют водой и устанавливают одну или обе ирисовые диафрагмы так, чтобы гальванометр показывал нуль. Затемняют один из фотоэлементов (например, правый) и устанавливают сопротивление так, чтобы стрелка гальванометра показывала 100 делений (соответственно 100% абсорбции). Раствор, абсорбцию которого необходимо измерить, помещают против правого фотоэлемента и освещают его. Получаемый отсчет по гальванометру представляет процент абсорбции.

**Компенсационный метод.** Кюветы наполняют водой и одну из ирисовых диафрагм (левая) устанавливают на нуле. Отверстие другой ирисовой диафрагмы регулируют так, чтобы гальванометр не показывал отклонения. Заменяют воду с правой стороны анализируемым раствором и гальванометр доводят до нуля, изменяя отверстие левой диафрагмы. Отсчет на последней дает величину абсорбции.

**Метод дублирования.** Этот метод относится, собственно, к обычному колориметрическому и приводится здесь ради удобства. Можно работать по одному из следующих двух способов.

а) **Дублирование посредством замещения.** Устанавливают нулевую точку прибора, как при методе прямого отсчета, помещают анализируемый раствор против правого фотоэлемента и изменяют сопротивление, пока гальванометр не будет показывать 100 или какую-нибудь другую, достаточно большую величину. Заменяют анализируемый раствор кюветой, содержащей отмеренный объем реактива, и из бюретки добавляют в нее по каплям стандартный раствор, пока отклонение стрелки не будет такое, какое было при анализируемом растворе. Если  $V$  — объем раствора реактива,  $v$  — израсходованный объем стандартного раствора и  $c$  — его концентрация, то концентрация вещества в анализируемом растворе равна

$$c_x = \frac{cv}{V+v}$$

б) **Дублирование путем прямого сравнения.** Устанавливают прибор на нуль при наибольшей чувствительности гальванометра и наполняют одну кювету анализируемым раствором с реактивом, а другую — определенным объемом разбавлен-

ного раствора реактива. В последнюю добавляют стандартный раствор определяемого вещества, пока стрелка гальванометра не станет снова на нулевое деление. Если спектральная чувствительность обоих фотоэлементов неодинакова, то первоначальную установку на нуль следует производить с окрашенными растворами пробы в обеих кюветках.

Перед тем как рассматривать относительную ценность различных методов, основанных на применении фотоэлементов, следует сказать несколько слов о зависимости между ошибкой, получаемой при измерении прозрачности или абсорбции, и результирующей ошибкой в измерении концентрации. Величину ошибки в определении концентрации, в зависимости от погрешности, с которой определена прозрачность раствора, можно вычислить из выражения, приведенного на стр. 66. Оно показывает, что первая ошибка является функцией экстинкции раствора. Если абсолютная ошибка при определении прозрачности составляет 1%, то при разном  $I$  соответствующая ошибка в определении концентрации будет составлять <sup>13</sup>:

$I, \%$ . . . .	90	80	70	60	50	40	30	20
$dc/c, \%$ . .	10,7	5,6	4,0	3,3	2,9	2,7	2,8	3,2

Наиболее благоприятные пределы прозрачности 20—60%; в этих пределах величина ошибки довольно постоянна. При определении следов веществ аналитик часто вынужден работать с растворами, имеющими прозрачность большую, чем 80%. Величина ошибки при определении концентрации в пределах от 80 до 100% для всех практических целей может быть выведена из формулы  $\frac{100}{100-I} dI$ .

Метод прямого отсчета с двумя фотоэлементами требует наличия постоянного по интенсивности источника света совершенно так же, как и при обычном методе с одним фотоэлементом. Этого можно избежать, применяя сбалансированную схему, или можно, по крайней мере, достигнуть того, что небольшие изменения в интенсивности света не будут заметно сказываться. При благоприятных условиях более важной становится ошибка в отсчете по шкале. Ошибка при установке стрелки гальванометра на 100 и при последующем отсчете прозрачности или поглощения, не должна превышать 0,2 деления шкалы; это соответствует ошибке в 0,6% концентрации при 50% прозрачности, если принять, что

<sup>13</sup> Эти величины пригодны лишь в том случае, если соотношение между концентрацией и величиной экстинкции представляет прямую линию. Если раствор не подчиняется закону Бера, величину ошибки в вычислении концентрации, соответствующую заданной ошибке в измерении прозрачности, можно найти с помощью кривой, на которой абсорбция нанесена в зависимости от  $\lg c$ . См.: Ringbom, Z. anal. Chem. 115, 332 (1938/39).

при построении калибровочной кривой не было допущено ошибки. При 95% прозрачности соответствующая погрешность в пересчете на концентрацию составит 4%.

В компенсационном методе небольшие колебания в интенсивности источника света влияют мало, и фактором, ограничивающим точность анализа, будет, вероятно, правильность компенсационного устройства и точность отсчета на нем. При этом предполагается, что обращено должное внимание на случайные ошибки и на явления утомляемости вентильных фотоэлементов. Необходимо выждать достаточный промежуток времени перед окончательной установкой компенсационного приспособления, а также избегать ненужного изменения в освещении компенсационного фотоэлемента. Практически этот метод, в общем, не имеет преимуществ перед методом прямого отсчета, если имеется в распоряжении источник света, постоянный по интенсивности.

Методы дублирования имеют некоторые преимущества: неподчинение окрашенной системы закону Бера — истинное или кажущееся — не имеет значения. Если необходимо сделать только несколько определений, то метод дублирования имеет преимущество, так как не нужно строить калибровочную кривую. В методе дублирования посредством замещения небольшие изменения в интенсивности источника света могут оказывать заметное влияние. В противоположность всем другим методам при методе прямого сравнения анализируемого и стандартного растворов можно работать при полной чувствительности фотоэлементов, что очень важно при определении следов веществ. Кроме того, при этом методе небольшие изменения в интенсивности источника света едва ли влияют на результаты. Следующие данные характеризуют пригодность метода<sup>19</sup>. При желтом светофильтре и 5-ваттной лампочке прибор (фотометр с вентильными фотоэлементами) при полной чувствительности давал отклонение в 9 делений шкалы на каждый процент изменения абсорбции. Другими словами, если ошибка установки по шкале при дублировании окрасок равна 0,5 деления (погрешность, возможная при тщательной работе), то ошибка в определении прозрачности будет составлять около 0,05%; это соответствует погрешности в определении концентрации около 0,15%, если прозрачность равна 50%. Если же прозрачность раствора равна 95%, концентрацию можно определить с точностью 1% или около этого при условии, что воспроизводимость остается приблизительно одинаковой при низких величинах экстинкции. Конечно, этот вывод предполагает хорошую воспроизводимость и устойчивость окрашенного вещества (стр. 77); результаты показывают, на что можно рассчитывать при благоприятных условиях. При других светофильтрах чувствительность ниже, чем при желтом, так как фотоэлемент с запирающим слоем имеет пониженную чувствительность к свету

с другими длинами волн <sup>13a</sup>. Это характеризуется следующими результатами (величины представляют отклонение стрелки в делениях шкалы на каждый процент абсорбции):

Цвет светофильтра . .	Синий	Красный	Сине-зеленый	Зеленый	Без светофильтра
Отклонение стрелки . .	1,1	4,0	4,6	5,0	9,4

Укажем, что невозможно повысить дифференциальную чувствительность двух фотоэлементов, применяя более интенсивный источник света или более чувствительный измерительный прибор, так как имеется предел для постоянства тока фотоэлементов. При большой интенсивности света фототок становится более изменчивым, и нулевая точка сдвигается. Результаты более воспроизводимы, если используются светофильтры для понижения интенсивности света и если растворы поглощают довольно сильно. Для определения следов веществ этим методом желательно дальнейшее изучение условий, обеспечивающих точность измерений при небольшом различии в прозрачности.

### В. СВЕТОФИЛЬТРЫ

Для получения максимальной чувствительности прозрачность разбавленных растворов следует определять при длине волны, соответствующей минимуму прозрачности, исключая случаи, когда имеются серьезные соображения против этого. Применяя спектрофотометр, можно монохроматором выделить свет определенной длины волны или, вернее, узкую полосу ряда длин волн. Это идеальное устройство; однако можно получать хорошие результаты и с помощью фотометра со светофильтрами. Растворы большинства соединений, в виде которых определяют вещества в колориметрическом анализе, имеют широкие полосы поглощения; с такими растворами подходящие светофильтры часто дают практически такие же результаты, как и монохроматор. Обычно применяют стеклянные светофильтры <sup>14</sup>. Однако пользуются также и желатиновыми (окрашенная желатиновая пленка, смонтированная между стеклами <sup>15</sup>). Иногда применяют подходящие

<sup>13a</sup> ★ Это справедливо лишь в отношении селеновых фотоэлементов. Сульфидно-серебряные фотоэлементы, например, будут иметь максимальную чувствительность при красном светофильтре. ★

<sup>14</sup> См. ★ Техн. Энци., Справочник физ.-хим. величин 9, 253 ★ Corning Glass Works, Glass Color Filters; Fish-Schurman Corporation, Jena Colored Optical Filter Glasses; Hodgman, Lange, Handbook of Chemistry and Physics; International Critical Tables, стр. 271, т. 5, 1929. О серии светофильтров, пригодных для применения в фотометре с нейтральным серым клином, см.: Clifford, Brice, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 218 (1940).

<sup>15</sup> Eastman Kodak Company, Wratten Light Filters.

растворы, помещаемые в кюветы<sup>16</sup>. Желатиновые светофильтры чувствительны к нагреванию и спектральная характеристика некоторых из них заметно меняется при продолжительном воздействии сильного света. Стеклонные светофильтры обычно не меняются под действием света. Напомним, что с некоторыми типами фотоколориметров нельзя применять очень селективные светофильтры, так как они пропускают слишком мало света.

Если при измерении поглощения применять не монохроматичный свет, то могут наблюдаться кажущиеся отклонения от закона Бера.

Если главные длины волн освещающего света находятся по одной стороне полосы поглощения, как это показано на рис. 11, можно не получить прямой зависимости между экстинкцией и концентрацией окрашенного вещества даже при подчинении закону Бера. Иногда бывает, что желтые растворы кажутся неподчиняющимися закону Бера, так как применяемые синие или фиолетовые светофильтры недостаточно селективны. Даже при пользовании монохроматором иногда наблюдаются отклонения от прямолинейности, если максимум абсорбции очень резко выражен и если ширина щели слишком велика или если в выходящем пучке имеется случайный или рассеянный свет. Хорошее приближение к прямолинейной зависимости между

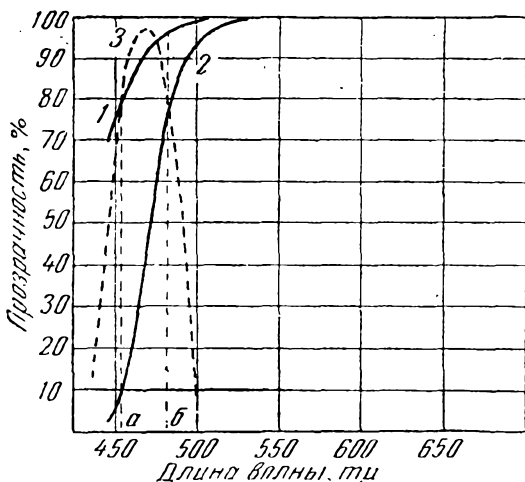


Рис. 11. Кажущееся неподчинение закону Бера при измерении прозрачности растворов хромата калия при помощи синего светофильтра:

1 — кривая прозрачности раствора, содержащего около 0.5 г/мл  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 2 — кривая раствора приблизительно с 5 г/мл  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; 3 — кривая прозрачности светофильтра.

Предположим, что свет, пропускаемый светофильтром, состоит из лучей двух длин волн  $a$  и  $b$ . Очевидно, что сумма света, пропущенного  $a$  и  $b$ , будет большей для 2, чем это должно было бы быть по сравнению с 1, вследствие того, что разница в пропускании двух растворов больше у  $a$ , чем у  $b$ . Такое же положение существует для двух других аналогичных длин волн света, пропускаемых светофильтром. Поэтому при более высоких концентрациях экстинкции получается меньше, чем это должно было бы быть, и графическая зависимость экстинкции от концентрации дает кривую, изогнутую к оси  $x$ . Размеры отклонения от прямой линии будут зависеть от чувствительности фотоэлемента для света различных длин волн.

<sup>16</sup> О составе избирательно абсорбирующих растворов см.: International Critical Tables, стр. 160, т. 7 (1929); Bowen, J. Chem. Soc. 1935, 76.

экстинкцией и концентрацией можно легко получить, если полоса поглощения широка и находится посредине видимого спектра; при этих условиях легко подобрать требуемый светофильтр. Так, растворы перманганата калия имеют широкую полосу поглощения в зеленой части спектра; в этом случае зеленый светофильтр, кривая пропускания которого более или менее обратно симметрична кривой пропускания раствора перманганата, будет давать прямолинейную зависимость или же очень близкое приближение к ней.

Зная кривую прозрачности окрашенного раствора, можно точно выбрать требуемую длину волны света или максимума прозрачности светофильтра. При отсутствии данных о характере кривой пропускания можно ограничиться выбором светофильтра, цвет которого наиболее близко соответствует дополнительному к цвету раствора.

Иногда, впрочем, этот способ не пригоден (нитрат неодима, см. рис. 5). Имея несколько светофильтров, обычно берут такой, с которым данный раствор показывает наименьшую прозрачность.

Если раствор окрашен посторонним веществом или если это вещество дает окраску при добавлении реактива, то можно найти такую длину волны, при которой окрашенное соединение определяемого вещества сильно поглощает свет<sup>16а</sup>, а постороннее вещество лишь слабо поглощает свет. Если прозрачность раствора определять при этой длине волны, то посторонние вещества будут мало мешать.

Если же раствор содержит два окрашенные вещества, имеющие значительно отличающиеся кривые поглощения, то можно определить оба вещества, измеряя прозрачность раствора при двух подходящих длинах волн и вычисляя концентрации по известным коэффициентам экстинкции.

Пример такого определения дан на стр. 143. Очевидно, что монокроматор в таких случаях дает лучшие результаты, чем светофильтры. Применяя последние, необходимо строить калибровочные кривые.

#### Г. КАЛИБРОВочНЫЕ КРИВЫЕ

Обычно при пользовании фильтрофотометром или спектрофотометром строят калибровочную или стандартную кривую для того вещества, которое определяют. При ее построении соответствующие количества определяемого вещества подвергают для образования окраски точно такой же обработке, как и анализируемый раствор, и затем определяют прозрачность при оптимальной длине

<sup>16а</sup> \* Эта длина волны не обязательно должна быть максимумом кривой \*.

волны<sup>17</sup>. Полученные величины экстинкции ( $\lg I_0/I$ ) наносят на график зависимости от концентрации вещества<sup>18</sup>. Если закон Бера сохраняет свою силу и нет осложнений вследствие гетерохроматичности света, получается прямая линия. Кривую можно использовать для последующих определений данного вещества, проводимых при тех же условиях. При экстинкции, прямо пропорциональной концентрации, для определения кривой достаточно всего несколько точек; много точек требуется обычно, если зависимость не выражается прямой.

Калибровочную кривую следует время от времени проверять. В большинстве случаев это достаточно хорошо можно сделать, проверив положение какой-либо одной точки, расположенной на некотором расстоянии от начала координат. При пользовании фотометром характеристики светофильтров и источника света могут со временем меняться, а это может повлечь изменение калибровочной кривой. Кроме того, иногда интенсивность окраски может зависеть от концентрации реактива, и если последний меняется при стоянии, калибровочную кривую проверяют каждый раз, когда производят определение. Лишь по неопытным аналитик, пользующийся спектрофотометром, будет вычислять концентрацию своих окрашенных растворов из наблюдаемой экстинкции, беря величину коэффициента экстинкции по литературным данным. Это требует применения света большой спектральной чистоты. Очень трудно определить абсолютное значение коэффициента экстинкции с точностью  $\pm 1\%$ ; но концентрацию раствора сравнением со сходным стандартным раствором при одинаковых условиях можно определить с точностью до нескольких частей на 10 тысяч<sup>19</sup>.

Как пример точности, достижимой с фотоэлектрическим спектрофотометром при пользовании калибровочной кривой, можно привести результаты определения железа (III) роданидом<sup>20</sup>. Несмотря на недостатки этой реакции (побледнение окраски и неподчинение закону Бера), железо в концентрации от

<sup>17</sup> Для удобства величину прозрачности анализируемого и стандартного растворов определяют при наполненной водой контрольной кювете фотометра. При построении калибровочной кривой обычно считают, что раствор, получаемый при слепом опыте (вода + реактив), имеет прозрачность, равную 100% (чтобы кривая проходила через начало координат). В некоторых случаях лучше, однако, в контрольную кювету помещать раствор, получаемый при слепом опыте. Это, например, желательно при определении прозрачности кислого раствора, содержащего иодиды, так как таким путем устраняется ошибка, вызываемая постепенным выделением вода под действием кислорода воздуха.

<sup>18</sup> Чтобы величины прозрачности не переводить в экстинкции, можно при вычерчивании калибровочной кривой пользоваться полулогарифмической бумагой.

<sup>19</sup> Kortüm, Angew. Chem. 50, 193 (1937).

<sup>20</sup> Halban, Zimpelman, Z. Elektrochem. 34, 387 (1928).

1 : 50 000 до 1 : 50 000 000 было определено с ошибкой меньше 1% во всех случаях, кроме одного:

Взято железа, γ . . . .	938	762	305,0	133,5	40,5	10,10	4,01	1,26
Найдено железа, γ . . .	938	760	304,7	133,8	40,7	10,02	4,07	1,27
Погрешность, % . . . .	0	-0,26	-0,1	+0,25	+0,5	-0,8	+1,5	+0,8

Толщина слоя раствора при этих определениях была 10 см, объем 50 мл.

### III. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК В КОЛОРИМЕТРИИ

При определении веществ колориметрическим методом наблюдаются три типа специфических<sup>21</sup> ошибок.

#### 1. Ошибки, берущие свое начало в системе

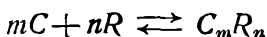
определяемое вещество + реактив → окрашенный продукт

Их можно подразделить на ошибки, связанные а) с воспроизводимостью окраски или другими аналогичными факторами, и б) с устойчивостью окраски.

2. Ошибки, вызываемые посторонними веществами; они могут вызывать как положительный эффект (образуя окраску), так и отрицательный (уменьшая интенсивность окраски, образуемой определяемым веществом).

3. Ошибки, возникающие при измерении или при сравнении интенсивностей окрасок.

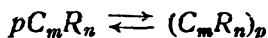
Ошибки третьего типа были рассмотрены достаточно подробно; на ошибках же первого и второго типа следует несколько остановиться. Необходимо убедиться, действительно ли при данных условиях выполнения цветной реакции для количественных целей получаются постоянные количества окрашенного продукта при одинаковых количествах определяемого элемента. Реакцию между последним и реактивом в простых случаях можно представить в виде общего уравнения



<sup>21</sup> Конечно, при колориметрических методах возможны ошибки, общие для всех количественных методов; иногда эти ошибки могут иметь большое значение. Такие ошибки, например, умаляют точность при непрямом колориметрическом методе, когда вещество определяют по окраске, образуемой другим веществом, о котором предполагают, что оно находится в определенном соотношении с первым. Так, при колориметрическом определении натрия его сначала осаждают в виде тройного ацетата (стр. 350) и затем в осадке определяют уран колориметрически. Главный недостаток этого метода — трудность получения урана в количестве, эквивалентном количеству натрия, вследствие неполного осаждения тройного ацетата и потерь при промывании.



Иногда устанавливается дальнейшее равновесие типа



и, кроме того, при реакции может получиться не одно окрашенное вещество, а несколько. Последнее, повидимому, имеет место при реакции между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и аммиаком и, возможно, также в случае реакции между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и роданидом. Желательно, но не необходимо, чтобы определяемый элемент практически нацело был превращен в окрашенный продукт. При построении калибровочной кривой единственное необходимое условие — воспроизводимость окраски при значительном изменении концентрации определяемого вещества. При большом избытке реактива (как это вообще имеет место) его количество, вступающее в реакцию, мало по сравнению с первоначально добавленным. Поэтому в выражении

$$\frac{[C_mR_n]}{[C]^m [R]^n} = k$$

величина  $[R]^n$  довольно постоянна и, следовательно,  $\frac{[C_mR_n]}{[C]^m}$  также постоянно. Если  $C$  и  $R$  бесцветны, это значит, что интенсивность окраски раствора будет пропорциональна общему количеству компонента лишь при значении  $m = 1$  и что подчинение закону Бера будет существовать, если нет других нарушающих факторов.

При выполнении цветной реакции следует контролировать pH среды, избыток реактива, время стояния перед измерением или сравнением интенсивности окраски и температуру, необходимую для развития окраски. Если эти факторы не нужно очень строго контролировать, то при устойчивости окрашенного продукта окраска, как правило, воспроизводима.

Устойчивость продуктов, образующихся при цветных реакциях, изменяется в широких пределах. Такие вещества, как перманганат и хромат, при подходящих условиях не изменяются в растворах в течение месяцев или даже лет. Но некоторые органические вещества, например продукты окисления бензидина перманганатом и другими сильными окислителями, разлагаются в течение минут или секунд. Как правило, органические реактивы дают менее устойчивые продукты, чем неорганические. Во многих случаях, однако, органические вещества достаточно устойчивы, чтобы, колориметрируя их, можно было получать точные количественные результаты.

Естественную тенденцию окрашенных веществ превращаться с течением времени в другие — бесцветные или менее интенсивно окрашенные, часто можно уменьшить или практически предотвратить соответствующими мерами предосторожности. Прежде

Таблица 6

**Методы, применяемые для устранения или уменьшения влияния  
посторонних веществ в колориметрическом анализе**

Способ устранения помехи	Примечания
<b>I. Постороннее вещество повышает результаты измерения</b>	
<b>A. Вещество окрашено, но от добавления реактива не изменяется</b>	
<p>1. Измеряют прозрачность раствора при той длине волны, при которой постороннее вещество практически не поглощает света, но при которой соединяемое определяемое вещество с реактивом поглощает сильно свет, или же пользуются методом I, Б, 1</p>	<p>Этот прием часто дает хорошие результаты.</p>
<p>2. Измеряют прозрачность раствора до и после добавления реактива.</p>	<p>Наиболее часто применяемый метод.</p>
<p>3. Измеряют прозрачность раствора после добавления реактива, поместив в контрольную кювету первоначальный раствор (оба раствора одинаковой концентрации). Прозрачность контрольного раствора принимают равной 100%.</p>	<p>Вариант предыдущего метода. Применяют при наличии достаточного количества анализируемого раствора.</p>
<p>4. Добавляют реактив (обычно комплексообразователь) для разрушения окраски постороннего вещества.</p>	<p>Метод пригоден при спектрофотометрии и при колориметрии.</p>
<p>5. Измерив прозрачность анализируемого раствора, содержащего реактив, добавляют вещество, которое уничтожает окраску, вызванную определяемым веществом, но не действует на окраску постороннего вещества, и снова определяют прозрачность.</p>	<p>Определяя марганец в виде перманганата в присутствии железа, перманганат разрушают перекисью водорода.</p>
<p>6. До прибавления реактива к стандарту добавляют постороннее вещество до уравнивания окраски стандарт с окраской анализируемого раствора.</p>	<p>Пригоден для колориметрирования по методу стандартных серий и по методу колориметрического титрования.</p>
<p>7. Окрашенное соединение определяемого вещества экстрагируют растворителем, не смешивающимся с водой, и измеряют прозрачность вытяжки.</p>	<p>Пример: определение кобальта в присутствии никеля экстрагированием роданида кобальта аммиачным спиртом.</p>
<b>Б. Вещество бесцветно или окрашено; с реактивом оно образует окрашенное соединение</b>	
<p>1. Измеряют прозрачность при двух подходящих длинах волн и вычисляют концентрацию определяемого вещества с помощью уравнений, в которые входят известные коэффициенты экстинкции обоих окрашенных соединений, или же пользуются методом I, А, 1.</p>	<p>Точность этого метода невысока, особенно, если постороннее вещество преобладает или если оно дает интенсивно окрашенное соединение. Пример см. на стр. 143</p>

Способ устранения помехи	Примечания
2. Мешающее вещество превращают в не реагирующее с реактивом соединение: а) посредством комплексообразования или б) посредством окисления или восстановления.	Весьма эффективный метод, удобный в применении и часто используемый.
3. Производят разделение, применяя предпочтительно метод, при котором непосредственно выделяется определяемый компонент.	Метод применяют, если другие не удаются; он пригоден для большинства элементов; к нему прибегают при определении ничтожных следов элементов. См. гл. II.

## II. Постороннее вещество *понижает* результаты измерения

Вещество препятствует или мешает реакции между определяемым веществом и реактивом, понижая интенсивность окраски (из-за образования комплекса, разрушения реактива и пр.)

### 1. Увеличение избытка реактива

Имеет ограниченное значение. Пригоден в тех случаях, когда мешающее вещество образует сравнительно слабый комплекс с определяемым веществом. Так, при определении железа (III) большой избыток роданида уменьшает ошибку, вызываемую фосфатами.

2. Находят экстинкцию  $E_x$ , которую дают  $x$  граммов определяемого вещества в  $V$  миллилитрах раствора. Добавляют  $a$  граммов определяемого вещества в объеме  $v$  миллилитров и измеряют экстинкцию  $E_{x+a}$  смеси ( $a$  должно быть сравнимо по величине с  $x$  и  $v$  должно быть мало). Если нет осложнений, то справедливо равенство

$$\frac{E_x}{E_{x+a}} = \frac{x/v}{x+a/v}, \text{ откуда } x = \frac{aV \frac{E_x}{E_{x+a}}}{V + v - V \frac{E_x}{E_{x+a}}}$$

3. Готовят стандартный раствор того же состава, что и анализируемый.

Этот метод применяют не часто, но во избежание больших ошибок им с успехом можно пользоваться для проверки результатов, получаемых с растворами неизвестного состава.

Иногда применим, как, например, при определении следов веществ в морской воде, в химических реактивах, или в других веществах, имеющих известный состав.

### 4. Как в 1, Б, 2

### Б. Отделяют определяемое вещество.

всего находят такие условия кислотности, концентрации реактива и т. д., при которых продукт реакции наиболее устойчив. Свет часто ускоряет разложение или же вызывает его. Например, комплекс роданида железа(III) в водном растворе заметно чувствителен к свету, дитизон и дитизонаты в органических растворителях постепенно разлагаются при освещении. Повышение температуры часто неблагоприятно влияет на устойчивость окраски, особенно при органических веществах. Растворы дитизона и дитизонатов различных металлов в четыреххлористом углероде и в хлороформе долго сохраняются почти без изменений, если их держать на льду, но очень быстро изменяются при 20—30°. Если органические вещества окисляются кислородом воздуха, то устойчивость окрашенной системы повышают, вводя восстановители, когда это возможно.

Неустойчивость является характерной особенностью коллоидных систем, и поэтому надо обращать особое внимание на влияние времени, если при определении получается коллоидный раствор труднорастворимого вещества (ср. стр. 234).

В табл. 6 приведены методы, применяемые для устранения ошибок, вызываемых посторонними веществами.

### Отклонения от закона Бера <sup>22</sup>

Здесь мы вкратце рассмотрим возможные причины отклонений от закона Бера. Прежде всего, закон Бера в том виде, как его обычно формулируют, является предельным случаем более точного соотношения

$$\lg \frac{I_0}{I} = \frac{n}{(n^2 + 2)^2} kc$$

в котором  $n$  — показатель преломления раствора <sup>23</sup>. Обычно  $n$  так мало изменяется при переходе от одной концентрации к другой, что коэффициент  $\frac{n}{(n^2 + 2)^2}$  можно не принимать во внимание.

Причина истинного отклонения окрашенной системы от закона Бера заключается во взаимодействии поглощающих свет молекул или ионов между собой или с посторонними веществами («солевой эффект»). Это ведет к изменению кривой поглощения света. У большинства неорганических веществ при малых концентрациях этот эффект невелик, но все же заметен. Бихромат калия показывает большие отклонения, чем большинство других солей (табл. 7). При определении следов вещества обычно имеют дело

<sup>22</sup> Материал, помещенный в этом разделе, основан на статье Kortüm, Seiler, *Angew. Chem.* 52, 687 (1939).

<sup>23</sup> Kortüm, *Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte*, стр. 65, Stuttgart 1936.

с очень разбавленными растворами, и серьезные ошибки от проявления этого эффекта, вероятно, не будут возникать. Более серьезно влияние нейтральных солей, так как в анализируемом растворе могут довольно часто содержаться в сравнительно высоких концентрациях некоторые соли, основания или, реже, кислоты.

Таблица 7

Примеры отклонений от закона Бера\*

K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> в 0,005 н. NaOH при 366 мμ		K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> в 0,005 н. NaOH при 436 мμ		K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> в 0,005 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при 366 мμ	
С (моль/л)	ε	С (моль/л)	ε	С (моль/л)	ε
1,38 · 10 <sup>-4</sup>	4609	6,8 · 10 <sup>-4</sup>	320,0	2,38 · 10 <sup>-5</sup>	2581,6
4,92 · 10 <sup>-4</sup>	4608	1,87 · 10 <sup>-3</sup>	319,75	8,50 · 10 <sup>-5</sup>	2596,2
2,66 · 10 <sup>-3</sup>	4617	3,7 · 10 <sup>-3</sup>	319,5	2,25 · 10 <sup>-4</sup>	2629,9
		6,8 · 10 <sup>-3</sup>	319,15	4,59 · 10 <sup>-4</sup>	2687,1
		3,7 · 10 <sup>-2</sup>	317,55	8,04 · 10 <sup>-4</sup>	2751,2
				4,35 · 10 <sup>-3</sup>	3172,4

\* Kortüm, Z. physik. Chem. 33B, 243 (1936).

Если в окрашенной системе существует равновесие между веществом, реактивом и окрашенным продуктом, как это мы только что видели, то возможны кажущиеся отклонения от закона Бера. Отклонения, вызванные этой причиной, нельзя прямо причислить к нарушениям закона Бера, так как этот закон устанавливает лишь, что величина экстинкции пропорциональна концентрации окрашенного вещества и не утверждает, что эта величина экстинкции должна быть пропорциональна концентрации вещества, которое образует окрашенное соединение. Кажущееся отклонение от закона Бера вследствие недостаточной монохроматичности применяемого света было уже рассмотрено.

#### IV. Требования к цветным реакциям, применяемым при определении следов вещества

Требования к цветным реакциям можно резюмировать следующим образом:

а) **Высокая чувствительность.** Это наиболее важное требование, если желают определять малые количества вещества. Воспроизводимостью и устойчивостью окрашенного продукта можно

отчасти пренебречь, чтобы достичь достаточно высокой чувствительности. Лучше иметь возможность определять малые количества вещества с погрешностью в 25%, чем вообще их не определять. С определенным малым количеством вещества достигаемая точность определения, при прочих равных условиях, прямо пропорциональна чувствительности используемой реакции.

**б) Специфичность или селективность.** Бряд ли существуют реактивы строго специфические, т. е. реагирующие только с одним веществом. Реактивы, однако, отличаются друг от друга по числу веществ, с которыми они могут давать более или менее чувствительные реакции, — свойство, обозначаемое термином селективность. Точнее, следует говорить о специфичности или селективности реакции, а не реактива. Дитизон, например, реагирует почти с двумя десятками металлов, однако при регулировании рН среды и при применении комплексообразователей с ним можно получать практически специфические реакции для ряда металлов. Хотя отсутствие селективности не дает основания, чтобы исключить реактив из числа применяемых при определении следов веществ, тем не менее селективность является желательным свойством, благодаря которому определение, в общем, можно произвести с меньшей затратой времени и труда.

**в) Хорошая воспроизводимость и устойчивость окраски.**

**г) Подчинение закону Бера.** Это менее важные требования, хотя и не менее желательные, чем остальные. Система, подчиняющаяся закону Бера, при прочих равных условиях более удобна в работе и обеспечивает большую точность, чем система, не подчиняющаяся закону Бера. Следует отметить, что окрашенная система должна следовать закону Бера, как это обычно и имеет место в случае растворимых окрашенных веществ. Даже если окрашенное вещество мало растворимо и получается коллоидный раствор, интенсивность окраски часто пропорциональна концентрации; системы, в которые входят цветные лаки, являются исключением (стр. 88). Как уже отмечено, выражение «подчинение закону Бера» часто употребляется не совсем правильно, а именно, для обозначения существования пропорциональности между интенсивностью окраски и аналитической концентрацией определяемого вещества.

### **Органические реактивы**

Колориметрическое определение следов веществ было бы очень затруднено без применения органических реактивов. Способность многих органических соединений давать интенсивно окрашенные внутрикомплексные соединения с металлами успешно используется в колориметрическом анализе и имеет особую ценность для определения малых количеств металлов. Часто орга-

нические реактивы имеют хорошую селективность, которая при соответствующих условиях может явиться основанием для по-  
длинно специфических реакций<sup>24</sup>.

Огромное количество органических соединений и легкость, с которой многие из них можно модифицировать, вводя различные группы для изменения растворимости, окраски и т. д., позволяют надеяться, что число используемых органических реактивов в будущем значительно увеличится.

Для определения следов веществ важным свойством многих металлоорганических комплексов является то, что они экстрагируются несмешивающимися с водой органическими растворителями, образуя более или менее интенсивно окрашенные растворы<sup>25</sup>.

Таким путем следы металлов часто можно отделить от больших количеств других веществ, а иногда и определить по окраске органического растворителя.

Некоторые органические реактивы образуют с металлами интенсивно флуоресцирующие комплексы; часть из них можно экстрагировать органическими растворителями.

Хотя органические реактивы играют важную роль при определении следов веществ, однако не все методы определения основаны на их применении.

Целый ряд неорганических реактивов и соединений использован для чувствительных и надежных методов определения следов металлов, например: марганца — в виде перманганата, хрома — в виде хромата, титана — с перекисью водорода, ванадия — с перекисью водорода или с фосфорновольфрамовой кислотой, мышьяка и других металлов — по образованию молибденовой сини, висмута и платины — с иодидом, золота и теллура — в виде коллоидных металлов и т. п.

## V. ФЛУОРИМЕТРИЯ

Некоторые из элементов можно определять по флуоресценции с большей чувствительностью и специфичностью, чем посредством колориметрических методов, и поэтому аналитик, занимающийся определением следов веществ, должен быть знаком с флуоресцентным анализом.

<sup>24</sup> О „специфических“ атомных группировках в органических соединениях см. Feigl, *Specific and Special Reactions*, N. Y. 1940; Файгль, Капельный анализ, 2-е изд., М. 1937; более позднее издание: Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, N. Y. 1939. ★ См. также: Кузнецов, ЖАХ 2, 67 (1947). ★

<sup>25</sup> Некоторые интенсивно окрашенные неорганические соединения также экстрагируются определенными органическими растворителями. Среди них можно отметить платинистохлористоводородную кислоту, висмутонидстоводородную кислоту и „молибденовую синь“.

Мы ограничимся лишь кратким изложением принципов последнего<sup>26</sup>.

Концентрация флуоресцирующего вещества в растворе определяется путем освещения последнего ультрафиолетовым светом и сравнением или измерением интенсивности излучаемого видимого света (рис. 12). Интенсивность флуоресценции является функцией ряда факторов:

$$F = AI_0(l - 10^{kcl})$$

где  $F$  — интенсивность флуоресценции;

$A$  — часть поглощенного света;

$I_0$  — интенсивность возбуждающего света;

$k$  — постоянная, зависящая от характера вещества, растворителя, длины волны и т. п.;

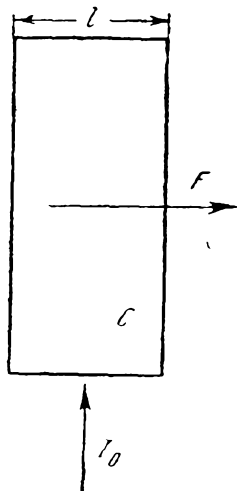
$c$  — концентрация флуоресцирующего вещества;

$l$  — длина слоя раствора.

Если произведение  $kcl$  мало, скажем, менее 0,01, данное выше выражение приобретает вид:

$$F = 2,3 AI_0 kcl$$

Рис. 12. Иллюстрация принципа измерения флуоресценции растворов.



и величина  $F$  тогда прямо пропорциональна концентрации вещества. Практически обычно линейное соотношение наблюдается в значительных границах концентрации; при более высоких концентрациях линия, представляющая зависимость  $F$  от  $c$ , изгибается по направлению к оси  $c$ <sup>27</sup>. Таким образом, раствор флуоресцирующего вещества имеет максимальную флуоресценцию при некоторой концентрации, выше которой флуоресценция падает. Следует предостеречь против работы с растворами, концентрация которых, будучи ниже дающей максимальную флуоресценцию, лежит вблизи плоского максимума кривой интенсивность — концентрация.

<sup>26</sup> Дальнейшие сведения по флуоресцентному анализу см. в следующих работах: \* Данкворт, Люминисцентный анализ в фильтрованном ультрафиолетовом свете, М. 1931; Риль, Люминисценция, М. 1946; Константина-Шлезингер, Люминисцентный анализ, М. 1948, \* Haitinger, Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, Wien-Leipzig 1937; Danckwört, Eisenbrand, Lumineszenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, 4 Aufl. Leipzig, 1940. Radley, Grant, Fluorescence Analysis in Ultraviolet Light, 3d ed., N. Y. 1939.

Обзор методов флуоресцентного анализа см.: White, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 63 (1939).

<sup>27</sup> Kavanagh, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 108 (1941).



Сравнение или измерение интенсивности флуоресценции можно производить с помощью модифицированного колориметра Дюбоска<sup>28</sup> или фотометра Пульфриха<sup>29</sup>, однако более точные измерения лучше производить с приборами, в которых для измерения интенсивности излучаемого света используются фотоэлемент и гальванометр. Такие «флуорофотометры» могут иметь один или

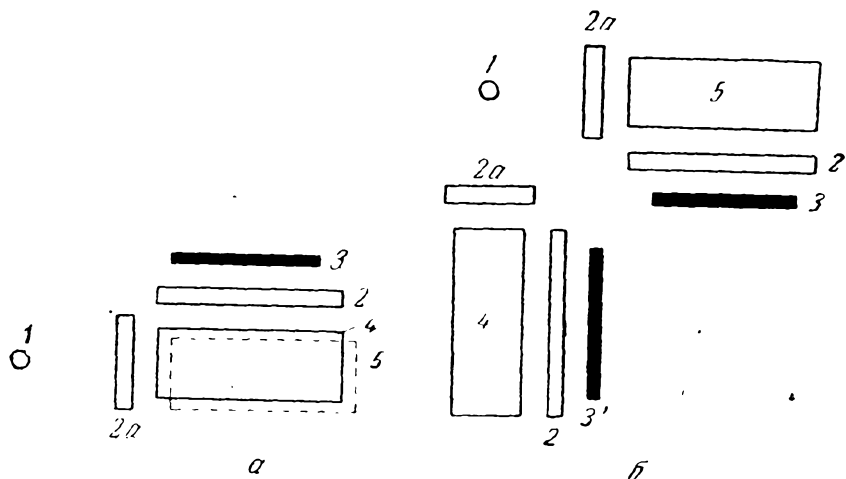


Рис. 13. Схематическое изображение приборов для измерения флуоресценции растворов при помощи одного фотоэлемента (а) и двух фотоэлементов (б):

1 — источник ультрафиолетового света; 2 — светофильтр фотоэлемента; 2а — светофильтр источника ультрафиолетового света; 3 — фотоэлемент; 4 — кювета для анализируемого раствора; 5 — кювета для контрольного раствора.

два фотоэлемента<sup>30</sup>. Основные детали двух типичных приборов схематически показаны на рис. 13. Чтобы из возбуждающего ультрафиолетового света выделить излучение желаемой длины волны, пользуются светофильтром. При соответствующем выборе длины волны возбуждающего света можно иногда избежать флуоресценции других веществ в растворе. Отметим, что наибольшая интенсивность флуоресценции наблюдается, если длина

<sup>28</sup> Josephy, Acta Brevia Neerland. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 4, 46 (1934).

<sup>29</sup> См., например: White, Lowe, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 229 (1940).

<sup>30</sup> Описание приборов с одним фотоэлементом см.: Cohen, Rec. trav. chim. 54, 133 (1935); Hand, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 306 (1939). Флуорофотометр с двумя фотоэлементами, см.: Kavanagh, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 108 (1941); Müller, ibid. 13, 714 (1941). Флуорометр работающий на переменном токе с вакуумными фотоэлементами, см. Krebs, Kersten, ibid. 15, 132 (1943).

волны ультрафиолетового излучения близка к длине волны максимума поглощения раствора. Другой светофильтр помещают перед фотоэлементом для поглощения отраженного или рассеянного ультрафиолетового света; тогда небольшие количества взвешенных в растворе частиц не будут оказывать влияния. Определение флуоресцирующего вещества иногда можно сделать более специфичным, помещая перед фотоэлементом светофильтр, значительно поглощающий флуоресцентное излучение посторонних веществ, находящихся в растворе. Интенсивность флуоресценции анализируемого раствора сравнивают с флуоресценцией раствора, содержащего устойчивое флуоресцирующее вещество в подходящей концентрации. Для этих целей часто применяют раствор сульфата хинина или флуоресцеина. Концентрацию флуоресцирующего вещества находят по калибровочной кривой, на которой нанесена зависимость концентрации от интенсивности флуоресценции.

Флуорофотометры дают более точные результаты, чем визуальное сравнение флуоресценции, но и последним путем можно получать удовлетворительные результаты. Визуальное сравнение имеет даже преимущества перед применением флуорофотометра, если абсолютное количество флуоресцирующего вещества очень мало, так как для визуального сравнения можно пользоваться объемом в 1 мл или менее, который недостаточен для заполнения кювет обычных флуорофотометров. Для определения таких элементов, как алюминий, бериллий и галлий, по методам, описанным в соответствующих местах этой книги, не нужен очень интенсивный источник ультрафиолетового света. Как на удовлетворительный источник ультрафиолетового света при визуальном сравнении можно указать на ртутную лампу Вестингауза, тип Q-5 с баллоном из пурпурового стекла Корекс (corex)<sup>30a</sup>. Эта лампа дает достаточно интенсивное излучение. Производя сравнение, пробирки (стр. 58) или другие сосуды, содержащие анализируемый и один из стандартных растворов, держат рядом вертикально над самой лампой. При наблюдении пробирки следует менять местами, чтобы исключить ошибку из-за неодинакового освещения. При оптимальной концентрации (ср. стр. 84) можно заметить 10%-ную разницу в интенсивности флуоресценции. Следует избегать применения растворов, слишком сильно флуоресцирующих, при которых разница в концентрациях на 10% и больше

30a ★ Люминисцентную установку для аналитических целей можно легко сделать из ртутно-кварцевой лампы типа ПРК-2 или ПРК-4, помещенной в светонепроницаемый ящик с отверстием, закрытым черным окисноникелевым стеклом типа ФС-2 Изюмского завода. Удобно использовать портативную кварцевую лампу для медицинских целей, содержащую в себе необходимые для включения кварцевой лампы в сеть приспособления (трансформатор, дроссель). Описание установки с применением легкоизготавливаемого жидкостного светофильтра, см. Вендт, ЖАХ 3, 236 (1948). ★

будет незаметна вследствие слишком малой разницы в флуоресценции двух таких растворов. Можно принять, что начало области оптимальной концентрации лежит при концентрации, в 10 раз большей той, при которой получается еще заметная флуоресценция.

Визуальную чувствительность флуоресцентной реакции можно определить подобно тому, как определяют колориметрическую чувствительность. Именно, в слое раствора, имеющем единицу поперечного сечения  $1 \text{ см}^2$ , перпендикулярно к направлению наблюдения, находят наименьшее количество элемента (в  $\gamma$ ), которого достаточно, чтобы дать заметную флуоресценцию или же чуть более сильную, чем в слепом опыте. Конечно, надо указать условия наблюдения, особенно интенсивность и длину волны возбуждающего света. Иногда интенсивность ультрафиолетового возбуждающего света имеет второстепенное значение, так как уже слепой опыт может давать заметную флуоресценцию, вызываемую реактивом или растворителем (органические жидкости — хлороформ, спирт и ацетон — обычно слабо флуоресцируют). Так как растворители могут флуоресцировать, то чувствительность флуоресцентных реакций, в отличие от чувствительности цветных реакций, может не зависеть от наблюдаемой длины слоя раствора. Практически этот недостаток не имеет большого значения, так как длина наблюдаемого слоя обычно не превышает  $1\text{--}2 \text{ см}$ . Как пример флуоресцентной реакции, имеющей большую чувствительность, укажем реакцию солей бериллия с морином в слабощелочном растворе, чувствительность которой при наблюдении в ультрафиолетовом свете равна приблизительно  $0,002 \gamma$  Be на  $1 \text{ см}^2$ . Эта чувствительность примерно в 100 раз выше, чем у наиболее чувствительных цветных реакций. Однако не все флуоресцентные реакции имеют такую высокую чувствительность. Чувствительность открытия галлия посредством о-окси-хинолина, при котором галлиевый комплекс экстрагируют хлороформом из водного раствора при  $\text{pH} = 3,0$  и вытяжку наблюдают в ультрафиолетовом свете, составляет всего около  $0,1 \gamma$  Ga на  $1 \text{ см}^2$ . Для извлечения  $10\text{--}20 \text{ мл}$  раствора достаточно брать всего  $1 \text{ мл}$  хлороформа и потому предельная концентрация при этой реакции будет  $1 : 10^6$ . Фотометрическая чувствительность флуоресцентных методов, аналогичная спектрофотометрической чувствительности в колориметрии (ср. стр. 55), зависит от воспроизводимости измерений. Данные по этому вопросу, поскольку дело идет о неорганическом флуоресцентном анализе, отсутствуют.

Погрешности, встречающиеся в флуоресцентном анализе, обычно аналогичны ошибкам, свойственным колориметрическим методам, но некоторые из них присущи лишь явлениям флуоресценции. Посторонние вещества иногда сильно влияют на интен-

сивность флуоресценции веществ. Они могут уменьшать флуоресценцию, поглощая ультрафиолетовое излучение (например, ион  $\text{StO}_4^{2-}$ ), поглощая испускаемый свет или же непосредственно действуя на флуоресцирующее вещество (гашение флуоресценции). В то же время посторонние вещества могут сами флуоресцировать. Нередко флуоресцирующее вещество быстро разрушается под действием ультрафиолетового света, и тогда интенсивность флуоресценции необходимо определять быстро или же экстраполировать последовательные отсчеты к нулю времени.

## VI. ТУРБИДИМЕТРИЯ И НЕФЕЛОМЕТРИЯ

К этим методам прибегают при отсутствии других (колориметрических или флуоресцентных). В турбидиметрии определяют количество света, поглощенного коллоидной суспензией, а в нефелометрии — количество рассеянного света. Для турбидиметрических сравнений или измерений можно пользоваться колориметром или фотометром. Нефелометр в основном не отличается от флуориметра, за исключением характера освещения. В настоящее время нефелометрия редко используется при неорганическом определении следов веществ, и поэтому здесь нефелометры не будут описываться<sup>31</sup>.

Главная трудность в турбидиметрии и нефелометрии — подыскание условий, при которых получают воспроизводимые суспензии. На поглощение или рассеяние света могут резко влиять небольшие изменения в способе добавления осадителя, в температуре и во времени, проходящем до наблюдения. От этих факторов зависит первоначальный и последующий размеры частиц осадка. Кроме того, большое влияние могут оказывать электролиты. Малорастворимые вещества сильно отличаются по их пригодности для применения в турбидиметрии и нефелометрии. Желательно, чтобы осадок был очень мало растворим, чтобы его образование шло быстро и чтобы он был окрашен или непрозрачен (последнее — для турбидиметрии). Оптическая плотность коллоидных растворов часто изменяется линейно в зависимости от концентрации вещества в широких пределах, особенно если вещество сильно поглощает свет. Это соотношение не соблюдается при очень малых концентрациях. Коллоидные растворы теллура, получаемые осаждением хлоридом олова (II), коллоидное золото (стр. 235), соединение серебра с диэтиламинобензил-иденроданином, ферроцианид меди и суспензии сульфидов многих тяжелых металлов показывают линейное соотношение. При суспензиях хлорида серебра получается более сложная форма

<sup>31</sup> См. Йоу, Фотометрический химический анализ, т. II, Нефелометрия, М. 1936.

кривой экстинкция — концентрация (стр. 458). При колориметрических определениях, основанных на образовании лаков, при которых реактив (краситель) адсорбируется на поверхности осадка с изменением окраски, часто находят, что при низких концентрациях определяемого элемента имеется практически линейное соотношение между экстинкцией и концентрацией. Этого и следо-

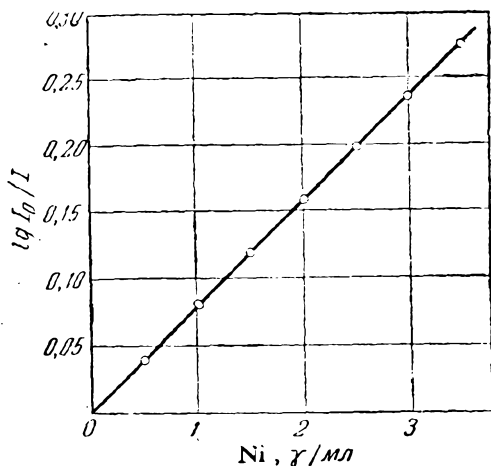


Рис. 14. Определение никеля в виде коллоидного соединения с диметилглиоксимом в присутствии желатины <sup>32</sup>.

вало ожидать, так как при большом избытке реактива поверхность осадка насыщается им, и тогда в определенных пределах интенсивность окраски пропорциональна концентрации коллоидного осадка. Если соотношение между количеством реактива и осадком уменьшается ниже некоторой более или менее определенной величины, количество адсорбированного красителя начинает заметно падать и кривая зависимости экстинкции от концентрации стремится пойти параллельно оси концентрации (ср., например, стр. 291).

Неокрашенные суспензии имеют меньшее значение при определении следов вещества, так как чувствительность реакций с ними мала. Другими словами, значение суспензий в анализе определяется скорее их способностью поглощать свет, чем рассеивать его. На применении окрашенных или непрозрачных темных суспензий труднорастворимых веществ основан ряд чувствительных методов определения следов веществ (рис. 14) <sup>32</sup>. Для

<sup>32</sup> Примеры колориметрирования суспензий см.: Juza, Langheim, Angew. Chem. 50, 255 (1937).

получения более устойчивых суспензий вещества часто добавляют защитный коллоид, например желатину. Последний, однако, можно не добавлять, если концентрация осажденного вещества мала. Иногда трудно провести различие между собственно колориметрическими и турбидиметрическими методами. Лаки, например, образуемые ализарином и другими оксиантрахинонами при определенных условиях, настолько сильно диспергированы, что они становятся молекулярными. Фактор времени играет важную роль во всех определениях, связанных с использованием коллоидных растворов, и часто отсчеты необходимо производить через определенное время после добавления осадителя.

Можно отметить, что турбидиметрические методы измерения так же, как и колориметрические при высоких величинах прозрачности, имеют присущий им недостаток, понижающий точность: количество рассеянного или поглощенного веществом света определяется по разности между интенсивностями двух пучков света. Измерения интенсивности света в нефелометрии (и в флуориметрии) свободны от этого недостатка и, следовательно, дают возможность достигать большей чувствительности и точности. Конечно, другие факторы иногда мешают использовать это преимущество.

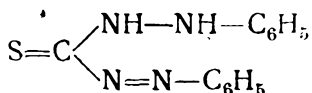
---

## ГЛАВА IV

### ОБЩИЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

В этой главе рассматриваются некоторые колориметрические реактивы, каждый из которых можно применить для определения нескольких элементов. Дитизон является главным реактивом на тяжелые металлы и его важное значение для определения следов последних требует подробного рассмотрения его свойств и применения. Другие реактивы рассмотрены более кратко<sup>1</sup>.

#### I. ДИТИЗОН



Дифенилтиокарбазон, или дитизон, был впервые синтезирован Э. Фишером<sup>2</sup>, который заметил, что это соединение дает ярко окрашенные продукты с тяжелыми металлами. Аналитического применения дитизон не имел до тех пор, пока в 1925 г.<sup>3</sup> не была указана пригодность его для открытия и определения различных тяжелых металлов<sup>3</sup>. В ряде работ описаны методы открытия и определения следов многих тяжелых металлов при помощи дитизона<sup>4</sup>. Реактив оказался очень ценным, и в настоящее время существует обширная литература об его применении. Хотя дитизон применяют главным образом для определения свинца, он является не менее ценным реактивом для определения и других тяжелых металлов. Без дитизона определение следов цинка и кадмия в веществах сложного состава было бы фактически невозможно. Чувствительность методов с применением ди-

<sup>1</sup> Следующие книги содержат более или менее подробные сведения о применении органических соединений для качественных и количественных цветных реакций: Файгль, Капельный анализ, изд. 2-е, М.-Л. 1937; Feigl, *Specific and Special Reactions*, N. Y. 1940; Nieuwenburg, Böttger, Feigl, Komarovsky, Strafford, *Tables of Reagents for Inorganic Analysis*, Leipzig 1938; Yoe, Sarver, *Organic Analytical Reagents*, N. Y. 1941; Mellan, *Organic Reagents in Inorganic Analysis*, Philadelphia 1941; Prodinger, *Organic Reagents Used in Quantitative Inorganic Analysis*, N. Y. 1940; Stein, *Organic Reagents in Inorganic Analysis*, Brooklyn 1942; Research Staff of Hopkins and Williams, *Organic Reagents for Metals and Certain Acid Radicals*, London 1943.

<sup>2</sup> Fischer, *Ann.* 190, 118 (1878); Fischer, Besthorn, *ibid.* 212, 316 (1882).

<sup>3</sup> Fischer, *Wiss. Veröffentlich. Siemens-Konzern* 4, 158 (1925).

<sup>4</sup> Обзор см.: Fischer, *Angew. Chem.* 47, 685 (1934); 50, 919 (1937).

титона равна чувствительности спектрографических методов или приближается к ней.

Дитизон применяют также для выделения следов тяжелых металлов (например, кобальта), которые окончательно определяют при помощи других реактивов.

Дитизон — фиолетово-черное вещество, растворимое в большинстве органических растворителей, но мало растворимое в углеводородах. Он легко растворяется в хлороформе и труднее в четыреххлористом углероде. Растворы дитизона для аналитических целей готовят исключительно в этих двух растворителях. Разбавленные растворы дитизона в четыреххлористом углероде и хлороформе окрашены в зеленый цвет, но более концентрированные растворы отличаются дихроизмом (красный цвет в проходящем свете, зеленый — в отраженном). Растворы дитизона в сильно полярных растворителях, например в нитробензоле, окрашены в желтый цвет.

Если раствор дитизона в органическом растворителе, не смешивающимся с водой, взбалтывать с водным раствором тяжелого металла, реагирующего с дитизоном, то образуется внутримолекулярная соль (дитизонат), обычно растворимая в органическом растворителе, которому она придает фиолетовую, красную, оранжевую или желтую окраску, в зависимости от взятого металла. Дитизон и дитизонаты нерастворимы в нейтральных и кислых водных растворах (но растворы некоторых дитизонатов в четыреххлористом углероде или хлороформе разлагаются при взбалтывании с разбавленной кислотой)<sup>5</sup>. В растворе щелочи дитизон растворяется с желтым окрашиванием, образуя дитизонат щелочного металла.

Дитизонаты, подобно дитизону, более растворимы в хлороформе, чем в четыреххлористом углероде, и еще более растворимы в сильно полярных органических растворителях.

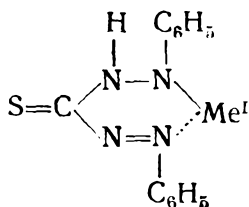
#### А. ДИТИЗОНАТЫ МЕТАЛЛОВ

Некоторые дитизонаты могут существовать в двух таутомерных формах, именно в кето- и энольной формах. В кетоформе металлом замещен водород имидной группы дитизона, в энольной — металлом замещен также водород в сульфгидрильной группе гипотетической энольной формы дитизона; поэтому энольная форма дитизоната содержит двойное количество металла по сравнению с кетоформой.

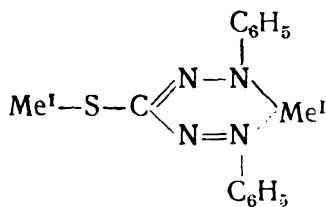
<sup>5</sup> При взбалтывании раствора дитизона в четыреххлористом углероде с концентрированной соляной кислотой дитизон частично переходит в водную фазу, сообщая ей фиолетово-красное окрашивание. В 6 н. соляной кислоте дитизон нерастворим.



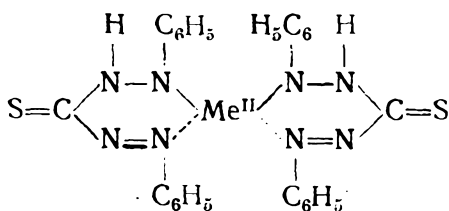
Строение кето- и энольной форм дитизонатов одно- и двух-валентных металлов следующее:



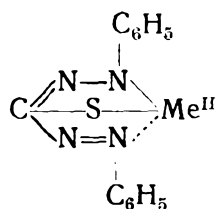
кетоформа



энольная форма

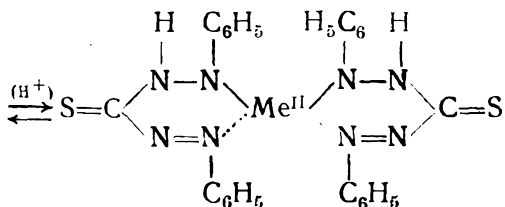
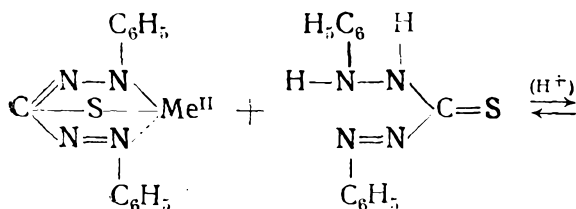


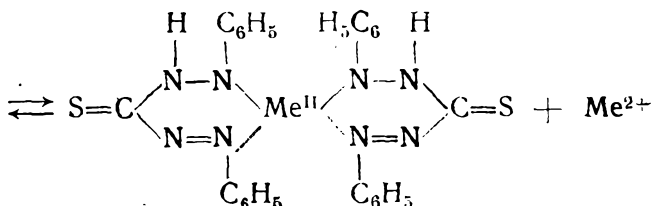
кетоформа



энольная форма

Считают, что кетоформы существуют у всех дитизонатов, энольные же формы многих дитизонатов неизвестны. Медь, серебро и ртуть легко образуют как кето-, так и энольные комплексы. Кетоформа образуется преимущественно в кислом или нейтральном растворе, энольная — в щелочном растворе или при недостаточном количестве дитизона. Энольную форму можно превратить в кетоформу путем обработки кислотой и дитизоном:



$$2C \begin{array}{c} \diagup N-N \diagdown \\ \diagdown S \diagup \\ \diagup N=N \diagdown \end{array} \begin{array}{c} | \\ C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} Me^{II} + 2H^+ \rightleftharpoons$$


В табл. 8 указаны металлы, образующие комплексы с дитизоном. В табл. 9 приведены данные о свойствах дитизонатов металлов. Заметим, что некоторые металлы реагируют только в одной какой-либо валентности. Так, железо, олово и платина реагируют только в виде  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$  и  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , но не в виде  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ .

**Металлы, реагирующие с дитизоном (обведены чертой)**

[illegible]

Ме- талл	п- лекс*	Окраска (CCl <sub>4</sub> )	Раство- римость** в CCl <sub>4</sub> или CHCl <sub>3</sub>	pH для извлечения	Примечания
Ag	К	Желтая	Р	Раствор в разбавленной минеральной кислоте	—
	Э	Красно-фиоле- товая	Н	Щелочной раствор	Труднорастворим в CHCl <sub>3</sub> (красный раствор)
Au	—	Желтая	Р (CHCl <sub>3</sub> )	Раствор в разбавленной минеральной кислоте	При взбалтывании вначале появляется красное окрашивание, быстро изменяю- щееся в оранжевое и затем в желтое. В CCl <sub>4</sub> выпадают хлопья. Вероятно Au <sup>III</sup> восстанавливается до Au <sup>I</sup>
Bi	К	Оранжево-желтая	Р	> 2 (CCl <sub>4</sub> )	—
	Э	Оранжево-красная	Р	Щелочной раствор	См.: Reith, van Dijk, Chem. Week- blad 36, 343 (1939). Реагирует также в присутствии цианида (pH 7—8)
Cd	К	Красная	Р	Щелочной раствор	Устойчив при взбалтывании с 1 н. NaOH
Co	К	Фиолетовая	Р	7—9 (оптимум для CCl <sub>4</sub> )	Раствор дитизоната в органическом растворителе вполне устойчив по отноше- нию к разбавленным минеральным кис- лотам
	Э (?)	Буроватая	Р	Сильнощелочной раствор	Вероятно продукт разложения

\* : По данным Ф и е р а и др., а также по наблюдениям автора.

\*\* К — кетоформа, Э — энольная форма, Р — растворим, Н — нерастворим.

Металл	Комплекс*	Окраска (CCl <sub>4</sub> )	Растворимость в CCl <sub>4</sub> или CHCl <sub>3</sub> *	pH для извлечения	Примечания
Cu <sup>I</sup>	K	Фиолетовая	P	Раствор в разбавленной минеральной кислоте, около 0,1 н.	—
Cu <sup>II</sup>	Э	Красно-бурая	P	Щелочной раствор	Очень мало растворим в CCl <sub>4</sub>
	K	Фиолетово-красная	P	Раствор в разбавленной минеральной кислоте	
Fe <sup>II</sup>	Э	Желто-бурая	P	Щелочной раствор	—
	—	Фиолетово-красная	P	6—7 (CCl <sub>4</sub> )	
Hg	K	Оранжевая	P	Раствор в разбавленной минеральной кислоте	—
	Э	Пурпурно-красная	P	Щелочная среда	
Hg <sup>II</sup>	K	Оранжево-желтая	P	Раствор в разбавленной минеральной кислоте	—
	Э	Пурпурно-красная	P	Щелочная среда	
In	—	Красная	P	5—6 (CCl <sub>4</sub> )	Может образоваться также в слабо-щелочной среде при избытке дитизона Может образоваться также в слабо-кислой среде при недостатке дитизона Необходимо точное регулирование pH. При pH = 5—6 реагирует также в присутствии цианида
Mn	—	Фиолетово-бурая (CHCl <sub>3</sub> )	P (CHCl <sub>3</sub> )	Около 11	Раствор очень неустойчив. В CCl <sub>4</sub> выпадают бурые хлопья

Может образоваться также в слабо-кислом растворе при недостатке дитизона  
Fe<sup>III</sup> не образует комплекса, но окисляет дитизон в щелочной среде, особенно в присутствии цианида

Может образоваться также в слабо-щелочной среде при избытке дитизона  
Может образоваться также в слабо-кислой среде при недостатке дитизона

Необходимо точное регулирование pH. При pH = 5—6 реагирует также в присутствии цианида

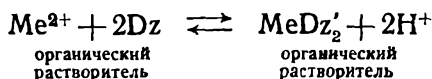
Раствор очень неустойчив. В CCl<sub>4</sub> выпадают бурые хлопья

Ni	—	Буроватая	P	Слабощелочной раствор	Раствор в $\text{CCl}_4$ с трудом разлагается разбавленными минеральными кислотами. При извлечении из сильно щелочного раствора слой $\text{CCl}_4$ серый
Pb	K	Киноварно-красная	P	8,5—11 (оптимум для $\text{HNCI}_3$ )	—
Pd	Э (?)	Буро-красная	P ( $\text{HNCI}_3$ )	Раствор в разбавленной минеральной кислоте	Частично растворим в $\text{CCl}_4$ (темнофиолетовая окраска). Реакция протекает медленно
	K	Буровато-зеленая ( $\text{HNCI}_3$ )	P ( $\text{HNCI}_3$ )	—	Образуется при добавлении дитизона к раствору энольного соединения. Устойчив по отношению к 6 н. $\text{NaOH}$ и 6 н. $\text{H}_2\text{SO}_4$
Pt <sup>II</sup>	—	Фиолетовый или фиолетово-красный водный слой; слой $\text{CCl}_4$ зеленый	—	Слабокислый раствор	Вероятно коллоидный раствор; иногда наблюдаются фиолетовые хлопья (нерастворимые в $\text{CCl}_4$ ); $\text{Pt}^{\text{IV}}$ не реагирует; другие платиновые металлы как в четырех-, так и в трехвалентном состоянии также не реагируют
Sn <sup>II</sup>	K	Красная	P	> 4 (оптимум 6—9 для $\text{CCl}_4$ )	Неустойчив
Tl <sup>I</sup>	K (?)	Красная	P	9—12 ( $\text{CCl}_4$ )	Образуется также в присутствии цианида
Tl <sup>III</sup>	K (?)	Желтовато-красная	P	3—4 ( $\text{CCl}_4$ )	Реакция не количественная. Tl <sup>III</sup> окисляет дитизон
Zn	K	Пурпурно-красная	P	Нейтральный или слабощелочной раствор	С избытком дитизона извлечение может быть полным из слабокислого раствора

\* K — кетоформа, Э — энольная форма, P — растворим, H — нерастворим.

## Б. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ-ДИТИЗОН

Обратимую<sup>6</sup> реакцию между ионом металла и дитизоном в кислой среде можно представить общим уравнением



в котором Dz — дитизон и  $\text{MeDz}_2'$  — кетодитизонат. На основании этого уравнения нетрудно найти выражение для способности металла извлекаться в зависимости от pH водного раствора и концентрации дитизона<sup>7</sup>. Если pH водного раствора таков, что присутствующий металл находится в виде аква-иона ( $\text{Me}^{2+}$ ), а дитизон и дитизонаты — в неассоциированной форме, то существует следующее соотношение:

$$\frac{[\text{MeDz}_2']_o}{[\text{Me}^{2+}]_s} = K \frac{[\text{Dz}]_o^2}{[\text{H}^+]_s^2} \quad (1)$$

в котором *o* и *s* обозначают соответственно фазы органического растворителя и водного раствора. Если вместо концентраций в уравнении (1) подставить активность, то уравнение примет более точный вид:

$$\frac{[\text{MeDz}_2']_o}{[\text{Me}^{2+}]_s} = K \frac{[\text{Dz}]_o^2 f_{\text{Me}^{2+}}}{[\text{H}^+]_s^2 f_{\text{H}^+}} \quad (2)$$

где  $f_{\text{Me}^{2+}}$  и  $f_{\text{H}^+}$  — коэффициенты активности ионов металла и водорода. Уравнение (1) было проверено для цинка с раствором

дитизона в хлороформе. Отношение  $\frac{[\text{ZnDz}_2']_{\text{CHCl}_3}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{H}_2\text{O}}}$  изменя-

лось от 0,3 до 27 при  $\text{pH} = 3,97$ ; при этом *K* оставалось почти постоянным и было равно 3,2. При  $\text{pH} = 3,05$  для *K* было найдено значение 4,5 ( $f_{\text{Zn}^{2+}}$  не был принят во внимание). Заметим, что при изменении pH на одну единицу значение отношения

$\frac{[\text{MeDz}_2']_o}{[\text{Me}^{2+}]_s}$  изменяется в сто раз.

<sup>6</sup> Не все реакции между металлом и дитизоном просто обратимы. Так кобальт и никель почти не реагируют с дитизоном в кислой среде (например, при  $\text{pH} = 2$ ), но если дитизонат уже образовался (в щелочной среде), то он нелегко разлагается разбавленными кислотами. Поведение дитизонатов кобальта и никеля в этом смысле подобно поведению сульфидов этих же металлов. По отношению к действию кислот дитизонат кобальта более устойчив, чем дитизонат никеля.

<sup>7</sup> Kolthoff, Sandell, J. Am. Chem. Soc. 63, 1906 [1941].

Если рН водного раствора таков, что произошел более или менее полный гидролиз иона металла, то выражение для извлекаемости металла принимает вид:

$$\frac{[\text{MeDz}'_2]_0}{[\text{Me}]_0} = K \frac{[\text{Dz}_2]_0^2}{([\text{H}^+]_0^2 + K_{1 \text{ гидр.}} [\text{H}^+]_0 + K_{2 \text{ гидр.}})}$$

где

$$[\text{Me}]_0 = [\text{Me}^{2+}] + [\text{MeOH}^+] + [\text{Me}(\text{OH})_2]$$

$$K_{1 \text{ гидр.}} = \frac{[\text{MeOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Me}^{2+}]}$$

$$K_{2 \text{ гидр.}} = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Me}^{2+}]}$$

Это уравнение не было проверено экспериментально. Другое уравнение должно быть выведено также для случая, когда гидроксид металла имеет амфотерные свойства и реагирует с гидроксильными ионами, входя в состав аниона (\* например, цинкат, станнит и т. п. \*).

Константы равновесия дитизонатов различных металлов еще не определены<sup>8</sup>. Если бы они были известны, то в растворе при данном рН можно было бы определить ту часть металла, которая извлекалась бы определенным объемом раствора дитизона известной концентрации (см., например, стр. 306). Более того, можно было бы предсказать, насколько успешно при определенных условиях можно отделить данный металл от других металлов, присутствующих в том же растворе. В настоящее время наши знания об извлекаемости различных металлов растворами дитизона имеют преимущественно качественный характер. Из достаточно кислых растворов можно извлечь палладий, золото, ртуть, серебро и медь, которые реагируют с дитизоном в указанной последовательности, т. е. палладий может быть извлечен из более кислого раствора, чем медь. Если одновременно присутствуют палладий и медь в растворе, имеющем низкую кислотность, то с ограниченным количеством дитизона палладий прореагирует в большем количестве, чем медь. Висмут можно извлечь из слабокислого раствора, а для легкого извлечения

<sup>8</sup> Приблизительное определение константы для кетодитизоната меди (II) в четыреххлористом углероде дало величину  $10^{10}$ . Определение производилось в 1М соляной кислоте, и  $[\text{H}^+]$  в уравнении была принята равной 1. Для дитизоната серебра величина порядка  $10^7$  была получена при определении в 6 н. серной кислоте, если

$$K = \frac{[\text{AgDz}'\text{CCl}_4]}{[\text{Ag}^+]_0} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{Dz}]_{\text{CCl}_4}}$$

цинка, свинца и других металлов требуется нейтральная или слабощелочная среда. Целый ряд металлов, в том числе свинец,

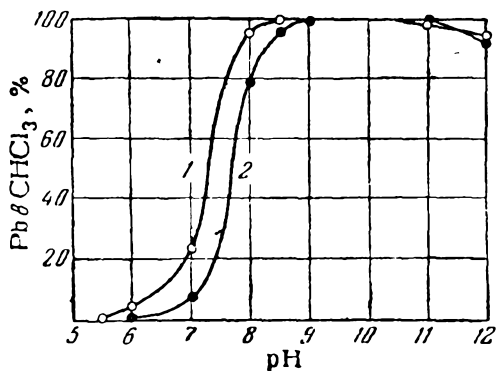


Рис. 15. Извлечение свинца дитизоном:  
1 — 50%-ным избытком дитизона; 2 — 25%-ным избытком дитизона<sup>9</sup>.

цинк и висмут, извлекаются труднее при увеличенном pH водной фазы. Поведение свинца иллюстрируется<sup>9</sup> рис. 15. Некоторые дитизонаты устойчивы при высокой щелочности раствора (1 н. или более концентрированный раствор едкого натра). Среди этих дитизонатов упомянем комплекс кадмия, кобальта, никеля, меди, ртути и серебра.

Дитизонаты последних при определенных условиях существуют в энольной форме.

### В. СПЕЦИФИЧНОСТЬ РЕАКЦИЙ С ДИТИЗОНОМ

Дитизон реагирует почти с 20 металлами, однако реакцию на определенный металл можно сделать почти или вполне специфичной, если применять один или несколько следующих приемов.

1. Регулирование pH экстрагируемого раствора.
2. Изменение валентности мешающих металлов (имеет небольшое значение).
3. Добавление комплексообразующих реагентов, связывающих мешающие металлы в не реагирующие с дитизоном комплексы.

Разделение металлов дитизоном при помощи регулирования pH раствора можно успешно выполнить только при определенной комбинации металлов, именно, если дитизонаты подлежащих разделению элементов заметно отличаются друг от друга по константам равновесия. Экстрагирование из кислого раствора (0,1—0,5 н.) служит для отделения палладия, серебра, ртути и меди от других металлов<sup>10</sup>. Свинец и висмут можно разделить

<sup>9</sup> Clifford, Wichmann, J. Assoc. Official Agr. Chem. 19, 130 (1936). См. также стр. 424.

<sup>10</sup> Такие металлы, как, например, цинк, которые в малых количествах почти не реагируют с дитизоном в кислой среде, в высокой концентрации реагируют по закону действия масс (уравнение 1, стр. 98). Поэтому могут возникнуть затруднения, например, при определении следов меди в металлическом цинке, так как вместе с медью могут экстрагироваться заметные количества цинка. Если количество соизвлеченного цинка не слишком



при  $pH = 3.0$  (стр. 425). Из сильнощелочного раствора (1 н. по едкому натру), к которому для удержания в растворе гидроксидов металлов добавлен цитрат или тартрат, кадмий можно количественно экстрагировать раствором дитизона в четыреххлористом углероде и отделить таким образом от свинца и цинка, но не от благородных металлов, ртути, меди, кобальта и никеля. При общем низком содержании реагирующих металлов вместо извлечения определяемого металла из раствора, имеющего определенный  $pH$ , часто производят извлечение в таких условиях (например, из слабого аммиачного раствора), при которых извлекаются и другие сопутствующие металлы. Затем отделенный органический растворитель, содержащий дитизонаты, взбалтывают с разбавленной кислотой такой концентрации, чтобы определяемый металл или оставался один в органическом растворителе, или переходил в водную фазу, а дитизонаты сопутствующих металлов оставались неразложившимися. Так, если раствор дитизонатов меди, цинка и свинца в четыреххлористом углероде взболтать с одной или двумя порциями разбавленной кислоты (0,05 н. и даже слабее), то медь останется в четыреххлористом углероде, а цинк и свинец перейдут в водную фазу.

Подобный прием применяют часто, и потому полезно рассмотреть, насколько точно этим путем можно разделить металлы. Возьмем, например, два двухвалентных металла, дитизонаты которых имеют константы равновесия  $10^{10}$  (металл L) и  $100$  (металл Me)<sup>11</sup>. Предположим, что металлы экстрагируют  $4 \cdot 10^{-4}$  M раствором (около 0,01% по весу на объем) дитизона в органическом растворителе и полученный раствор дитизонатов взбалтывают с равным объемом 0,01 н. соляной кислоты. Найдем вначале степень диссоциации чистого  $2 \cdot 10^{-2}$  M раствора  $LDz_2'$ , не содержащего в этих условиях избытка дитизона. Примем, что равновесие можно выразить уравнением

$$\frac{[LDz_2']_0}{[L^{2+}]_0} = K \frac{[Dz]_0^2}{[H^+]_0^2}$$

велико, четыреххлористый углерод или хлороформ, содержащий дитизонаты обоих металлов, можно отделить от водной фазы и затем подвергнуть взбалтыванию с разбавленной кислотой. При этом дитизонат цинка разлагается, и в органическом растворителе остается один дитизонат меди (стр. 513). Другое затруднение в случаях подобного рода может заключаться в практической невозможности непосредственно извлечь следы определяемого металла, если большая часть дитизона связывается с другим металлом, присутствующим в значительно более высокой концентрации.

<sup>11</sup> Константа равновесия  $CuDz_2$  в четыреххлористом углероде порядка  $10^{10}$ . Константа равновесия  $ZnDz_2$  в хлороформе около 3; значение константы в четыреххлористом углероде неизвестно.

где  $o$  и  $в$  — фазы органического растворителя и водного раствора. Так как объем  $o$  равен объему  $в$ , то

$$[Dz]_o = 2 [L^{2+}]_в$$

и

$$\frac{[LDz_2]_o}{[L^{2+}]_в} = \frac{K \cdot 4 [L^{2+}]_в^2}{[H^+]_в^2}$$

$$[L^{2+}]_в = \sqrt[3]{\frac{[LDz_2]_o [H^+]_в^2}{4K}}$$

Так как значение  $K$  очень велико, то концентрация  $LDz_2'$  в органической фазе при взбалтывании с разбавленной кислотой будет мало изменяться и может быть принята равной  $2 \cdot 10^{-4}$  М. Тогда концентрация металла в водной фазе, если равновесие установилось, будет выражена следующей величиной:

$$[L^{2+}]_в = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{10}}} = 7,9 \cdot 10^{-7}$$

Изменение  $[H^+]$  при этом не принимается во внимание. Количество  $L^{2+}$ , переходящее в водную фазу, в этом случае равно приблизительно 0,4%. На практике в растворе будет всегда находиться некоторое количество свободного дитизона и поэтому количество  $L^{2+}$ , переходящее в водную фазу, будет резко уменьшено. Так, если бы концентрация дитизона в органической фазе была равна  $4 \cdot 10^{-5}$  М, то

$$\frac{[LDz_2]_o}{[L^{2+}]_в} = 1,6 \cdot 10^5$$

Из этого видно, что органическую фазу можно повторно взбалтывать с несколькими свежими порциями 0,01 н. кислоты без потери сколько-нибудь заметных количеств  $L^{2+}$ , если в растворе находится немного свободного дитизона.

Чтобы найти степень разложения  $MeDz_2'$  при взбалтывании с кислотой, примем вначале, что весь  $Me$  переходит в водную фазу. При этом получим:

$$\frac{[MeDz_2]_o}{[Me^{2+}]_в} = \frac{10^2 \cdot (4 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-4}} = 0,16$$

Найденное значение показывает, что в органическом растворителе остается заметное количество  $MeDz_2'$  и что для получения более точной величины необходимо было бы применять метод последовательных приближений. Точное значение  $[Me^{2+}] = 1,78 \cdot 10^{-4}$  М, что соответствует 89% разложения кислотой дитизоната  $MeDz_2'$ . Очевидно, что органическую фазу следует

взболтать со свежей порцией 0,01 н. кислоты, чтобы разложить оставшуюся часть  $\text{MeDz}'_2$ . Если употребить снова равный объем кислоты, то

$$\frac{[\text{MeDz}'_2]_0}{[\text{Me}^{2+}]_0} \approx 0,16 \text{ и } [\text{Me}^{2+}]_0 = 0,19 \cdot 10^{-4}$$

Таким образом, двукратное взбалтывание с кислотой переводит в водную фазу  $\frac{(1,78 + 0,19) \cdot 100}{2}$ , или 98,5% всего количества  $\text{Me}$ .

Другими словами,  $\text{L}$  и  $\text{Me}$  можно разделить этим путем без особых затруднений. Можно также отделить  $\text{Me}$  от металла, дитизонат которого имеет константу равновесия  $10^5$ , если только концентрация дитизона в растворе во время взбалтывания с кислотой остается достаточно высокой. Так, если  $[\text{Dz}] = 4 \cdot 10^{-4}$ , то при взбалтывании с равным объемом 0,01 н. кислоты в водную фазу переходит менее 1% металла, дитизонат которого имеет константу равновесия  $10^5$ , так как отношение между количествами металла в органическом растворителе и в кислоте равно

$$\frac{10^5 \cdot (4 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-4}} = 160$$

Правильно выбрав концентрацию кислоты и свободного дитизона, описанным способом можно достаточно удовлетворительно разделить двухвалентные металлы, если константа равновесия дитизоната одного металла превосходит константу равновесия дитизоната другого в 1000 раз. Однако желательна большая разница в константах. Равновесие при взбалтывании с кислотой достигается быстро, и при сильном взбалтывании обычно достаточно 1—2 мин.

При выполнении реакций с дитизоном важную роль играют реагенты, образующие устойчивые комплексы с мешающими металлами. Из табл. 10 видно, что многие металлы, реагирующие с дитизоном, сильно маскируются такими комплексобразующими реагентами, как цианид, роданид и тиосульфат.

Прекрасным примером применения дитизона является определение свинца. Металлами, реагирующими с дитизоном в слабощелочной среде, содержащей цианид, являются только свинец, олово (II), висмут и таллий (I). Так как олово (IV) не реагирует с дитизоном, а висмут можно экстрагировать дитизоном из слабокислой среды, то единственным металлом, который может мешать определению свинца, является таллий (I). Для определения свинца в присутствии последнего разработан специальный метод (стр. 437). При рН, равном приблизительно 5, с раствором дитизона в четыреххлористом углеороде в присутствии доста-

Таблица 10

## Комплексообразователи для реакций с дитизоном

Условия *1	Реагирующие металлы
Щелочной раствор + цианид . . . . .	Pb, Sn <sup>II</sup> , Ti <sup>I</sup> , Bi
Слабокислый раствор + цианид . . . . .	Pd, Hg, Ag, Cu
Разбавленный кислый раствор + роданид . . . . .	Hg, Au, Cu
Разбавленный кислый раствор + роданид и цианид . . . . .	Hg, Cu
Разбавленный кислый раствор + бромид или иодид . . . . .	Pd, Au, Cu
Слабокислый раствор (pH=5) + тиосульфат (раствор дитизона в CCl <sub>4</sub> ) . . . . .	Pd, Sn <sup>II</sup> , Zn, (Cd <sup>*2</sup> )
Слабокислый раствор (pH 4—5) + тиосульфат и цианид . . . . .	Sn <sup>II</sup> , Zn

\*1 Цитрат и тартрат в щелочной среде обычно не мешают при экстракции реагирующих металлов (ср. стр. 424 и 512).

\*2 В больших количествах.

точного количества тиосульфата заметно реагируют только цинк, олово (II) и палладий<sup>12</sup>. Большие количества никеля и кобальта при этих условиях также слабо реагируют, однако их можно замаскировать, добавляя цианид, который одновременно маскирует и палладий. Диэтилдитиокарбамина́т натрия применим также как общий комплексообразователь при определении цинка после удаления меди (стр. 514).

Некоторые комплексообразователи, применяемые при реакциях с дитизоном, приведены в табл. 10. Другие указания можно найти в главах, посвященных отдельным металлам.

#### Г. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ДИТИЗОНА

Определение посредством дитизона можно выполнять по методу одноцветной окраски или по методу смешанной окраски. При методе одноцветной окраски водный раствор, после установления в нем соответствующего pH, последовательно взбалтывают с достаточными порциями раствора дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде до момента, когда зеленый цвет последней порции перестанет изменяться, что указывает на полное извлечение экстрагируемого металла. Соединенные экстракты взбалтывают затем с очень разбавленным раствором щелочи, например аммиака, для удаления избытка ди-

<sup>12</sup> Fischer, Leopoldi, Z. anal. Chem. 107, 241 (1937).

титизона. Эта стадия включает в себе источник ошибки: если щелочность промывной жидкости слишком велика, то может разложиться некоторое количество дитизоната металла; если щелочность недостаточно высока, то в органическом растворителе может остаться заметное количество свободного дитизона. Дитизон из раствора в хлороформе удаляется труднее, чем из раствора в четыреххлористом углероде. Так, для раствора аммиака 1 : 200 найдены следующие коэффициенты распределения<sup>13</sup>:

$$\frac{[Dz]_{NH_4OH}}{[Dz]_{CCl_4}} = 41 (31^\circ) \quad \text{и} \quad \frac{[Dz]_{NH_4OH}}{[Dz]_{CHCl_3}} = 1,6 (30^\circ)$$

При pH = 10 соответствующие коэффициенты равны 19,4 и 0,76. Дитизон можно экстрагировать из раствора в четыреххлористом углероде водным раствором, pH которого равен 8, но при этих условиях он почти совсем не извлекается из хлороформа. Легкость удаления дитизона из четыреххлористого углерода приводит к большей легкости разложения дитизонатов в этом растворителе по сравнению с хлороформом, когда органический растворитель взбалтывают со щелочным водным раствором. Величина ошибки в случае применения четыреххлористого углерода в качестве растворителя иллюстрируется следующими данными<sup>13</sup>. 25 мл четыреххлористого углерода, содержащих 35,8 γ свинца в виде дитизоната, потеряли 6,4 γ свинца при взбалтывании в течение 1 мин. с 25 мл раствора аммиака (1 : 200); при взбалтывании в течение 10 мин. потеря равнялась 10,8 γ (частичное осаждение свинца в водной фазе).

Другим возражением против применения метода одноцветной окраски является возможность превращения кетокомплексов некоторых металлов в энольные таутомеры при промывании щелочным водным раствором. Так, например, едва ли можно отмыть весь свободный дитизон из раствора кетоформы дитизоната меди в четыреххлористом углероде без образования энольного соединения, что всегда видно по незначительному изменению оттенка первоначального фиолетового раствора (энольная форма дитизоната меди имеет бурую окраску). Методы одноцветной окраски, при которых весь избыток дитизона должен быть удален из органического растворителя, неверны в основе. Правда, с некоторыми металлами можно получить хорошие результаты, особенно если раствор для сравнения (стандартный) приготовлен в одинаковых условиях с испытуемым раствором, однако в большинстве случаев следует предпочесть метод смешанной окраски, особенно при наличии фотометра.

<sup>13</sup> Clifford, Wichmann, J. Assoc. Official Agr. Chem. 19, 130 (1936).

В так называемом методе смешанной окраски избыток дитизона остается в органическом растворителе вместе с дитизонатом. При визуальной работе оттенок испытуемого раствора сравнивают с серией стандартных растворов, содержащих такое же количество дитизона, как и испытуемый раствор. Стандартные растворы дают серию оттенков, начиная от зеленой окраски дитизона до окраски самого дитизоната металла. Сравнение удобно производить в пробирках с притертыми стеклянными пробками (стр. 58) и слой органического растворителя наблюдать сбоку на белом фоне. Раствор дитизона не должен содержать больше 0,001% (вес/объем), иначе растворы будут слишком интенсивно окрашены для сравнения при толщине слоя в 1—2 см. Если приблизительное количество металла неизвестно, то раствор дитизона добавляют из бюретки малыми порциями и взбалтывают после каждого добавления до получения соответствующей смешанной окраски<sup>14</sup>. Раствор в хлороформе или четыреххлористом углероде, содержащий приблизительно равные количества дитизона и дитизоната, имеет оттенок, наиболее удобный для точного сравнения<sup>15</sup>. С красным или фиолетово-красным дитизонатами получается сероватая смешанная окраска, при которой глаз замечает приблизительно 3%-ную разницу в концентрации металла.

Если определение по методу смешанной окраски производят с применением спектрофотометра, то имеются две возможности при выборе подходящей длины волны. Именно, можно измерять поглощение света образовавшимся дитизонатом или же поглощение избытком дитизона, оставшегося по завершении реакции в органическом растворителе. Максимумы поглощения света дитизоном и кетодитизонатами некоторых обычных металлов в четыреххлористом углероде находятся приблизительно при следующих длинах волн (см. также рис. 16, 17, 18 и 19)<sup>15a</sup>:

Кетодитизонат . . . . .	Ag	Bi	Cd	Cu <sup>II</sup>	Hg <sup>II</sup>	Pb	Zn	Дитизон
Максимум поглощения, длина волны $m\mu$ . . .	460	500	510	510	530	525	535	620; 450

По рис. 16 видно, что минимум кривой поглощения дитизона находится приблизительно при 510  $m\mu$  и близко подходит к длине волны максимума поглощения дитизонатами большин-

<sup>14</sup> Если реакция между металлом и дитизоном протекает достаточно быстро, то иногда применяют колориметрическое титрование, т. е. к раствору, имеющему такой же pH, как и испытуемый, и содержащему такой же объем дитизона, добавляют стандартный раствор металла до получения после тщательного взбалтывания одинаковых оттенков окраски органических растворителей.

<sup>15</sup> Grubitsch, Sinigoj, Z. anal. Chem. 114, 30 (1938).

<sup>15a</sup> Fischer, WiyI, Wiss. Veröffentl. Siemens-Konzern 14, № 2, 41 (1935).

ства перечисленных выше металлов. С другой стороны, большинство дитизонатов в четыреххлористом углероде слабо поглощает свет с длиной волны больше 600 мμ, а дитизон показывает наиболее сильное поглощение приблизительно при 620 мμ. Поэтому, применяя свет с длиной волны около 620 мμ или соответствующий красный светофильтр, можно по методу смешанной окраски достигнуть высокой чувствительности. Если реакцию выполняют в щелочной среде при таком pH, при котором часть дитизона переходит в водную фазу, обычно вместо поглощения света свободным дитизоном лучше измерять поглощение дитизонатом металла.

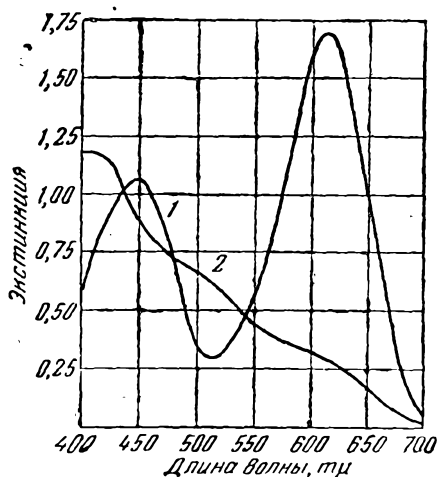


Рис. 16. Кривые поглощения дитизона (1) и его продукта окисления (2) в четыреххлористом углероде.

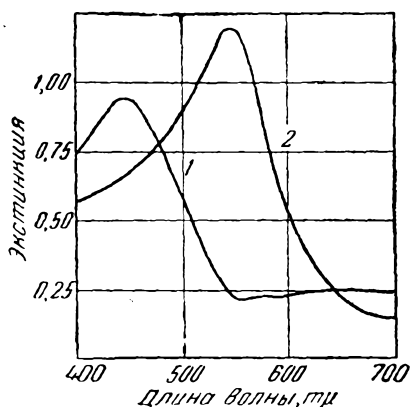


Рис. 17. Кривые поглощения энольной (1) и кетоформы (2) дитизоната меди в четыреххлористом углероде.

Растворы дитизона и дитизонатов металлов (меди, свинца, цинка и др.) в хлороформе или четыреххлористом углероде подчиняются закону Бера и потому график, на котором нанесена зависимость экстинкции раствора дитизон — дитизонат от концентрации металла в органическом растворителе, дает прямую линию, если только свет был «монохроматичен»<sup>156</sup>. При пользовании светофильтрами могут наблюдаться отклонения от прямолинейности (см., например, рис. 57, стр. 410). При достаточном избытке дитизона в смеси экстинкция будет пропорциональна количеству металла, первоначально присутствовавшего в вод-

<sup>156</sup> ★ В методе смешанной окраски количество свободного дитизона и, следовательно, значения  $\lg I_0/I$  при красном светофильтре находятся в обратной связи с количеством взятого металла. Поэтому при составлении калибровочной кривой удобно пользоваться вместо  $\lg I_0/I$  значениями  $\lg 10I/I_0 = 1 - \lg I_0/I$ . Ср., например, стр. 453. ★

ной фазе. При очень малом избытке дитизона диссоциация дитизоната может быть настолько велика, что приведет к нарушению этой зависимости.

Часто металл не удается непосредственно определить при помощи дитизона, так как в растворе анализируемого вещества могут присутствовать различные окислители, действующие на дитизон; бывает трудно добиться нужной кислотности раствора, необходимой для получения точных результатов, и, наконец, определению могут мешать другие тяжелые металлы и даже нейтральные соли. При наличии таких условий производят пред-

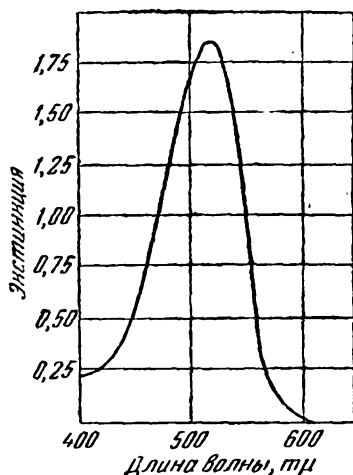


Рис. 18. Кривая поглощения дитизоната свинца в четыреххлористом углероде.

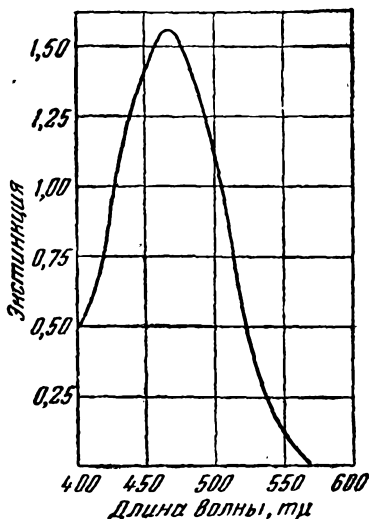


Рис. 19. Кривая поглощения кетодитизоната серебра в четыреххлористом углероде.

варительное извлечение дитизоном (0,01%-ным раствором, по весу на объем) для полного отделения определяемого металла. Затем дитизонат в органическом растворителе разлагают и для окончательного определения металл переводят в ионную форму одним из следующих способов:

1. При взбалтывании органического растворителя с разбавленной кислотой дитизонаты свинца, цинка, кадмия и таллия легко разлагаются, и металлы переходят в водную фазу<sup>16</sup>. Эта операция способствует отделению от таких металлов, как медь, дитизонаты которых почти не разлагаются разбавленными кислотами.

<sup>16</sup> Дитизонаты цинка и кадмия в четыреххлористом углероде или хлороформе можно разложить 0,01—0,02 н. соляной кислотой (стр. 513). Дитизонат свинца разлагается при более низкой кислотности.



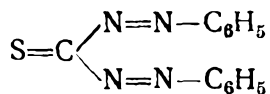
2. Слой органического растворителя можно отделить от водного слоя и выпарить досуха. Остаток дитизоната нагревают с несколькими каплями концентрированной серной и хлорной кислот для полного разрушения органического вещества. Этот метод применим для определения меди и других металлов, дитизонаты которых не разлагаются разбавленными кислотами.

3. Органический растворитель взбалтывают с кислым раствором сильного окислителя, например, с перманганатом калия, сульфатом церия (IV) или бромом, для разрушения дитизона как связанного в комплекс, так и свободного (переведение в диазон и в другие продукты окисления). Металл переходит в водную фазу, в которой избыток окислителя устраняют соответствующим восстановителем (например, хлоридом гидросиламина)<sup>17</sup>. Эта операция применяется для разложения дитизоната ртути (II), который нельзя обработать ни одним из двух предыдущих методов.

4. Раствор дитизоната в органическом растворителе взбалтывают с водным раствором реагента, образующего устойчивый комплекс с металлом. Этот метод применим для разложения дитизонатов серебра и ртути. Перед тем как производить дальнейшее определение металла дитизоном, комплекс в водном слое следует разрушить или, по крайней мере, сделать его значительно менее устойчивым по сравнению с дитизоновым комплексом, изменяя условия среды, например, изменяя кислотность (стр. 408).

#### Д. ОКИСЛЕНИЕ ДИТИЗОНА

Дитизон окисляется слабыми окислителями до дифенилтиокарбодиазона<sup>18</sup>



Это соединение нерастворимо в кислых и щелочных водных растворах, но в хлороформе и четыреххлористом углероде образует раствор желтого или бурого цвета. Дифенилтиокарбодиазон не реагирует с металлами. Этот продукт окисления иногда присутствует в продажном дитизоне, для очистки которого используют нерастворимость тиокарбодиазона в аммиаке (см. ниже).

<sup>17</sup> Если в качестве окислителя применен бром, то водный слой надо выпарить досуха и остаток обработать смесью концентрированных серной, азотной и хлорной кислот для разрушения оставшихся органических веществ. См.: Greenleaf, J. Assoc. Official Agr. Chem. **24**, 337 (1941).

<sup>18</sup> Fischer, Angew. Chem. **50**, 919 (1937); Fischer, Ann. **212**, 316 (1862).

Железо (III) окисляет дитизон обычно в щелочном растворе, содержащем цитрат или тартрат, и особенно сильно в щелочном цианидном растворе. Медь в щелочном цианидном растворе также окисляет дитизон. Галоиды, азотистая кислота, перманганат и т. п. в низких концентрациях, по крайней мере частично, образуют продукт окисления желтого или бурого цвета. Под действием сильных окислителей дитизон разлагается, сера, входящая в его состав, окисляется и происходит распад молекулы. Если дитизон был окислен только до дифенилтискарбодиазона, то реактив можно регенерировать действием восстановителей, например хлоридом гидроксилamina или сернистой кислотой.

Окисление дитизона железом (III) и другими окислителями, естественно, вызывает затруднения при количественном и даже при качественном анализе (желтую окраску продуктов окисления трудно отличить от подобной же окраски дитизонатов серебра или ртути). Окисление можно в значительной мере предупредить добавлением хлорида гидроксилamina к водному раствору, подлежащему извлечению. На практике часто бывает необходимо предварительно извлечь металл, чтобы избежать затруднений, вызываемых окислителями.

#### *Е. ОЧИСТКА ДИТИЗОНА. УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ ДИТИЗОНА*

Очистка дитизона не всегда необходима. Некоторые продажные продукты вполне чисты. Если 0,01%-ный раствор в четырех хлористом углеводе, после взбалтывания с разбавленным (1:100) свободным от тяжелых металлов аммиаком, имеет очень слабую желтую окраску, то такой препарат обычно можно применять без дополнительной очистки. Присутствие в дитизоне малых количеств желтого продукта окисления обычно не имеет значения. Однако если посредством извлечения из щелочного раствора определяют незначительные следы таких металлов как свинец и кадмий, то желтая окраска карбодиазона может привести к ошибочному заключению. Если очистка желательна, ее можно произвести следующим образом. 0,5 г дитизона растворяют в 50 мл хлороформа и при наличии нерастворимых примесей раствор фильтруют через неплотный стеклянный фильтрующий тигель. Раствор взбалтывают в делительной воронке с четырьмя последовательными порциями по 50—75 мл чистого аммиака (1:100). Водные экстракты отделяют от хлороформа капельки которого удаляют фильтрованием через маленький шарик ваты. Аммиачный раствор слабо подкисляют чистой серной кислотой для осаждения дитизона, который 2—3 раз экстрагируют хлороформом (по 15—20 мл). Соединенные хлороформенные экстракты дважды взбалтывают с равным объемом

чистой воды. Хлороформенный раствор переливают в стакан и хлороформ выпаривают при 50°. Продукт сушат в эксикаторе.

От действия яркого света и при относительно высоких температурах растворы дитизона как в хлороформе, так и в четыреххлористом углероде быстро разлагаются с образованием карбодиазона. Высокие температуры (какие бывают во многих лабораториях летом) действуют более сильно, чем рассеянный свет. Прямой солнечный свет быстро обесцвечивает раствор дитизона. Предполагают<sup>19</sup>, что солнечный свет действует сначала на растворитель (хлороформ), образуя такие продукты разложения последнего, как фосген, которые затем окисляют дитизон.

Для приготовления устойчивого раствора дитизона необходимо применять хлороформ и четыреххлористый углерод, свободные от окисляющих веществ. Для очистки хлороформа рекомендуют<sup>19</sup> способ, пригодный как для регенерации хлороформа из использованных растворов дитизона, так и для улучшения качества фармакопейного хлороформа<sup>20</sup>. Очистка производится следующим образом. Хлороформ, отделенный от водной фазы, промывают продажной серной кислотой (взятой в количестве 5—10% от объема хлороформа) до тех пор, пока последняя не перестанет окрашиваться, и затем обрабатывают известью для удаления серной кислоты. Хлороформ перегоняют в присутствии небольшого количества извести и к дистиллату добавляют этанол в количестве 1,0—1,5% по объему хлороформа. Спирт предохраняет хлороформ от разложения. Найдено<sup>19</sup>, что спирт, свежеперегнанный над едким кали, действует более эффективно, чем обычный 95%-ный. Спирт прибавляют в приемник до начала перегонки хлороформа и в процессе перегонки содержимое приемника время от времени перемешивают. Перегонку необходимо производить в стеклянном дистилляционном аппарате при нагревании на водяной бане.

Растворы дитизона в хлороформе, очищенном таким образом, устойчивы длительное время, если их хранят в темноте при 4—5°. Хлороформенный раствор с содержанием дитизона 4 мг/л после 6,5 мес. хранения в этих условиях потерял 5% своего первоначального титра. Хранение хлороформенного раствора дитизона под слоем водного раствора сернистой кислоты или хлорида гидроксилamina не повышает устойчивости раствора дитизона.

Четыреххлористый углерод очищают так же, как и хлороформ, но не добавляют спирт в качестве вещества, предохраняющего от разложения. В отличие от растворов в хлороформе

<sup>19</sup> Clifford, J. Assoc. Official Agr. Chem. 21, 695 (1938).

<sup>20</sup> Biddle, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 99 (1936).

растворы дитизона в четыреххлористом углероде стойки при хранении их под слоем 0,1 М водного раствора сернистой кислоты<sup>21</sup>, количество которой равно приблизительно  $\frac{1}{10}$  объема органического растворителя. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде, защищенный от разложения подобным образом, при хранении в темноте при 4—5° почти не изменился за 9 мес. Перед употреблением свежеприготовленный раствор должен стоять не менее двух недель для достижения постоянного титра (восстановление присутствующих в препарате небольших количеств дифенилтиокарбодиазона). Растворы дитизона в четыреххлористом углероде, защищенные сернистой кислотой, можно употреблять для определения свинца и цинка, но, конечно, не для определения легко восстанавливающихся металлов.

Очистка четыреххлористого углерода и хлороформа и приготовление растворов так, как указано выше, не всегда стоят времени, затраченного на эту работу. В большинстве случаев при работе с дитизоном достаточно приготовить 0,01%-ный исходный раствор в четыреххлористом углероде марки ч. д. а.; этот раствор должен лишь слабо изменяться при недельном хранении в холодном и темном месте. Из этого раствора готовят применяемый для конечных определений 0,001%-ный раствор дитизона, который следует готовить не более чем на несколько дней. Обыкновенно титр этих растворов постепенно уменьшается, однако это не существенно, если титр контролируют во время самого определения. Время на проверку одной или двух точек калибровочной кривой меньше, чем время, требуемое для перегонки органических растворителей и других операций, проводимых с целью получить более устойчивые растворы, которые все равно надо проверять перед употреблением.

Чистота органического растворителя имеет большее значение при извлечении дитизоном из кислого раствора, чем при извлечении из слабощелочного. Установлено, что некоторые образцы четыреххлористого углерода (не реактивного качества) содержат вещество, вероятно сернистое соединение, которое заметно мешает реакции дитизона с медью в 0,1 н. минерально-кислом растворе. Для определения меди и других металлов в кислой среде необходимо применять четыреххлористый углерод исключительно лишь аналитической квалификации. Загрязненный четыреххлористый углерод, вероятно, можно очистить, взбалты-

---

<sup>21</sup> По некоторым данным слабокислый раствор хлорида гидроксилamina несколько лучше стабилизирует раствор дитизона в четыреххлористом углероде, чем двуокись серы (ср. стр. 438); см. Fischer, Leopoldi, Z. anal. Chem. 119, 168 (1940). Клиффорд наблюдал обратное.

вая его с разбавленным водным раствором соли меди или с известковой водой и затем перегоняя; однако такой способ не был испытан.

#### Ж. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК В ДИТИЗОНОВЫХ МЕТОДАХ

Аналитик, определяющий следы металлов при помощи дитизона, должен всегда иметь в виду следующие наиболее важные из возможных источников ошибок:

1. Помеха со стороны других реагирующих металлов.
2. Неполное извлечение дитизоната при предварительном отделении.
3. а) Разложение дитизоната в органическом растворителе при промывании последнего щелочным раствором; б) неполное удаление свободного дитизона из органического растворителя в методе одноцветной окраски.
4. Выделение твердого дитизоната из-за низкой растворимости последнего в органическом растворителе (может встретиться в случае применения четыреххлористого углерода).
5. Окисление дитизона.
6. Адсорбция (или соосаждение) определяемого элемента осадками в растворе, подлежащем экстрагированию.
7. Неустойчивость стандартных растворов дитизона и растворов дитизонатов.
8. Присутствие тяжелых металлов в дистиллированной воде и в реактивах.

Некоторые из этих источников ошибок (п. 3, а и б) были рассмотрены выше. Мы видели также, что влияние других металлов часто можно устранить надлежащим регулированием кислотности и применением комплексообразователей. Такие приемы, однако, не всегда достаточны, если присутствуют большие количества посторонних металлов, и аналитик должен остерегаться их возможного влияния. Этот источник ошибок рассмотрен ниже, при соответствующих металлах.

Ошибку (п. 2) легко устранить, экстрагируя испытуемый раствор при соответствующей кислотности избытком дитизона и взбалтывая достаточно продолжительное время; если применять достаточное число порций раствора дитизона для извлечения, то содержание металла в водной фазе можно довести до незначительной величины. Следует заметить, что некоторые металлы препятствуют извлечению дитизонатов. Так, было найдено, что относительно малые количества титана, 5 мг и более (объем раствора не указан), препятствуют полному извлечению свинца из аммиачного цитратного раствора ( $\text{pH} \approx 7-11$ )<sup>22</sup>. Алюминий в сравнительно высоких концентрациях при тех же

<sup>22</sup> Schultz, Goldberg, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 155 (1943).

условиях затрудняет извлечение свинца и для количественного извлечения последнего требуется много порций раствора дитизона. В этих случаях рекомендуется предварительно выделить свинец в виде сульфида. Указывают, что алюминий препятствует полному извлечению цинка из слабокислого раствора. Влияние титана и алюминия, возможно, является следствием гидролиза, в результате которого образуются коллоидно диспергированные гидроокиси этих металлов, обладающие сильными адсорбционными свойствами (см. выше п. 6).

Растворимость дитизонатов в четыреххлористом углероде невелика, так что при высокой концентрации металла или дитизона может образоваться осадок дитизоната. Осадок собирается в хлопья в органической фазе или в виде пены на границе соприкосновения двух фаз; потери могут происходить как при отделении четыреххлористого углерода, так и при его промывке. Эту ошибку можно устранить, если работать с меньшими количествами металла. Вообще точность дитизонного метода не увеличивается с увеличением количества металла. Например, результаты при работе с 10 γ металла так же точны, как и при работе с 100 γ, и фактически их можно достичь легче и быстрее вследствие применения меньших объемов. Если по каким-либо соображениям необходимо экстрагировать большие количества металла ( $> 100 \gamma$ ), следует предпочесть раствор дитизона в хлороформе раствору его в четыреххлористом углероде, так как дитизонаты легче растворимы в хлороформе. Сравнительные достоинства четыреххлористого углерода и хлороформа в качестве растворителей в других отношениях были уже рассмотрены выше. В тех случаях, когда хлороформ не имеет особых преимуществ, следует предпочесть в качестве растворителя четыреххлористый углерод из-за его меньшей летучести, большего удельного веса и меньшей растворимости в воде.

Необходимо считаться с образованием осадка или мути в водном растворе, подлежащем экстрагированию дитизоном. Так, растворы образцов, содержащих много фосфора (биологический материал), при добавлении аммиака дают осадок фосфата кальция даже в присутствии цитрата, и такой осадок увлечет с собой большую часть свинца, находящегося в растворе. Метаоловая кислота также увлекает с собой свинец.

Так как растворы дитизона не очень устойчивы, то для каждого раствора дитизона калибровочные кривые при фотометрировании следует часто проверять. Растворы дитизонатов не должны долго стоять перед колориметрированием и их надо защищать от яркого света<sup>23</sup>. Дитизонаты, извлеченные из ще-

---

<sup>23</sup> Кетодитизонат ртути (II) отличается особым отношением к яркому свету: желто-оранжевая окраска раствора изменяется в зеленую, но пер-

лочных растворов, бывают иногда особенно нестойкими (например, дитизонат кадмия, полученный из сильнощелочного раствора), и их окраска ослабевает довольно быстро. Поэтому в методе стандартных серий рекомендуется готовить стандарты одновременно с испытуемым раствором.

Реактивы, применяемые в дитизиновых методах, следует очистить (стр. 28). Необходимо применять дважды перегнанные воду и аммиак. Дважды перегнанные кислоты желательны, но не необходимы. Слабощелочные и нейтральные растворы часто можно очистить от реагирующих тяжелых металлов извлечением этих растворов дитизоном. Стеклопосуда должна быть из стекла пайрекс (стр. 27) и перед употреблением ее следует споласкивать разбавленной кислотой. Необходимо всегда производить слепые пробы.

## II. ДИ-β-НАФТИЛТИОКАРБАЗОН

Динафтилтиокарбазон имеет, в общем, такие же свойства, как и дифенилтиокарбазон. Некоторые считают<sup>24а</sup>, что чувствительность реакций тяжелых металлов с динафтилтиокарбазоном выше, чем с дитизоном, но другие<sup>24б</sup> не находят заметной разницы между этими двумя реактивами при определении свинца и висмута.

Окраски соответствующих соединений свинца, висмута и ртути отличаются от окраски дитизонатов этих металлов.

Металл	Окраска динафтилтиокарбазонатов ( $\text{CHNCI}_3$ )	Окраска дитизонатов ( $\text{CHNCI}_3$ )
Bi	Фукиново-красная	Оранжевая
Hg	Красная (синий оттенок)	Желто-оранжевая
Pb	Пурпурная	Розово-красная

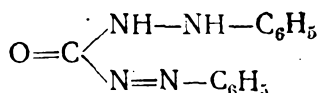
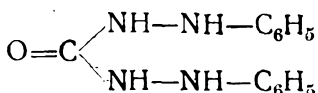
Минимум прозрачности растворов динафтилтиокарбазоновых комплексов находится при больших длинах волн, чем минимум соответствующих дитизиновых комплексов.

Для определения ртути по методу смешанной окраски динафтилтиокарбазон является лучшим реактивом, чем дитизон, из-за красной окраски динафтилтиокарбазоната.

Восстановление окраски восстанавливается, если раствор поместить в темное место или сильно ослабить свет. Источники света в некоторых фотометрах достаточно интенсивны, чтобы вызвать довольно быстрое изменение прозрачности раствора, и поэтому отсчеты надо делать без промедления.

<sup>24а</sup> О приготовлении ди-β-нафтилтиокарбазона см.: а) Супрунов, ЖОХ 8, 839 (1938); Freund, B. 24, 4178 (1891); б) Hubbard, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 768 (1940); Hubbard, Scott, J. Am. Chem. Soc. 65, 2390 (1943).

### III. ДИФЕНИЛКАРБАЗИД И ДИФЕНИЛКАРБАЗОН



Эти соединения реагируют в слабокислой среде с тяжелыми металлами — с ртутью (I) и (II), медью, кадмием и др., образуя внутрикомплексные соли, окрашенные в синий, фиолетовый или красноватый цвет<sup>25</sup>. Продукты реакции извлекаются хлороформом и другими органическими растворителями. Повидимому, в этой реакции дифенилкарбазид вначале окисляется воздухом до дифенилкарбазона, который затем реагирует с упомянутыми металлами, однако точное течение реакции не выяснено.

Эти реактивы не очень пригодны для определения какого-либо тяжелого металла (за исключением хрома, находящегося в виде хромата), хотя еще недавно дифенилкарбазон применяли для определения ртути; он оказался для этой цели значительно менее пригодным, чем дитизон. Для качественных реакций были предложены производные дифенилкарбазида и дифенилкарбазона, а также динафтилкарбазид и его производные<sup>26</sup>.

Дифенилкарбазид — прекрасный реактив для определения хрома (VI), с которым он образует в разбавленном минеральнокислом растворе растворимое красно-фиолетовое соединение неизвестного строения<sup>27</sup>. Чистый дифенилкарбазон не дает этой реакции. Молибдаты с дифенилкарбазидом также образуют красно-фиолетовое окрашивание, но реакция значительно менее чувствительна, чем с хроматами. Ванадаты, перманганаты и железо (III) дают с дифенилкарбазидом бурые окраски и таким образом мешают определению хрома. Соединение хрома с дифенилкарбазидом не извлекается обычными органическими растворителями.

Непрямой колориметрический метод определения свинца основан на осаждении последнего в виде хромата  $\text{PbCrO}_4$  или в виде двойного хромата  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_2$  и на определении хрома дифенилкарбазидом в промытом осадке после растворения последнего в кислоте<sup>28</sup>.

<sup>25</sup> Feigl, Lederer, Monatsh. 45, 63, 115 (1924).

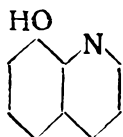
<sup>26</sup> Krumholz, Hönel, Mikrochim. Acta 2, 177 (1937).

<sup>27</sup> Cazeneuve, C. r. 131, 346 (1900). См. также стр. 498.

<sup>28</sup> Letonoff, Reinhold, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 280 (1940).



#### IV. o-ОКСИХИНОЛИН (8-ОКСИХИНОЛИН, ОКСИН)



Этот реактив образует труднорастворимые внутрикомплексные соли с большинством металлов. Комплексы имеют общую формулу  $Me^{n+}(C_9H_6ON)_n$  (некоторые исключения приведены в табл. 11). Определение выполняют обычно весовым или объемным путем<sup>29</sup>, но возможно также и колориметрическое определение металлов. Большинство оксихинолатов растворимо в хлороформе с интенсивной окраской [железо (III) и ванадий окрашены в зеленовато-черный, алюминий и другие металлы — в желтый цвет] и таким образом некоторые металлы можно определить посредством прямой колориметрии<sup>30</sup>. Оксихинолаты многих металлов, особенно алюминия, галлия, индия и цинка, в хлороформенном растворе имеют сильную флуоресценцию и их можно определять флуоресцентным методом (стр. 198).

Приведем границы pH, при которых фактически полностью извлекаются некоторые оксихинолаты хлороформом, и длины волн, соответствующие максимальной абсорбции света полученными растворами<sup>31</sup>:

Оксихинолат . . .	Al	Bi	Co	Cu <sup>II</sup>	Fe <sup>III</sup>	Ni
pH извлечения . . .	4,3—4,6	4,0—5,2	>6,8	2,7— >7,0	1,9—3,0	> 6,7
Длина волны при максимальной абсорбции, mμ .	395	395	420	410	470; 570	395

Определение индия см. на стр. 244. Раствор самого o-оксихинолина в хлороформе поглощает свет с длиной волны менее 375 mμ. При низких концентрациях (до 10 γ/мл) растворы оксихинолатов подчиняются закону Бера.

Пользуясь o-оксихинолином, чаще применяют не прямое колориметрическое определение металлов. Для этого осадок оксихинолата отделяют фильтрованием и после отмывки избытка оксихинолина производят колориметрическое определение одним из следующих способов.

<sup>29</sup> Берг, Применение оксихинолина в аналитической химии, М. 1937.

<sup>30</sup> Возможность определения малых количеств алюминия таким путем показал Бендикс (неопубликованное исследование).

<sup>31</sup> В каждом случае 25 мл водного раствора экстрагировались 4 раза 5 мл 0,01 M раствора o-оксихинолина в хлороформе. Moeller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 346 (1943).

1. Оксихинолин в осадке можно сочетать с диазосоединением и получить интенсивно окрашенный азокраситель. Так, например, для определения алюминия растворяют оксихинолат в смеси из равных объемов разбавленной соляной кислоты и этанола, добавляют раствор сульфаниловой кислоты и нитрита натрия в уксусной кислоте и после 10-минутного стояния подщелачивают едким натром. Образовавшуюся желтовато-красную окраску сравнивают с окраской стандартного раствора, приготовленного подобным же образом <sup>32</sup>.

2. Фосфорновольфрамовая, фосфорномолибденовая и фосфорновольфрамомолибденовая кислоты в щелочной среде восстанавливаются *o*-оксихинолином; образовавшийся синий раствор, содержащий вольфрам или молибден в низших степенях окисления, можно сравнивать со стандартным раствором, полученным таким же путем <sup>33</sup>.

3. Осадки некоторых оксихинолатов, например оксихинолат магния, можно растворить в разбавленной кислоте и добавить раствор хлорида железа (III) для образования зеленого окрашивания (максимум поглощения около 650  $m\mu$ ) <sup>34</sup>; можно также превратить их в оксихинолат железа, отфильтровать и растворить в этаноле (зеленовато-черная окраска) <sup>35</sup>.

Регулируя pH раствора, можно произвести при помощи *o*-оксихинолина различные отделения (табл. II). Отделения возможны также при добавлении различных комплексообразователей; например, в тартратной среде, содержащей едкий натр, железо (III) не осаждается оксихинолином, магний же осаждается. В уксуснокислом растворе, содержащем малооновую кислоту, железо (III) осаждается, а алюминий не осаждается и т. д. Рассмотрение различных возможных случаев отделения не входит в задачу этой книги, но подобные отделения при помощи *o*-оксихинолина могут найти применение при колориметрических определениях так же, как при весовых и объемных, и это следует иметь в виду <sup>36</sup>.

*o*-Оксихинолин, применяемый в качестве осадителя, обычно растворяют в этаноле, ацетоне или уксусной кислоте. Некоторые оксихинолаты, например железа (III) и алюминия, легко растворимы в органических растворителях, и для осаждения таких

<sup>32</sup> Alten, Weiland, Loofmann, *Angew. Chem.* 46, 668 (1933).

<sup>33</sup> Teitelbaum, *Z. anal. Chem.* 82, 366 (1930); Berg, Wölker, *opp. Mikrochem. (Erich-Festschr.)* 1930, 18.

<sup>34</sup> Wolff, *C. r. Soc. biol.* 127, 1445 (1938); Gerber, Claassen, Boruff, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 14, 660 (1942); Weeks, Todd, *ibid.* 15, 297 (1943).

<sup>35</sup> Lavollay, *Bull. Soc. chim. biol.* 17, 423 (1935).

<sup>36</sup> Дальнейшие сведения см.: Prodinge, *Organic Reagents Used in Quantitative Inorganic Analysis*, стр. 103—112, N. Y. 1940; Lundell, Knowles, *Bur. Standards J. Research* 3, 91 (1929).

Таблица 11

Свойства *o*-оксихинолатов некоторых металлов

Металл	Границы pH для полного осаднения *1	Растворимость в хлороформе *2
Al	4,2—9,8	Э
Bi	4,8—10,5	Э
Ca	9,2—13	Н
Cd	5,4—14,6	Э
Ce <sup>III</sup>	Заметно щелочная среда	—
Co	4,3—14,5	Э
Cr <sup>III</sup>	Слабощелочная среда	—
Cu	5,3—14,6	Э
Fe <sup>III</sup>	2,8—~12	Э
Ga	~6—8	Э
In	Уксусная кислота — ацетат	Э
Mg	9,4—12,7	Н
Mn	5,9—10,0	Э
Mo*3	3,6—7,3	Э
Ni	4,3—14,6	Э
Pb	8,4—12,3	Э
Pd	Разбавленная HCl	Э
Sb	>1,5	—
Sc	—	Э
Th*4	4,4—8,8	Э
Ti*5	4,8—8,6	Э
U*6	5,7—9,8	Э
V	Уксусная кислота — ацетат	Э
W*7	5,0—5,7	Н
Zn	4,6—13,4	Э
Zr	Уксусная кислота — ацетат	Э

\*1 Значения для Co, Cu, Mg, Ni, W, U и Zr взяты у: Fiesck, Ward, Analyst 58, 388 (1933); для большинства остальных у: Gotō, J. Chem. Soc. Japan 54, 725 (1933); 56, 314 (1935).

\*2 Э — экстрагируется, Н — не экстрагируется.

\*3  $\text{MoO}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_3$ .

\*4  $\text{Th}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$ .

\*5  $\text{TiO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_2$ .

\*6  $\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{ON}$ .

\*7  $\text{WO}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_2$ .

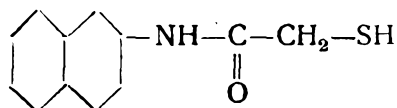
металлов необходимо пользоваться уксуснокислым раствором реактива. *o*-Оксихинолин мало растворим в воде, и вследствие выпадения в осадок самого реактива иногда возможны ошибки, которые надо учитывать при работе с этим реактивом. При осаждении следует избегать несоразмерного избытка оксихинолина.

**8-Оксихинолин-5-сульфокислота.** Это соединение и его галлоидпроизводные (в положении 7) были применены для колориметрического определения железа (III) и ванадия<sup>37</sup>.

**8-Оксихинолин и иодид.** Оксихинолин и иодид образуют с висмутом в кислом растворе комплексный иодид, который извлекается амилацетатом или смесью амилацетата и ацетона с образованием оранжевого окрашивания<sup>38</sup>.

**5,7-Дибром-8-оксихинолин.** Этот реактив осаждает из минеральнокислого раствора титан, медь и железо (III)<sup>39</sup>.

#### V. $\beta$ -АМИНОНАФТАЛИД ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ (ТИОНАЛИД)



Тионалид образует с большинством металлов группы сероводорода очень трудно растворимые белые или бледно окрашенные соли типа  $\text{Me}^{\text{II}}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_2$ <sup>40</sup>. Реактив применяется главным образом для весового или объемного определения этих металлов, но его используют и для непрямого колориметрического определения, основанного на восстановлении фосфорномолибденовольфрамовой кислоты тионалидом, связанным в металлокомплексе (см. определение таллия, стр. 479). Было описано нефелометрическое определение меди, ртути и мышьяка, основанное на применении тионалида<sup>41</sup>.

Тионалид, подобно сероводороду, осаждает из растворов в разбавленных минеральных кислотах висмут, золото, медь, мышьяк, олово, палладий, платину, родий<sup>42</sup>, ртуть, рутений<sup>43</sup>, серебро и сурьму. Осадки чрезвычайно мало растворимы (табл. 12). В отличие от сероводорода, тионалид в разбавленной минеральнокислой среде не осаждает свинца и кадмия. В тар-

<sup>37</sup> Molland, Tids. Kjemi Bergvesen 19, 119 (1939); Arch. Math. Naturvidenskab 43, 67 (1940).

<sup>38</sup> Sazerac, Pouzergues, C. r. Soc. biol. 109, 79, 370 (1932).

<sup>39</sup> Berg, Küstenmacher, Z. anorg. Chem. 204, 215 (1932).

<sup>40</sup> Berg, Roebbling, B. 68, 403 (1935); Angew. Chem. 48, 430, 597 (1935); Berg, Fahrenkamp, Z. anal. Chem. 109, 305 (1937); 112, 162 (1938).

<sup>41</sup> Berg, Fahrenkamp, Roebbling, Mikrochem. (Molisch-Festschr.) 1936, 42.

<sup>42</sup> Kienitz, Rombock, Z. anal. Chem. 117, 241 (1939).

<sup>43</sup> Rogers, Beamish, Russell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 561 (1940).

тратном растворе, подщелоченном карбонатом натрия, осаждаются медь, золото, ртуть, кадмий и таллий. В щелочном цианидно-тарtratном растворе осаждаются висмут, золото, олово, свинец, сурьма и таллий. В цианидно-тарtratном растворе, подщелоченном едким натром, осаждается только таллий. Тионалид как осадитель лучше сероводорода, так как при его применении наблюдается меньше явлений соосаждения и осадки имеют теоретический состав.

Таблица 12

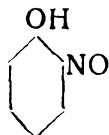
Чувствительность реакций осаждения металлов тионалидом  
(в 0,2 н. минеральной кислоте)

Металл	Предельное разбавление	Металл	Предельное разбавление
Ag	$1:5 \cdot 10^6$	Hg	$1:1,5 \cdot 10^7$
As	$1:10^8$	Pd	$1:10^7$
Au	$1:2,5 \cdot 10^6$	Pt	$1:10^7$
Bi	$1:10^7$	Sb	$1:4 \cdot 10^7$
Cu	$1:10^7$	Sn	$1:1,25 \cdot 10^7$

Тионалид легко растворим в обычных органических растворителях, но очень мало растворим в воде и разбавленных минеральных кислотах. В 100 мл воды растворяется 0,01 г тионалида при 20° и 0,08 г — при 95°. Уксусная кислота повышает его растворимость в воде. Применяют обычно 1%-ный раствор реактива в этаноле или ледяной уксусной кислоте. Раствор разлагается за несколько часов и употреблять его надо свежеприготовленным.

Влияние растворителя (спирта или уксусной кислоты) на комплексы металлов с тионалидом незначительно, поскольку объем органического растворителя не превышает 10—15% общего объема. Окислители, в том числе железо (III), разрушают реактив и в их присутствии перед осаждением к раствору необходимо прибавлять сульфат гидроксилamina.

#### VI. o-НИТРОЗОФЕНОЛ



o-Нитрозофенол образует в слабокислом растворе интенсивно окрашенные внутрикомплексные соединения со многими тяжелыми металлами<sup>44</sup>. Сам реактив можно приготовить только

<sup>44</sup> Cronheim, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 445 (1942).

в растворе<sup>45</sup>. Обычно его применяют в виде желтовато-зеленого раствора в петролейном эфире, который устойчив в течение 2—3 недель при хранении в холодильнике.

*o*-Нитрозофенол образует соли, растворимые в воде и в некоторых органических растворителях (например, в этиловом эфире), но нерастворимые в петролейном эфире: красно-фиолетового цвета с медью (II) и зеленого цвета с железом (II). Комплексы же палладия (зеленый), кобальта (серо-коричневый) и трехвалентного железа (бурый) отличаются от комплексов других металлов своей способностью экстрагироваться петролейным эфиром. Полученные растворы устойчивы в течение нескольких часов.

При работе с *o*-нитрозофенолом важно регулировать pH растворов. При слишком высокой кислотности комплексы образуются не количественно, а при слишком низкой кислотности, в случае образования растворимых в воде комплексов, получается смесь двух соединений:



в которых Np — радикал *o*-нитрозофенола. Соединение (1) растворимо только в воде, соединение же (2) растворимо в некоторых органических растворителях (например, этиловый эфир).

*o*-Нитрозофенол был применен для определения кобальта и железа (II)<sup>46</sup>. Для определения кобальта водный раствор доводят при помощи цитратного буфера до pH = 4 и взбалтывают с раствором реактива в петролейном эфире. При этом кобальт переходит в эфирную фазу. Цитрат (или тартрат) маскирует реакцию железа, если только последнее не присутствует в слишком большом количестве. Для определения железа (II) водный раствор, имеющий pH = 5,1—5,3, взбалтывают с раствором реактива в петролейном эфире и зеленую окраску водной фазы сравнивают с окраской стандартного раствора или измеряют ее в фотометре.

## VII. $\alpha$ -НИТРОЗО- $\beta$ -НАФТОЛ

$\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтол образует малорастворимые внутрикомплексные соединения со многими металлами, но эти соединения для целей колориметрического анализа были мало исследованы. Кобальт можно определять колориметрически после растворения в хлороформе промытого осадка нитрозо- $\beta$ -нафтолата кобальта<sup>47</sup>.

<sup>45</sup> См.: Baudisch, J. Am. Chem. Soc. 63, 622 (1941).

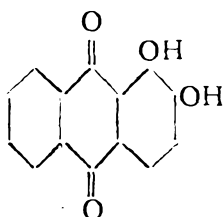
<sup>46</sup> Cronheim, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 447 (1942).

<sup>47</sup> Waldbauer, Ward, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 727 (1942).

Комплекс железа (II) можно экстрагировать хлороформом (интенсивная зеленая краска). Применение  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола иногда неудобно из-за интенсивной (буровой) окраски самого реактива, похожей на окраску большинства образуемых им комплексов.

**Нитрозо-R-соль** (натриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-ди-сульфокислоты) является наиболее важным колориметрическим реактивом для определения кобальта (стр. 272). Этот реактив был применен также для определения железа (II), с которым в щелочной среде он дает зеленую окраску<sup>48</sup>. Медь и никель дают с этим реактивом интенсивную желто-бурю окраску, если pH меньше 7.

### VIII. АЛИЗАРИН



Ализарин (1,2-оксиантрахинон) и ализарин S (ализаринсульфонат натрия) при соответствующей кислотности раствора образуют малорастворимые, сильно окрашенные лаки с большинством катионов. Циркониевый лак образуется при довольно высокой кислотности раствора. Это послужило основанием для чувствительного метода определения циркония (стр. 525). Наиболее употребительный метод колориметрического определения фтора основан на том, что следы фтора ослабляют красную окраску циркониево-ализаринового лака вследствие образования слабо-диссоциированного комплексного фторида циркония.

Ализарин S применяют также для определения алюминия (стр. 149).

За исключением хинализарина, другие оксиантрахиноны мало применяются в колориметрическом анализе. Пурпурин был применен для определения циркония (стр. 526). Оксиантрахиноны с группой OH в орто-положении дают чувствительные цветные реакции с оловом (IV)<sup>49</sup>. Наиболее удобен для этой цели 1,2,7-триоксиантрахинон.

**1-Амино-4-оксиантрахинон.** 0,1%-ный спиртовой раствор этого соединения в слабокислой среде (pH = 2) образует с торием пурпурный коллоидный осадок, показывающий в ультрафиолетовом

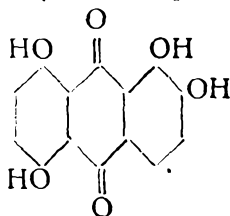
<sup>48</sup> Sideris, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **14**, 756 (1942).

<sup>49</sup> Egriwe, Z. anal. Chem. **120**, 81 (1940).

свете красноватую флуоресценцию<sup>50</sup>. Чувствительность реакции невысокая, приблизительно 1 : 125 000.

Галлий и празеодим при таких условиях также флуоресцируют, хотя слабее, чем торий (0,1 мг Th соответствует 1,5 мг Ga и 10 мг Pr). Цирконий и железо (III) ослабляют флуоресценцию тория. Церий (IV), серебро, золото и ртуть (II), а также платиновые металлы разрушают реактив. Фосфат, фторид и сульфат даже в небольших количествах уничтожают флуоресценцию тория.

#### Хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон)



Хинализарин растворяется в едкой щелочи с фиолетовой окраской, которая переходит в желтую от действия кислот. Он растворим также в этаноле, ацетоне и некоторых других органических растворителях.

Хинализарин применяют для колориметрического определения бериллия, галлия, магния, алюминия и бора, а также для открытия германия<sup>51</sup> и редких земель<sup>52</sup>.

При добавлении хинализарина к щелочному раствору, содержащему бериллий, образуется синяя окраска, которая резко отличается от фиолетовой окраски, образующейся в отсутствие бериллия<sup>53</sup>. Алюминий в сильнощелочном растворе не реагирует. Это свойство хинализарина было использовано для определения бериллия.

Галлий при pH = 4,5—6 образует с хинализарином от розового до аметистового цвета окраску, что было использовано для количественного колориметрического определения этого элемента<sup>54</sup> (стр. 194).

Гидроокись магния адсорбирует хинализарин, образуя синий лак<sup>55</sup>.

<sup>50</sup> White, Lowe, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13**, 809 (1941).

<sup>51</sup> Полуэктов, ЖПХ **9**, 164 (1936).

<sup>52</sup> Комаровский, Коренман, Z. anal. Chem. **94**, 247 (1933).

<sup>53</sup> Fischer, Wiss. Veröffentlich. Siemens-Konzern, **5**, 99 (1926); Z. anal. Chem. **73**, 54 (1928).

<sup>54</sup> Willard, Fogg, J. Am. Chem. Soc. **59**, 40 (1937).

<sup>55</sup> Hahn, Wolf, Jäger, B. **57**, 1394 (1924); Hahn, Mikrochem. (Pregl-Festschr.) **1929**, 127.

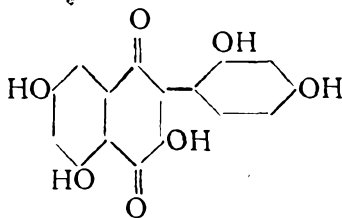


В слабокислом растворе алюминий с хинализиарином дает лак, окрашенный в фиолетовый цвет <sup>56</sup>.

В концентрированной серной кислоте борная кислота образует с хинализиарином синюю окраску вследствие образования внутрикомплексного соединения бора с оксиантрахиномом <sup>57</sup>.

В слабокислой среде с хинализиарином реагируют многие металлы, вызывая изменение цвета раствора. Так, при  $\text{pH} = 5$  железо (III) и свинец дают синюю окраску; олово (II), сурьма (III), медь (II), индий, германий, ванадий (IV и V) и молибден (VI) дают розовую окраску. Эти реакции не подавляются фторидами. При  $\text{pH} = 5$  следующие металлы также реагируют с хинализиарином (реакции подавляются фторидами): цирконий, торий, редкие земли (синие окраски); олово (IV), бериллий, алюминий, галлий (III), титан (IV), мышьяк (III), сурьма (V) (розовые окраски). Щелочные металлы, щелочные земли, магний, марганец, железо (II), ртуть (II), галлий (I), кадмий, уран (VI) и вольфрам (VI) при  $\text{pH} = 5$  не вызывают изменения окраски растворов хинализиарина, а серебро, ртуть (I), висмут, тантал и др. осаждаются в виде хлоридов или гидролизуются <sup>58</sup>.

#### IX. МОРИН



В слабокислом растворе (ацетатный буфер) морин реагирует с алюминием, скандием, бериллием, галлием и индием, образуя соединения, сильно флуоресцирующие (особенно в ультрафиолетовом свете). Скандий дает флуоресценцию также в слабой минеральнокислой среде <sup>59</sup>. Редкие земли дают слабую флуоресценцию. Описан метод определения алюминия по флуоресценции его комплекса с морином <sup>60</sup>. Фторид, фосфат, арсенат и даже сульфат уменьшают интенсивность флуоресценции.

<sup>56</sup> Kolthoff, Chem. Weekblad 24, 447 (1927); J. Am. Pharm. Assoc. 17, 260 (1928).

<sup>57</sup> Feigl, Specific and Special Reactions, стр. 40, 126, N. Y. 1940; Smith, Analyst 60, 735 (1935); Berger, Truog, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 540 (1939).

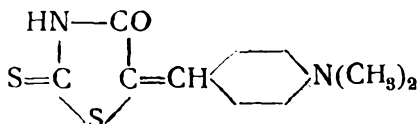
<sup>58</sup> Материал для этого параграфа взят из статьи: Willard, Fogg, J. Am. Chem. Soc. 59, 40 (1937).

<sup>59</sup> Beck, Mikrochim. Acta 2, 9 (1937).

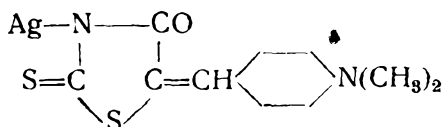
<sup>60</sup> White, Lowe, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 229 (1940).

В сильнощелочном растворе (1 н. по едкому натру) морин становится почти специфическим реактивом на бериллий. Алюминий, галлий и индий в щелочной среде не реагируют. Цинк флуоресцирует, но его влияние можно устранить добавлением цианидов. Литий дает очень слабую флуоресценцию. Влияние кальция можно устранить, добавляя пирофосфат. О дальнейших деталях см. на стр. 154.

#### Х. *n*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗИЛИДЕНРОДАНИН (РОДАНИН) <sup>60a</sup>



Этот реактив дает в кислом растворе красные или фиолетовые осадки с серебром, ртутью (I и II), медью (I), золотом и палладием. Платина (IV) также реагирует, но чувствительность реакции небольшая. Многие другие металлы реагируют в щелочной среде. Соединению роданина с серебром приписывают следующую формулу:



Соединения меди (I) и ртути (I) имеют, вероятно, аналогичное строение; соответствующее соединение палладия, возможно, является продуктом присоединения хлорида палладия к роданину.

Роданин в виде ацетонового раствора был применен для колориметрического определения серебра (стр. 450) <sup>61</sup>, ртути <sup>62</sup> и золота <sup>63</sup>. Так как продукты реакции очень мало растворимы, то реактив не является идеальным для колориметрических целей. Однако в очень разбавленных растворах коллоидная суспензия продуктов реакции довольно устойчива, а в менее разбавленных растворах суспензию можно стабилизировать, добавляя защитный коллоид.

Незначительные количества палладия, порядка 0,1 γ, можно определить в 0,02 н. соляной кислоте. Малые количества серебра в солянокислой среде не дают окраски. Золото реагирует с чувствительностью, приближающейся к чувствительности реакции

<sup>60a</sup> ★ Наряду с диметил-производным применяют диэтил-производное, обладающее аналогичными свойствами. ★

<sup>61</sup> Schoonover, J. Research 15, 377 (1935).

<sup>62</sup> Strafford, Wyatt, Analyst 61, 528 (1936).

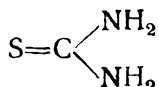
<sup>63</sup> Merejkovsky, Bull. Soc. chim. biol. 15, 1336 (1933).

палладия, и это является серьезным возражением против практического применения роданина для определения палладия. Реакцию золота нельзя замаскировать добавлением комплексообразующих реагентов без разрушения окраски, образуемой палладием. По этим соображениям нитрозодифениламин является для палладия лучшим реактивом (стр. 377).

## ХІ. ТАНИН

Таннин больше известен в качестве осадителя для металлов, чем в качестве колориметрического реактива, хотя его иногда применяют и в качестве последнего. Таннин в слабокислых растворах дает довольно чувствительные реакции с титаном (красно-оранжевый осадок), ванадием (синий осадок), молибденом (красноватый осадок) и железом (синеватый осадок, переходящий в красный от аммиака). Уран (VI) образует бурую окраску, и был опубликован колориметрический метод, основанный на этой реакции <sup>64</sup>.

## ХІІ. ТИОМОЧЕВИНА



В кислых растворах тиомочевина дает желтые окраски с висмутом и палладием <sup>65</sup>. Сурьма образует с реактивом слабую желтую окраску; серебро, платина и ртуть дают осадки. Селениты восстанавливаются с выделением красного селена.

Солянокислый раствор осмия (в виде  $\text{OsO}_4$  или  $\text{OsCl}_6^{2-}$ ) при нагревании с тиомочевинной окрашивается в красный цвет вследствие образования соединений <sup>66</sup>  $\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6\text{Cl}_3\text{OH}$ . Реакция пригодна для определения следов осмия. Рутений при этих же условиях дает синюю окраску.

## ХІІІ. РОДАНИД

Роданид щелочного металла один или в смеси с другими реактивами служит колориметрическим реактивом для определения висмута, вольфрама, железа (III), кобальта, молибдена и рения. Красному соединению, которое роданид образует в кислой

<sup>64</sup> Das Gupta, J. Indian Chem. Soc. 6, 763 (1929).

<sup>65</sup> Некоторые производные тиомочевины реагируют с висмутом с большей чувствительностью, чем тиомочевина. Чувствительность реакции с бензидиндиомочевиной почти в четыре раза больше чувствительности реакции с тиомочевинной. Yoe, Overholser, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 435 (1942).

<sup>66</sup> Чугаев, С. г. 167, 235 (1918).

среде с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , приписывались различные формулы. В последнее время<sup>67</sup> склонны объяснять появление окраски образованием иона  $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$ . Эта чувствительная реакция положена в основу хорошего метода определения железа (III), несмотря на то, что на интенсивность окраски резко влияют такие факторы, как концентрация роданида и время стояния раствора перед колориметрированием.

Молибдаты в присутствии восстановителей (например,  $\text{SnCl}_2$ ) дают с роданидами растворы с окраской от янтарного до красного цвета. Окрашенное соединение содержит молибден (V) и, возможно, имеет формулу  $\text{MoO}(\text{CNS})_3$ . Рений (VII) в аналогичных условиях дает такую же окраску, вероятно, вследствие образования соединения  $\text{ReO}(\text{CNS})_4$ . Окрашенные соединения можно экстрагировать эфиром, устраняя таким образом помеху со стороны посторонних окрашенных ионов.

В особых условиях, при обработке роданидом и такими сильными восстановителями, как  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{TiCl}_3$ , вольфрам (VI) дает растворимое соединение, окрашенное в интенсивно желтый цвет. Это соединение также экстрагируется эфиром.

В нейтральном или слабокислом растворе, содержащем 50% ацетона, роданиды образуют с кобальтом синюю окраску, возможно, вследствие образования ионов  $\text{Co}(\text{CNS})_4^{2-}$ . Реакция достаточно чувствительна и специфична. Влияние небольших количеств железа и меди можно устранить, добавляя восстановители (например,  $\text{SnCl}_2$ ).

При сравнительно высокой концентрации роданид дает желтую окраску с висмутом.

Реакция не очень чувствительна и имеет небольшое значение при определении следов.

**Роданид и пиридин.** С медью (II), кадмием, цинком, никелем, кобальтом и некоторыми другими металлами эти реактивы дают осадки, растворимые в хлороформе. Соединение меди  $\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{Py}$  дает зеленый раствор, соединение никеля  $\text{Ni}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{Py}$  — синий раствор и соединение кобальта  $\text{Co}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{Py}$  — яркорозовый раствор. Метод, предложенный для определения меди, заключается в извлечении хлороформом соединения меди и в колориметрировании полученного зеленого раствора<sup>68</sup>. Этот метод в настоящее время вытеснен другими (стр. 308). Иногда роданопиридиновые комплексы используют лишь для извлечения перечисленных выше металлов, а определение их ведут по другим методам.

<sup>67</sup> Bent, French, J. Am. Chem. Soc. 63, 568 (1941); Edmonds, Birnbaum, ibid. 63, 1471 (1941); Gould, Vosburgh, ibid. 64, 1631 (1942). ★ Бабко, ДАН СССР 52, 37 (1946). ★

<sup>68</sup> Biazzo, Ann. chim. appl. 16, 96 (1926).

#### XIV. ГАЛОИДОВОДОРОДНЫЕ КИСЛОТЫ

**Соляная кислота.** Концентрированная соляная кислота образует хлорокислоты со многими металлами и некоторые из этих кислот сильно окрашены, особенно хлорокислоты железа (III) (желтая), меди (желтая), кобальта (синяя), иридия (бурая) и родия (розово-красная). Соляную кислоту применяли в качестве колориметрического реактива на эти металлы, однако методы, основанные на этих реакциях, имеют по сравнению с другими методами невысокую чувствительность (за исключением реакции на иридий). Кроме того, ряд металлов, как платина, золото, палладий, рутений, никель и другие, мешают определению, давая более или менее интенсивные окраски.

Медь (II) дает с соляной кислотой максимальную интенсивность окраски при концентрации кислоты в 28% и больше<sup>69</sup>. Железо сильно мешает, так как, находясь в равном с медью количестве, дает вдвое более интенсивную окраску. Кобальт дает значительно менее интенсивную окраску, чем медь.

Платинистохлористоводородная кислота, образующаяся из платинохлористоводородной кислоты при восстановлении ее хлоридом олова (II), является важной формой определения платины (стр. 384).

**Бромистоводородная кислота.** Бромид-ионы в кислом растворе дают сильно окрашенные в желтый, бурый и другие цвета комплексы с железом (III), медью (II)<sup>70</sup>, платиной (IV) и золотом (III).

Золотобромистоводородная кислота легко экстрагируется из водного раствора этилацетатом.

**Иодистоводородная кислота.** Избыток иодид-ионов в кислом растворе образует сильно окрашенные растворимые комплексы с висмутом ( $\text{HBiJ}_4$ , желтого цвета), платиной ( $\text{H}_2\text{PtJ}_6$ , буровато-красного цвета) и палладием ( $\text{H}_2\text{PdJ}_4$ , бурого цвета). Реакция с висмутом положена в основу одного из наиболее чувствительных методов колориметрического определения этого элемента.

Образование платиноидистоводородной кислоты используется не только для определения платины, но также для непрямого определения калия после осаждения последнего в виде хлороплатината.

Следует упомянуть, что сурьма (III) при большой концентрации иодид-ионов реагирует с последними с большой чувствительностью. Однако трудность восстановления свободного иода, образующегося в условиях определения из-за окисления иодидов воздухом, затрудняет применение этой реакции. Иодиды

<sup>69</sup> Hüttner, Z. anorg. Chem. **86**, 351 (1914).

<sup>70</sup> Denigès, Simonot, Bull. Soc. pharm. Bordeaux **54**, 337 (1914).

могут быть использованы для непрямого определения таллия при реакции их с солью таллия (III). При этом колориметрируют выделившийся при реакции свободный иод, экстрагированный органическим растворителем (стр. 476). Кальций также можно определить непрямым путем после окисления оксалата солью церия (IV) (\* избыток которого определяют по выделившемуся иоду, стр. 264 \*).

## XV. АММИАК

Избыток аммиака дает довольно интенсивные окраски с медью (II), никелем и кобальтом (III)<sup>71</sup> и применяется для определения этих металлов. Однако чувствительность методов, основанных на этой реакции, сильно уступает чувствительности других методов определения этих элементов. Поэтому аммиак не применяют для определения следов перечисленных металлов, хотя его можно с успехом применять при определении больших количеств последних.

## XVI. ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА

Перекись водорода окрашивает кислые растворы титана (IV) в желтый цвет, ванадия (V) в красновато-бурый и молибдена (VI) в желтый.

Реакция с титаном очень чувствительна и служит основанием для наиболее часто применяемого колориметрического определения этого элемента (стр. 482). Ванадий также можно определять посредством перекиси водорода. Окраска, образуемая титаном, обесцвечивается фторидами, которые не влияют на окраску, вызванную ванадием.

В смеси из крепкой серной и фосфорной кислот, содержащей 40% последней, перекись водорода может быть применена для определения ниобия (желтая окраска) в присутствии малых количеств титана<sup>72</sup>. Окраска последнего подавляется фосфорной кислотой. Тантал при этом не реагирует.

Один из колориметрических методов определения молибдена посредством перекиси водорода основан на образовании в щелочной среде пермолибдата, окрашенного в красновато-бурый цвет<sup>73</sup>.

Уран и церий в щелочной среде дают с перекисью водорода довольно интенсивные окраски (стр. 493 и 511). Реакция с молиб-

<sup>71</sup> Evans, Analyst 50, 389 (1925).

<sup>72</sup> Thanheiser, Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 22, 255 (1940).

<sup>73</sup> Funck, Z. anal. Chem. 68, 283 (1926).

деном не имеет большого значения, но реакции с ураном и церием имеют практическую ценность.

## XVII. МОЛИБДАТЫ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Образование гетерополиокислот молибдена в кислой среде при взаимодействии молибдата с фосфатами, арсенатами, силикатами и германатами может служить основанием для чувствительного метода определения фосфора, мышьяка, кремния и германия. При определении германия и кремния образование соответствующих молибденовых кислот можно использовать для непосредственного колориметрирования: германомолибденовая и кремнемолибденовая кислоты дают желтые растворы. Как известно, гетерополимолибденовые кислоты восстанавливаются легче, чем сама молибденовая кислота. Это дает возможность определять фосфорную, мышьяковую, кремневую и германиевую кислоты посредством обработки их кислого раствора молибдатом аммония и подходящим восстановителем. При правильно выбранных условиях восстанавливается только молибден, связанный с перечисленными кислотами в комплекс, образуя интенсивно окрашенную «молибденовую синь». Синий продукт восстановления имеет непостоянный состав и его строение неизвестно.

В методах, основанных на образовании молибденовой сини, применяют разные восстановители. Для определения фосфора часто применяют  $\text{SnCl}_2$  и некоторые органические вещества, как, например, гидрохинон и 1-амино-2-нафтол-4-сульфо кислоту. Очень хорошим реактивом для восстановления мышьяково-молибденовой кислоты в кипящем растворе является сульфат гидразина, который с успехом можно применить и при определении фосфора.

Для восстановления германомолибденовой кислоты применяют сульфат железа (II). Применение различных восстановителей для образования молибденовой сини при определении фосфора, кремния и мышьяка было объектом специального исследования <sup>74</sup>.

## XVIII. СЕРОВОДОРОД

При соответствующих условиях сероводород (или растворимый сульфид) можно применить для образования коллоидных суспензий сульфидов различных тяжелых металлов, пригодных для колориметрического определения последних. В большинстве случаев сульфид можно успешно заменить дитизоном, который отличается большей чувствительностью и селективностью.

<sup>74</sup> Woods, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 760 (1941).

## ХИХ. ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Многие органические соединения могут окисляться неорганическими системами с высоким окислительным потенциалом с образованием сильно окрашенных продуктов. Эти реакции иногда используют для колориметрических методов, имеющих практическое значение. Подобные методы не специфичны и их надо применять осторожно.

Другим недостатком этих методов является часто недостаточная устойчивость окрашенных органических продуктов. Мы упомянем здесь лишь несколько методов этого типа. Бензидин дает с перманганатом в кислом растворе быстро изменяющуюся сине-зеленую окраску; с иридием (IV) в тех же условиях образуется синяя окраска. о-Толидин в кислом растворе окисляется золотом (III) с образованием желтой окраски; многие другие сильные окислители вызывают ту же окраску. Свинец определяют, выделяя его электролизом в виде двуокиси и растворяя последнюю в уксуснокислом растворе тетраметилдиаминодифенилметана, дающего синий дифенилметановый краситель. Лейкооснование малахитовой зелени пригодно для определения золота и иридия. Тетраметил-*п*-фенилендиамин предложен в качестве реактива для определения осмия. Дифениламин использован для колориметрического определения ванадия (V)<sup>75</sup>. Фенолфталин (полученный восстановлением фенолфталена цинком в щелочном растворе) вместе с перекисью водорода дает розовую окраску с очень малыми количествами меди.

Восстановление органического соединения неорганическим веществом до сильно окрашенного продукта в колориметрии применяется редко. Какотелин, нитропроизводное бруцина, восстанавливается оловом (II) и другими сильными восстановителями<sup>76</sup>, образуя растворимое соединение фиолетового цвета. Эту реакцию применяют для открытия олова, но не используют для количественных целей.

Неорганические реактивы, окисляющиеся или восстанавливающиеся до сильно окрашенных соединений, находят значительное применение для непрямого определения металлов. Так для определения церия (IV), таллия и кальция можно применять йодиды, используя образование трийодид-ионов (бурая окраска) или образование иод-крахмала (синяя окраска). Применение молибдата аммония для образования молибденовой сини уже рассматривалось, так же как и применение фосфорновольфрамомолибденовой кислоты для определения многих ме

<sup>75</sup> О механизме изменения цвета при окислении дифениламина и некоторых других перечисленных здесь соединений см.: Kolthoff, Stengen Volumetric Analysis, т. I, стр. 105—141, N. Y. 1942.

<sup>76</sup> Rosenthaler, Mikrochim. Acta 3, 190 (1938).



таллов, осаждаемых *o*-оксихинолином или тионалидом. Фосфорновольфрамомолибденовая кислота восстанавливается также некоторыми металлами в их низшей валентности, как, например, сурьмой (III).

К другой группе окислителей или восстановителей принадлежат реактивы, которые переводят металлы в окрашенные соединения. Например, персульфаты при 100° в присутствии небольшого количества серебра в качестве катализатора окисляют марганец, хром и церий до их сильно окрашенных высших валентных состояний. Хлорид олова (II) является хорошим реактивом для определения золота, теллура, платины и родия, которые восстанавливаются до свободного металла или низшей валентности; в сочетании с другими реактивами его используют для определения разных металлов, как это указано выше.

# СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ МЕТАЛЛОВ

### ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В специальной части мы придерживаемся следующего плана. Сначала рассматриваем отделение данного металла от других элементов, причем главное внимание, насколько возможно, уделяем тем из них, которые могут помешать его колориметрическому определению, а также тем, которые часто ему сопутствуют. Для многих металлов нет специальных методов, дающих возможность отделить следы, и поэтому приходится ограничиться кратким описанием общих методов отделений в надежде, что при соответствующих изменениях некоторые из них можно применить при работах над малыми количествами. Далее описаны важнейшие методы определения. Ход анализа приведен, по возможности, в общей форме, независимо от природы анализируемого вещества. Отмечено влияние посторонних элементов, насколько оно известно. Наконец, для многих элементов, определение следов которых имеет важное значение, даны указания, как определять их в наиболее важных материалах. В значительной степени эти указания относятся к подготовке образца к анализу и выделению определяемого металла, а само определение обычно выполняется в соответствии с описанным перед этим общим ходом анализа. В отдельных случаях даны специальные указания для конечного определения, если это вызвано природой образца.

В материалы, которые рассматриваются нами, включены, прежде всего силикатные породы (они имеют большой научный интерес и их анализ может служить примером для анализа других образцов), а также вещества биологического происхождения.

Указания для большинства определений предполагают применение фотоэлектрического фотометра, но часто, незначительно изменив ход анализа, можно пользоваться другими фотометрами или колориметром типа Дюбоска. Табл. 4 (стр. 52), в которой приведены чувствительности цветных реакций, может оказать некоторую помощь при выборе наиболее удобной для измерения концентрации окрашенного вещества. Применение слабо окрашенных растворов, полученных из относительно небольших количеств анализируемого вещества, часто вызвано необходимостью ускорить анализ. При анализе следов обычно не требуется наи-

большая степень относительной точности в измерении интенсивности окраски.

В некоторых методах приведены калибровочные кривые с целью показать чувствительность и воспроизводимость метода, и иногда подчинение закону Бера. Эти кривые в большинстве случаев были получены при помощи фотометра со светофильтрами и не исключают применения лучших оптических методов измерения; в некоторых случаях применение избирательного светофильтра или спектрофотометра дает значительно большую чувствительность и большее соответствие закону Бера. Кривые зависимости экстинкции от концентрации в основном предназначались для определения следов, и их следует считать действительными лишь для низких концентраций.

## ГЛАВА V

### АЛЮМИНИЙ

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

От магния и щелочноземельных металлов алюминий можно отделить осаждением аммиаком в присутствии аммонийной соли. В качестве коллектора следует добавлять несколько миллиграммов циркония или железа (III). Последнее в дальнейшем ходе анализа надо отделить, так как его присутствие мешает при всех колориметрических методах определения алюминия. При осаждении алюминия аммиаком последний необходимо прибавлять лишь в небольшом избытке ( $\text{pH} = 7-7,5$ ). Хром, после предварительного окисления до шестивалентного состояния, легко отделяется от алюминия при осаждении аммиаком.

Отделение следов алюминия от других металлов осаждением их избытком едкого натра ненадежно вследствие соосаждения алюминия с гидроксидами металлов. Это особенно заметно при осаждении гидроокисей магния и никеля. Метод может иметь некоторое применение при небольшом количестве осаждаемых гидроокисей; необходимо переосаждение осадка. Этот способ часто применяют для отделения железа, однако осаждение последнего не совсем полное<sup>1</sup>. Лучших результатов можно достигнуть, если отделение алюминия от других металлов производить не одним едким натром, а смесью его и сульфида натрия (раствором, содержащим 10% каждого). Алюминий слабее адсорбируется сульфидами металлов, чем соответствующими гидроксидами (например, железа и марганца). Для получения более легко фильтрующегося осадка сульфида железа можно добавить немного меди (железо в небольших концентрациях склонно к образованию зеленых коллоидных растворов). Осаждение следует производить из горячего раствора с последующим нагреванием на водяной бане. Необходимо считаться с возможностью попадания алюминия в анализируемый раствор из стеклянной посуды (для работы следует предпочесть платиновую посуду) и из реактивов.

Алюминий можно осадить в виде фосфата из слабокислого раствора, применяя в качестве коллектора фосфат железа (III), и таким образом отделить алюминий от кальция и магния, фосфаты которых не осаждаются в этих условиях (табл. 13). Этот

<sup>1</sup> Гиллебранд, Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 440, М.-Л. 1935. Следы железа, остающиеся в растворе, можно в значительной мере удалить фильтрованием через бумажный фильтр (адсорбция целлюлозой).

метод часто применяют для выделения алюминия из золы биологических материалов (стр. 148).

При обычных колориметрических методах определения алюминия небольшие количества фосфатов не мешают (стр. 140).

Таблица 13

**Выделение алюминия при осаждении в виде фосфата  
в присутствии железа \***

Взято Al, γ . . . . .	5,0	5,0		5		5		5		
Добавлено Al, γ . . . . .	0,0	1,0		5		30		50		
Найдено Al, γ . . . . .	5,0	5,2	6,3	5,9	10	12	35	37	57	54
Выделено добавленного Al, γ . . . . .	—	—	1,3	0,9	5	7	30	32	52	49

\* Cholak, Hubbard, Story, Ind. End. Chem., Anal. Ed. 15, 57 (1943). Выполнение определения см. на стр. 148.

Осаждение купфером в растворе, содержащем 10% серной кислоты (по объему), служит для отделения алюминия от железа (III), циркония, титана, ванадия, олова и некоторых других менее часто встречающихся элементов. Купферонат железа можно экстрагировать смесью эфира и бензола (стр. 149). Избыток купферона в фильтрате или в экстрагированном растворе можно разрушить нагреванием с серной и азотной кислотами.

Очень полезный метод отделения многих металлов в один прием заключается в электролизе со ртутным катодом в разбавленной серной кислоте. Таким путем можно отделить от алюминия большие количества следующих элементов: железа, меди, никеля, кобальта, цинка, галлия, германия, серебра, кадмия, индия, олова, сурьмы, хрома, молибдена, свинца, висмута, мышьяка, селена, теллура, ртути, таллия, рения, золота и платиновых металлов (кроме рутения). Марганец удаляется лишь частично, но остающиеся количества его обычно не мешают, если алюминий определяют алюминоном. Вместе с алюминием в растворе после электролиза остаются бериллий, ванадий, фосфор, магний, щелочноземельные и редкоземельные металлы. Ход анализа описан на стр. 147.

Небольшие количества алюминия можно отделить от бериллия, магния и щелочных земель, экстрагируя о-оксихинолат алюминия хлороформом из раствора, имеющего рН около 4,5. Мно-

гие другие металлы, включая железо (III), экстрагируются одновременно с алюминием, так что метод имеет лишь ограниченное применение.

Большие количества железа (III) можно в значительной степени отделить от алюминия, экстрагируя этиловым эфиром из солянокислого раствора (1 : 1).

Небольшие количества железа (III) после перевода его в роданид можно отделять экстрагированием амилловым спиртом<sup>2</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Прямое колориметрическое определение алюминия основано на образовании сильно окрашенных лаков с органическими реактивами. Природа образующихся лаков точно неизвестна. Их считают внутримолекулярными соединениями алюминия, находящимися в коллоидном состоянии, или коллоидной гидроокисью алюминия, на которой адсорбировано органическое соединение с резко выраженным изменением окраски. Существует много органических веществ, которые можно использовать для этой цели.

Более употребительными реактивами являются ауринтрикарбоксилат аммония (алюминон), ализаринсульфонат натрия (ализарин S), эриохромцианин и гематоксилин. Ни один из этих реактивов не имеет преимуществ перед другими. Алюминон чаще применяют в США, тогда как ализаринсульфокислота и эриохромцианин находят большее применение в Европе. Строго определенный pH раствора является важным фактором во всех этих методах. Сильно мешает железо.

Непрямое колориметрическое определение алюминия основано на осаждении его в виде *о*-оксихинолата, который после фильтрования и промывания растворяют в кислоте. *о*-Оксихинолин, эквивалентный алюминию, определяют, переводя его в азосоединение или каким-либо другим способом.

Алюминий дает с морином в слабокислой среде сильно флуоресцирующее соединение. Реакция очень чувствительна, но для практического применения не имеет преимуществ перед колориметрическими реакциями.

В одной из работ приведено сравнение различных колориметрических методов определения алюминия<sup>3</sup>.

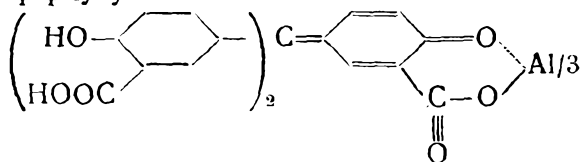
---

<sup>2</sup> К анализируемому слабнокислому раствору добавляют такое количество роданида калия, чтобы его концентрация в растворе составляла приблизительно 10%; затем раствор экстрагируют амилловым спиртом до тех пор, пока последний не перестанет окрашиваться в розовый цвет. М у с а к и и, Z. anal. Chem. 105, 351 (1936). Зав. лаб. 9, 507 (1940).

<sup>3</sup> Sch a m s, Mikrochem. 25, 16 (1938).

## А. АЛЮМИНОВЫЙ МЕТОД<sup>4</sup>

Разбавленный нейтральный или слабокислый раствор алюминона имеет желто-бурю окраску, которая при подщелачивании переходит в бледножелтую; при добавлении минеральной кислоты выпадает ауринтрикарбоновая кислота<sup>5</sup>. В слабокислой (ацетатный буфер) или нейтральной среде реактив дает с небольшими количествами алюминия интенсивно красную окраску. Эту окраску приписывают внутрикомплексному соединению, имеющему формулу:



При некоторых способах выполнения этой реакции окраску, образовавшуюся в кислой среде, сравнивают или измеряют без дальнейшей обработки; при других — раствор перед колориметрированием подщелачивают аммиаком. Автор этой книги согласен с мнением других<sup>6</sup>, что определение следует выполнять в слабокислом растворе. Преимущество подщелачивания раствора после образования окраски в кислой среде заключается в том, что при этом ослабляется окраска избыточного реактива и уменьшаются помехи со стороны некоторых металлов, например хрома. Но чувствительность реакции в щелочной среде уменьшается, лак алюминия становится менее устойчивым и одновременно с алюминием осаждаются различные металлы, присутствующие в растворе. К тому же для получения воспроизводимых результатов при определении в щелочной среде добавление аммиака должно производиться строго определенным образом.

**1. Определение в кислой среде.** Ход анализа, описанный ниже (стр. 142), дает воспроизводимые результаты и очень

<sup>4</sup> Scherrer, Mogerman, J. Research 21, 105 (1938); Winter, Thrun, Bird, J. Am. Chem. Soc. 51, 2721 (1929); Roller, *ibid.* 55, 2437 (1933); Lundell, Knowles, J. Ind. Eng. Chem. 18, 60 (1926); Yoe, Hill, J. Am. Chem. Soc. 49, 2395 (1927); Myers, Mull, Morrison, J. Biol. Chem. 78, 595 (1928); Eveleth, Myers, *ibid.* 113, 449 (1938); Lehman, Arch. Hyg. 106, 309 (1931).

<sup>5</sup> Для успеха колориметрического определения важно качество алюминона. В продаже имеются препараты хорошего качества, но некоторые продажные препараты неудовлетворительны, так как они слишком сильно окрашены, дают неустойчивые растворы или образуют „грязные“ осадки. Метод приготовления алюминона удовлетворительного качества см.: Scherrer, Smith, J. Research 21, 113 (1938).

<sup>6</sup> Roller, J. Am. Chem. Soc. 55, 2437 (1933); Мусакни, Зав. лаб. 9, 507 (1940); Кульберг, Ровинская, Зав. лаб. 9, 145 (1940); Бабко, ЖПХ 12, 560 (1939).

прост по выполнению. Раствор нейтрализуют, добавляют строго определенное количество соляной кислоты, чтобы удержать алюминий в виде ионов, добавляют реактив и затем при помощи ацетата аммония pH раствора доводят приблизительно до 5,5. Интенсивность окраски вначале увеличивается быстро, но затем возрастает медленно (рис. 21); измерение можно производить через 15—20 мин. Отношение между концентрацией алюминия и экстинкцией показано на рис. 20, где видно, что метод очень чувствителен. Визуальная чувствительность также удовлетворительна. Употребляя 0,25 мл 0,2%-ного раствора алюминона, можно открыть еще 0,01 γ алюминия в 10 мл раствора, если наблюдать последний в слое сечением в 1 см<sup>2</sup>.

При определении алюминия по этому методу влияние посторонних элементов не было исследовано с учетом pH, существующего в конечном растворе, но данные, полученные сходным методом при pH несколько большем, чем 6,3, показывают, какого влияния можно ожидать. Найдено, что в объеме 18 мл окраска не образуется при наличии 10 мг бария, кальция, магния, цинка или свинца, 0,1 мг кобальта или меди и 5 мг  $\text{PO}_4^{3-}$ . 0,1 мг хрома (III) (зеленая форма) образует окраску такой же интенсивности, как 0,5 γ алюминия (после 15 мин. стояния), а 0,01 мг железа (III) — такую, как 5 γ алюминия.

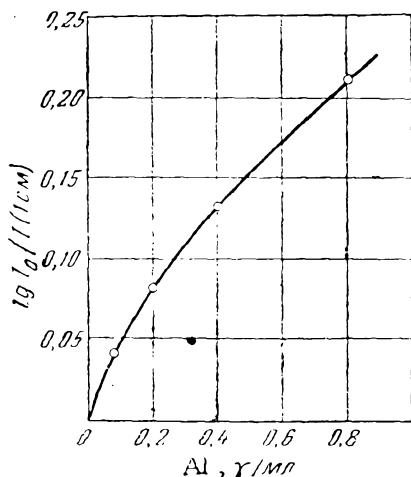


Рис. 20. Определение алюминия алюминоном в слабокислом растворе (см. ход анализа 1). Экстинкция определена через 15 мин. после смешения растворов; зеленый светофильтр (Сепсо № 2).

**2. Определение в щелочной среде.** Предыдущий метод определения алюминия посредством алюминона некоторые авторы считают неудовлетворительным, так как окраски растворов быстро бледнеют

и плохо воспроизводимы<sup>7</sup>. При определении в щелочной среде скорость добавления аммиака к подкисленному раствору алюминия, содержащему алюминон, значительно влияет на результаты. Очень трудно добавлять аммиак с такой постоянной скоростью, чтобы два раствора, содержащие одинаковое количество алюминия, давали идентичные окраски. Однако, если два таких рас-

<sup>7</sup> Scherrer, Mogerman, J. Research 21, 105 (1938).



творя снова подкислить уксусной кислотой, оставить их стоять 10—15 мин. и затем нейтрализовать аммиаком, приливаемым с умеренной скоростью, то появляются окраски одинаковой интенсивности и при стоянии не наблюдается их ослабление.

Коллоидная суспензия лака не подчиняется закону Бера, так что сравнение необходимо производить по методу стандартных серий или же строить калибровочную кривую.

Определению мешают многие металлы, особенно железо и бериллий, которые дают такой же красный лак. Вредное влияние этих металлов нельзя устранить и их необходимо предварительно отделить. Некоторые элементы не мешают определению, если пользоваться карбонатом аммония в смеси с аммиаком или только одним карбонатом аммония. Мешающими элементами являются щелочные земли в умеренных концентрациях (10 мг/100 мл), редкие земли, цирконий (10 мг/100 мл),

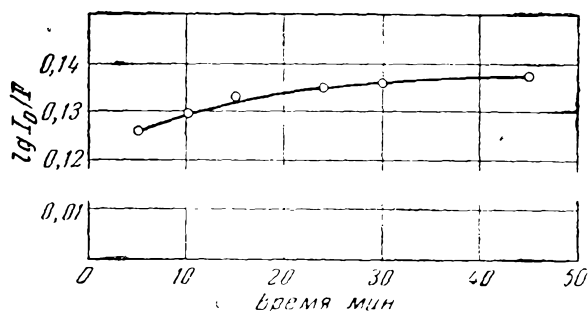


Рис. 21. Зависимость интенсивности окраски от времени стояния раствора при определении алюминия алюминоном (0,4 г/мл Al). Определение в слабокислом растворе (см. ход анализа 1).

торий и хром. Магний в концентрации 10 мг/100 мл образует розовую окраску, не исчезающую от прибавления карбоната аммония. При более низких концентрациях его влияние можно устранить, вводя карбонат аммония. Галлий в небольших концентрациях (0,1 мг/100 мл) не дает окраски, но при более высоких концентрациях (2 мг/100 мл) раствор окрашивается в красный цвет даже в присутствии карбоната аммония. Индий и таллий в количествах до 2 мг и несколько больших реакции не дают. Ванадий (IV) (до 2 мг/100 мл) сам не реагирует, но в присутствии даже 0,1 г алюминия образует темную окраску с последующим выпадением осадка, который, однако, за 15 мин. растворяется и раствор принимает такую же окраску, как и слепая проба. Ванадий (V) в малых количествах (1 мг) не мешает, но большие количества его дают окраску.

Такие металлы, как титан, молибден, вольфрам, цинк, свинец, кадмий, германий, мышьяк и т. п., не влияют, по крайней мере, в малых количествах.

Рений образует окрашенные растворы, платина (в виде  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ) дает желтый осадок хлороплатината, золото восстанавливается до металла<sup>8</sup>.

Азотная и сернистая кислоты, сероводород и фториды обесцвечивают окраску, но все эти вещества удаляются, если раствор выпаривать с серной кислотой до выделения паров последней. Фосфорная кислота в больших количествах уменьшает интенсивность окраски, но при количествах меньше 25 мг/100 мл влияет мало.

### Специальные растворы

*Алюминон* (ауринтрикарбоксилат аммония), 0,2%-ный водный раствор, приготовленный из продукта хорошего качества.

*Соляная кислота* (для хода анализа 1) 1 : 9, приблизительно 1,2 н.

*Ацетат аммония* (для хода анализа 1), 10%-ный раствор.

*Аммиак* — карбонат аммония (для хода анализа 2). Насыщают концентрированный аммиак карбонатом аммония приблизительно при 25°. Этот раствор лучше применять свежеприготовленным.

*Стандартный раствор алюминия*, 0,010 мг/мл Al в 0,1 н. соляной или серной кислоте. Готовят из невыветрившихся алюминиевокалиевых квасцов  $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{Al} = 17,6]$  или из чистого металлического алюминия.

### Ход анализа 1

Определение в кислой среде. 5—10 мл почти совершенно нейтрального анализируемого раствора, содержащего 1—25 γ алюминия, вливают в мерную колбу емкостью 25 мл. Добавляют 1,00 мл соляной кислоты (1 : 9) и 1,00 мл раствора алюминона. Анализируемый раствор не должен содержать ацетатов или каких-либо других веществ, оказывающих буферное действие. Разбавляют раствор приблизительно до 15 мл водой и добавляют 5,0 мл раствора ацетата аммония. Разбавляют водой до метки, перемешивают и через 15 мин. измеряют прозрачность раствора при зеленом светофилтре (около 520 мμ).

### Ход анализа 2

Определение в щелочной среде<sup>7</sup>. Этот ход анализа применим к растворам, имеющим объем 40—75 мл и содер-

<sup>8</sup> Lundell, Hoffman, Outlines of Methods of Chemical Analysis, стр. 175, N. Y. 1938.

жащим 0,01—0,1 мг алюминия. Железо, бериллий и др. (см. выше) должны отсутствовать.

К анализируемому раствору добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл раствора алюминона. Затем при помешивании добавляют аммиак (или смесь аммиака и карбоната аммония, если присутствуют щелочные земли, редкие земли и другие упомянутые выше элементы) до исчезновения мути, образованной выделившимся красителем; раствор должен быть прозрачным, но иметь еще кислую реакцию на лакмус. Кусочек лакмусовой бумаги помещают на стенку стакана и при постоянном помешивании добавляют аммиак (или смесь аммиака и карбоната аммония) со скоростью приблизительно 1 капли в 2 сек. до тех пор, пока не будет добавлено 2 мл; затем добавляют по 1 капле через 3—4 сек. до посинения лакмусовой бумаги. После этого приливают 5 мл ледяной уксусной кислоты, дают постоять 10 мин. и снова нейтрализуют раствор, как описано выше. Наконец, добавляют 5 мл аммиака (или смеси аммиака и карбоната аммония). Раствору дают остыть до комнатной температуры и сравнивают с серией стандартов, приготовленных подобным же образом.

#### Б. ГЕМАТОКСИЛИНОВЫЙ МЕТОД\*

Гематоксилин образует с алюминием в слабощелочном растворе фиолетово-пурпуровый лак; оптимальные границы рН = 7—8,5. При подкислении (рН около 4,5) лак стабилизируется, и красная окраска избыточного красителя переходит в желтую. Железо (III) в этих же условиях образует синеватый лак и сильно мешает определению алюминия. Кривые поглощения света лаками алюминия и железа частично налагаются друг на друга, но максимумы поглощения достаточно отдалены один от другого, что позволяет определять алюминий в присутствии сравнимых количеств железа путем измерения оптической плотности раствора при двух длинах волн (скажем, А и В), соответствующих двум максимумам поглощения.

Суспензии лаков алюминия и железа подчиняются закону Бера, и поэтому можно составить следующее уравнение<sup>9</sup>:

$$\lg \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\text{Al}}^A = K_{\text{Al}}^A C_{\text{Al}}$$
$$\lg \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\text{Fe}}^A = K_{\text{Fe}}^A C_{\text{Fe}}$$

<sup>9</sup> Knudson, Meloche, Juday, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 715 (1940); Hatfield, Ind. Eng. Chem. 16, 233 (1924); Steenkamp, J. S. African Chem. Inst. 13, 64 (1930).

где  $I_0$  — интенсивность света, проходящего через чистый растворитель;

$I$  — интенсивность света, проходящего через окрашенный раствор с концентрацией  $C$ ;

$K$  — константа, зависящая от длины волны и толщины слоя раствора;

$A$  — длина волны, при которой производится измерение.

Частная оптическая плотность  $d_{Al}^A$ , зависящая от алюминия при длине волны  $A$ , характеризуется равенством:

$$d_{Al}^A = K_{Al}^A C_{Al} \quad (1)$$

Аналогично этому

$$d_{Fe}^A = K_{Fe}^A C_{Fe} \quad (2)$$

Общая оптическая плотность  $D^A$  при длине волны  $A$  равна

$$D^A = d_{Al}^A + d_{Fe}^A = K_{Al}^A C_{Al} + K_{Fe}^A C_{Fe} \quad (3)$$

Подобным же образом при длине волны  $B$  находим:

$$D^B = d_{Al}^B + d_{Fe}^B = K_{Al}^B C_{Al} + K_{Fe}^B C_{Fe} \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) имеем:

$$C_{Al} = \frac{K_{Fe}^A D^B - K_{Fe}^B D^A}{K_{Fe}^A K_{Al}^B - K_{Fe}^B K_{Al}^A} \quad (5)$$

Графическое изображение зависимости  $\lg \frac{I_0}{I}$  от концентрации дает прямую линию, если окрашенный раствор подчиняется закону Бера, что имеет место в данном случае. Поэтому  $K$  соответствует наклону прямой линии. Величины для  $K_{Al}^A, K_{Fe}^A, K_{Al}^B, K_{Fe}^B$  находят, строя калибровочные кривые для алюминия и железа для каждого светофильтра и определяя наклоны соответствующих линий.

Для дифференциального спектрального различия лаков обоих металлов подходят светофильтры с максимумом прозрачности при 540 мμ (соответствует максимуму кривой поглощения света лаком алюминия) и 660 мμ (соответствует максимуму поглощения лаком железа). Прохождения света с длиной волны короче 500 мμ необходимо избегать, так как при длинах волн короче 500 мμ становится заметным поглощение света избытком гематоксилина.

Влияние других металлов на определение алюминия по этому методу систематически не исследовано. Известно, что кальций

и магний не оказывают заметного влияния, по крайней мере, в небольших концентрациях.

Окраска растворов, содержащих алюминий и гематоксилин, изменяется при стоянии довольно быстро, поэтому колориметрировать их надо немедленно после образования окраски.

### Реактивы

*Уксусная кислота*, 35%-ная. Готовят разбавлением концентрированной уксусной кислоты.

*Карбонат аммония*. 50 г одноводного карбоната аммония растворяют в 200 мл воды. Готовят свежий каждые 3 дня и сохраняют в холодном месте.

*Раствор гематоксилина*. 0,1 г х. ч. гематоксилина растворяют в 100 мл горячей воды и разбавляют до 200 мл. Раствор устойчив 2—3 недели.

*Раствор крахмала*. 2 г растворимого крахмала растворяют в 100 мл кипящей воды.

### Ход анализа

Общее содержание алюминия и железа (III) не должно превышать приблизительно 0,3 γ/мл при содержании алюминия не менее 0,05 γ/мл.

К 50 мл нейтрального раствора приливают 1 мл раствора крахмала и 1,0 мл раствора гематоксилина, перемешивают и добавляют 1,0 мл раствора карбоната аммония. Перемешивают, оставляют на 10 мин. и приливают 1 мл уксусной кислоты, чтобы раствор имел pH 4,5—4,6. Избыток выделившейся углекислоты удаляют встряхиванием. Раствор помещают в кювету фотометра и немедленно измеряют оптическую плотность раствора, пользуясь светофильтрами, дающими максимум прозрачности при 540 и 660 мμ. Подставляют полученные величины в уравнение (5) и находят концентрацию алюминия.

Величины констант в уравнении (5) получают, обрабатывая описанным способом растворы с известным содержанием алюминия и железа (0,1—0,3 γ/мл).

Этот ход анализа можно применить для определения алюминия в воде. Если нужно, пробу концентрируют до содержания алюминия не менее 0,05 γ/мл.

### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Посредством лакообразующих реактивов, например:

а) эриохромцианин R<sup>10</sup>;

<sup>10</sup> Alten, Weiland, Knippenberg. Z. anal. Chem. 96, 91 (1934); Alten, Wandrowsky, Hille, Angew. Chem. 48, 273 (1935); T. Miller, Z. anal. Chem. 113, 83, 102 (1938).

б) ализарин S (ализаринсульфонат натрия) <sup>11</sup>; о ходе анализа см. стр. 148;

в) хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон) <sup>12</sup> и оксиметилантрахинон <sup>13</sup>.

Посредством *о*-оксихинолина. *о*-Оксихинолат алюминия можно определить, превращая *о*-оксихинолин в азокраситель <sup>14</sup>. Можно также восстановить фосфорномолибденово-вольфрамовую кислоту оксихинолином, содержащимся в осадке оксихинолата алюминия <sup>15</sup> (см. также стр. 118).

\* Метод прямого колориметрического определения посредством извлечения оксихинолата алюминия органическим растворителем, окрашивающимся при этом в зеленовато-желтый цвет, разработан для определения алюминия в стали (извлечение изоамиловым спиртом) <sup>15a</sup> и для определения примеси алюминия в солях бериллия (извлечение бензолом) <sup>15b</sup>. \*

Посредством морина <sup>16</sup> и кверцетина <sup>17</sup>. Флуоресцентные методы.

Посредством купферона <sup>18</sup>. Нефелометрически и турбидиметрически.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### А. СПЛАВЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Следующий ход анализа <sup>19</sup> был разработан для определения алюминия в подшипниковых металлах, припоях и т. п. (табл. 14), но он может иметь более широкое применение. Большинство мешающих металлов удаляют путем электролиза с ртутным катодом.

<sup>11</sup> Attack, J. Soc. Chem. Ind. 34, 641, 936 (1915); Савченко, Зав. лаб. № 2, 23 (1933); Yoe, Hill, J. Am. Chem. Soc. 50, 748 (1928); Underhill, Peterman, Am. J. Physiol. 90, 1 (1929); Stock, Praetorius, Preiss, B. 58, 1571 (1925); Ioshii, Jimbo, Science Repts Tohoku Imp. Univ. 65 (1932); Розанов, Маркова, Зав. лаб. 4, 1023 (1935); Мусакин, ibid. 3, 1085 (1934); Z. anal. Chem. 105, 351 (1936). См. особенно последнюю работу Мусакина.

<sup>12</sup> Kolthoff, Chem. Weekblad 24, 447 (1927); J. Am. Pharm. Assoc. 17, 360 (1928).

<sup>13</sup> Kolthoff, J. Am. Pharm. Assoc. 17, 360 (1928).

<sup>14</sup> Alten, Weiland, Loofmann, Angew. Chem. 46, 668 (1933); Schams, Mikrochem. 25, 16 (1938).

<sup>15</sup> Teitelbaum, Z. anal. Chem. 82, 366 (1930).

<sup>15a</sup> \* Кускова, ЖАХ 2, 7 (1947). \*

<sup>15b</sup> \* Мервель, ЖАХ 2, 103 (1947). \* Райнес, Ларионов, Зав. лаб. 14, 1000 (1948).

<sup>16</sup> White, Lowe, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 229 (1940).

<sup>17</sup> Давыдов, Девекки, Зав. лаб. 10, 134 (1941).

<sup>18</sup> Brouckère, Belcke, Bull. Soc. chim. Belg. 36, 288 (1927).

<sup>19</sup> Scherrer, Mogerman, J. Research 21, 107 (1938).

Таблица 14

**Определение алюминия алюминоном в сплавах**  
(мешающие элементы удалены электролизом с ртутным катодом)

Сплав	Вес образца г	Добавлено Al мг	Найдено Al мг
Баббит (63,7% Pb, 20,5% Sn, 14,0% Sb, 1,6% Cu) . . . . .	1,0 1,0 1,0 1,0	0 0,03 0,05 0,08	0 0,03 0,05 0,08
Подшипниковый металл (79% Pb, 11% Sn, 10% Sb) . . . . .	1,0 0,5	0 0,10	<0,001 0,10
Припой (50% Pb, 50% Sn) . . . . .	1,0 1,0	0 0,05	0 0,05*

\* Перед электролизом сульфат свинца был отфильтрован.

#### Ход анализа

Навеску образца (содержащую от 0,01 до 0,10 мг Al) растворяют в соответствующей кислоте; часто можно применять серную кислоту, но если для растворения требуется другая кислота, металлы затем превращают в сульфаты, выпаривая раствор с серной кислотой до появления паров последней и следя за тем, чтобы азотная или соляная кислоты были полностью удалены. Раствор, содержащий минимальное количество серной кислоты (не более 5 мл), разбавляют приблизительно до 25 мл. При этом иногда образуется сульфат свинца, который отфильтровывают. Фильтрат сливают в специальный прибор для электролиза<sup>20</sup>, снабженный моторной мешалкой и содержащий около 50 мл ртути<sup>21</sup>. Производят электролиз при токе такой силы, чтобы жидкость не закипала или не разбрызгивалась (обычно 3—5 ампер). Во время электролиза энергично перемешивают ртуть и

<sup>20</sup> Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, 180 (1930).

<sup>21</sup> Прибор состоит из цилиндрического сосуда для электролиза (высотой 200 мм и диаметром 35 мм), снабженного внизу двухходовым краном. Одно отверстие крана соединено посредством резиновой трубки с подобным же меньшим сосудом, содержащим ртуть; другое отверстие соединено со стеклянной трубкой, через которую выводится раствор по окончании электролиза. Мешалка прибора имеет два пропеллера, из которых один погружен в ртуть, а другой — в водный раствор. Анодом служит платиновая проволока диаметром 1 мм; ее погружают приблизительно на 120 мм в раствор. Описание большего прибора для электролиза см.: Steinmetz, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 109 (1942).

раствор. 1 г меди или железа обычно выделяется за 35—45 мин., такие же количества олова, сурьмы, свинца или цинка — за 2—3 часа. Брызги, попавшие на стенки сосуда, надо тщательно смывать.

Когда электролиз закончится, разделяют ртуть и водный раствор, не прерывая тока. Если в растворе остаются частицы амальгамы, их отфильтровывают. Затем определяют в растворе алюминий по одному из описанных выше методов, употребляя весь раствор (40—75 мл) или аликвотную часть его.

### Б. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

В описанном ниже ходе определения алюминия применен ализарин S<sup>22</sup>.

#### Ход анализа

Берут подходящую навеску образца (до 5 г крови, от 5 до 50 г органов, до 100 мл мочи) и разрушают органические вещества кислотным окислением (стр. 229) или озоляют сжиганием. В последнем случае пользуются платиновой чашкой и прокалывают в муфельной печи приблизительно при 500° до полного или почти полного сжигания углеродистых веществ. Золу обрабатывают 5 мл (или больше, если необходимо) концентрированной соляной кислоты и 10 мл воды и осторожно выпаривают досуха. Добавляют 10—20 мл соляной кислоты (1 : 5), 10 мин. нагревают почти до кипения, центрифугируют или фильтруют через маленький беззольный фильтр, предварительно промытый разбавленной соляной кислотой, и промывают остаток такой же кислотой. Остаток от центрифугирования или фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, если нужно, прокалывают и добавляют немного серной и плавиковой кислот. Выпаривают досуха, добавляют несколько капель разбавленной серной кислоты и выпаривают до появления паров последней и полного удаления плавиковой кислоты. Приливают 1—2 мл разбавленной соляной кислоты и нагревают. Должен получиться прозрачный раствор; его присоединяют к основному раствору.

К полученному таким образом раствору (имеющему объем около 25 мл) добавляют 1 мг железа в виде какой-либо соли железа (III)<sup>23</sup>, 1 мл насыщенного раствора ацетата аммония и 200 мг двухзамещенного фосфата аммония. Затем добавляют 5 капель 0,01%-ного водного раствора бромкрезолзеленого. После этого приливают аммиак до тех пор, пока pH раствора не

<sup>22</sup> Cholak, Hubbard, Story, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 57 (1943).

<sup>23</sup> Если в анализируемом веществе содержится железо (например, в крови), то его не добавляют; если вещество содержит много фосфатов, добавление их также излишне.



станет равным 4,2 (сравнивают с буферным раствором), нагревают на водяной бане в течение получаса и осадок отфильтровывают через фильтрующий фарфоровый или стеклянный тигель или же центрифугируют. Осадок фосфатов алюминия и железа промывают небольшими порциями теплой воды.

Осадок фосфатов растворяют в 5 мл теплой серной кислоты (1 : 10) и разбавляют водой до 10 мл. Если выпала кремнекислота, то ее удаляют центрифугированием или фильтрованием. Прозрачный раствор помещают в делительную воронку и разбавляют водой до 20—25 мл. Добавляют 2 мл свежеприготовленного 6%-ного раствора купферона, перемешивают и оставляют стоять несколько минут. Приливают 10 мл смеси из равных объемов бензола и этилового эфира (насыщенной водой), взбалтывают одну минуту и дают жидкостям разделиться. Водный слой сливают и повторяют извлечение, беря 10 мл бензолно-эфирной смеси. Водный слой помещают в круглодонную колбу емкостью 30 мл или небольшую коническую колбу, добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют 1 мл воды и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток разбавляют водой, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят до метки водой. Отбирают 10 мл раствора (1—25 γ Al), нейтрализуют аммиаком и определяют алюминий согласно ходу анализа 1 (стр. 142).

Можно также определить алюминий посредством ализарина S следующим образом. При количествах алюминия от 0 до 5 γ, остаток после разрушения избытка купферона разбавляют до 14 мл в цилиндре с притертой пробкой, добавляют 1 мл 0,075%-ного водного раствора ализарина S и 10 мл аммиака (3 : 7), перемешивают и немедленно измеряют прозрачность раствора при 580 мμ. При количествах алюминия 0—50 γ разбавляют до 85 мл и приливают 5 мл раствора ализарина S и 10 мл разбавленного аммиака. Окраски подчиняются закону Бера.

Очень важно провести слепой опыт через весь ход анализа.

## ГЛАВА VI

### БАРИЙ

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Для выделения бария используется главным образом трудная растворимость его сульфата и хромата ( $0,29 \text{ мг BaSO}_4$  и  $0,46 \text{ мг BaCrO}_4$  в  $100 \text{ мл}$  воды при  $30^\circ$ ), осаждение которых можно сделать более полным, добавляя спирт или ацетон. Для осаждения хромата необходима почти нейтральная среда, а сульфат можно успешно осадить из слабокислого раствора в присутствии избытка ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . Выделение бария в виде сульфата неудобно, так как для растворения бария осадок надо сплавить с карбонатом натрия и сплав выщелочить водой, чтобы получить карбонат бария, который затем промывают и растворяют в кислоте. Свинец будет осаждаться или соосаждаться с сульфатом и хроматом бария, а стронций — с сульфатом бария.

Хорошее отделение бария от стронция<sup>1</sup> можно произвести хроматом, используя относительно высокую растворимость хромата стронция<sup>2</sup> ( $96 \text{ мг SrCrO}_4$  в  $100 \text{ мл}$  воды при  $25^\circ$ ). В присутствии значительных количеств стронция необходимо переосаждение. Хромат кальция очень растворим ( $18,2 \text{ г/100 мл}$  воды при  $45^\circ$ ). В присутствии свинца лучше вначале отделить последний электролизом, если этот металл присутствует в заметных количествах, а для удаления оставшихся следов его экстрагировать затем раствор дитизоном<sup>3</sup>.

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

##### A. ХРОМАТНЫЙ МЕТОД<sup>4</sup>

Барий можно определить непрямой путем, осаждая его в виде хромата, растворя промытый осадок в кислоте и сравнивая окраску раствора с окраской подкисленного раствора хромата. Последний желательно получать путем растворения

<sup>1</sup> Skrabal, Neustadt, Z. anal. Chem. **4**, 742 (1905).

<sup>2</sup> Davis, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **14**, 709 (1942).

<sup>3</sup> Ионные радиусы бария и свинца по своим размерам близки друг к другу (соответственно  $1,43$  и  $1,32 \text{ \AA}$ ) и следует ожидать, что хромат или сульфат свинца можно применять в качестве коллектора для малых количеств бария.

<sup>4</sup> Frediani, Babler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **11**, 487 (1939).

хромата бария, осажденного из раствора с известным содержанием бария.

Слабая сторона метода заключается в заметной растворимости хромата бария, особенно в присутствии посторонних солей, и в неспецифичности реакции (осаждение свинца и возможно стронция).

Перед применением этого метода часто бывает необходимо отделять и концентрировать барий. Двукратное осаждение обычно достаточно для отделения бария от стронция.

Данные о применении метода к определению следов бария недостаточны, и ход анализа можно дать лишь в краткой общей форме.

Тщательное изучение метода крайне необходимо, особенно потому, что в настоящее время он является единственным удовлетворительным методом для колориметрического определения бария.

#### *Ход анализа*

К нейтральному анализируемому раствору, имеющему подходящий небольшой объем, приливают 0,05 мл ледяной уксусной кислоты и 5 мл 25%-ного раствора ацетата аммония. Нагревают до кипения и добавляют умеренный избыток 10%-ного раствора хромата аммония или калия. Раствору дают остыть до комнатной температуры и фильтруют через маленький пористый стеклянный или фарфоровый тигель (или применяют фильтрующую трубочку, стр. 260). Промывают холодной водой до полного удаления избытка хромата. Осадок растворяют в 5 мл 4 н. соляной кислоты и раствор разбавляют до удобного объема.

Сравнивают раствор в колориметре Дюбоска с подобным же раствором, содержащим сравнимые количества хромата бария, или измеряют прозрачность раствора при помощи фотометра, пользуясь синим светофильтром (максимум прозрачности меньше 500  $m\mu$ ).

Если стронций присутствует в количестве, большем чем количество бария, осадок хромата растворяют в разбавленной соляной кислоте, нейтрализуют раствор аммиаком и добавляют раствор ацетата аммония в количестве, равном приблизительно одной десятой объема анализируемого раствора. Нагревают до кипения, добавляют 1—2 капли раствора хромата аммония, дают раствору остыть до комнатной температуры и далее продолжают, как описано выше.

**Примечание.** Хромат в осадке хромата бария можно определить также дифенилкарбазидом после растворения осадка в разбавленной соляной кислоте (стр. 502).

## Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Танин (10%-ный водный раствор) дает преходящую желтую или желто-зеленую окраску со щелочными растворами бария, стронция и кальция<sup>5</sup>. Окрашенные бариевые соли родизоновой кислоты<sup>6</sup> и тетраоксихинона слишком растворимы, чтобы иметь большое значение в колориметрическом анализе следов.

Следует ожидать, что барий можно определять турбидиметрически или нефелометрически в виде сульфата бария, но об этом нет достаточных данных.

---

<sup>5</sup> Ammer, Schmitz, Wasser, 8, часть II, 161 (1934); C. A. 29, 4285 (1935).

<sup>6</sup> Friedrich, Rapoport, Mikrochem. 14, 41 (1933).

## ГЛАВА VII

### БЕРИЛЛИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Методы определения бериллия, описанные ниже, требуют отсутствия железа, марганца, магния и других металлов, образующих гидроокиси, нерастворимые в сильнощелочном растворе. Отделение этих металлов посредством осаждения или сплавления с едким натром бывает успешным лишь тогда, когда операцию отделения повторяют 2—3 раза, так как гидроокись бериллия в значительной мере соосаждается с гидроокисями перечисленных металлов. При очень неблагоприятном отношении этих металлов к бериллию (больше 10 000) даже двукратным или трехкратным переосаждением или сплавлением не удастся удовлетворительно отделить бериллий. В случае наличия железа и марганца лучшее отделение происходит при осаждении этих металлов в виде сульфидов. Почти нейтральный анализируемый раствор (5 мл), содержащий до 50 мг железа, прибавляют по каплям при сильном помешивании приблизительно к 10 мл раствора, содержащего по 10% едкого натра и сульфида натрия. Смесь перед фильтрованием 1 час нагревают на водяной бане и для промывания осадка используют разбавленный раствор, содержащий едкий натр и сульфид натрия<sup>1</sup>. Отделение бериллия от алюминия не является необходимым в случае применения флуоресцентного метода с морином в качестве реактива (II, А, стр. 154) и редко необходимо при хинализариновом колориметрическом методе (II, Б, стр. 156). Однако если такое отделение требуется, алюминий так же, как и железо (III), можно осадить *o*-оксихинолином из ацетатно-уксуснокислой среды. Бериллий мало увлекается осадком оксихинолата. Избыток *o*-оксихинолина в фильтрате можно разрушить серной и азотной кислотами, предварительно выпарив раствор до небольшого объема.

Выделение бериллия в виде гидроокиси посредством осаждения аммиаком в присутствии железа или алюминия (возможный путь отделения от больших количеств магния, марганца и т. п.) еще недостаточно изучено, чтобы можно было

<sup>1</sup> Количество бериллия, удерживаемого сульфидом железа или марганца, обычно меньше 10%, общего его содержания. Такой результат часто является удовлетворительным, позволяя обойтись без переосаждения. В этом случае удобно доводить смесь перед фильтрованием до определенного объема (25—50 мл), чтобы устранить промывание осадка.

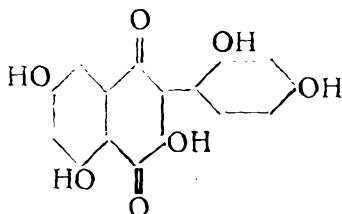
делать о нем какие-либо определенные заключения. Гидроокись бериллия заметно растворима в небольшом избытке аммиака, и это указывает, что осаждение бериллия будет неполным даже в присутствии значительных количеств железа или алюминия.

Электролиз со ртутным катодом, вероятно, пригоден для удаления многих мешающих металлов из раствора, в котором надо определить бериллий.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. МОРИНОВЫЙ МЕТОД (ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ)

Морин, пентаоксифлаван, имеет формулу



В щелочном растворе он образует с бериллием соединение, обладающее сильной желто-зеленой флуоресценцией<sup>2</sup>. Эту реакцию можно использовать для очень чувствительного флуоресцентного метода определения бериллия<sup>3</sup>. Посредством реакции с морином можно открыть в растворе еще 0,001  $\gamma$ /мл бериллия. Металлы, образующие труднорастворимые гидроокиси, конечно, надо отделить до определения бериллия.

За исключением лития, кальция и цинка, металлы, не осаждаемые едким натром, не мешают. Литий в щелочном растворе дает с морином слабую флуоресценцию, которая приблизительно в тысячу раз слабее флуоресценции бериллия. Цинк также вызывает слабую флуоресценцию, но его легко замаскировать, добавляя цианид. Флуоресценцию малых количеств кальция можно устранить, добавляя пиррофосфат натрия. Гидроокиси некоторых редких земель, так же как и гидроокись скандия, достаточно растворимы в избытке едкого натра, чтобы вызывать явственную флуоресценцию с морином. Малые количества меди, серебра и золота в щелочном растворе, окисляя морин, препятствуют определению бериллия; то же самое относится и к марганцу в виде манганата, но последний легко разрушить, например, при нагревании со спиртом.

<sup>2</sup> Zermatten, Proc. Akad. Sci. Amsterdam **36**, 899 (1933); Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **12**, 762 (1940).

<sup>3</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **12**, 674 (1940).

Алюминий не мешает, если концентрация едкого натра достаточна для удержания гидроокиси алюминия в растворе. Ионы кремневой, фосфорной, фтористоводородной и борной кислот не влияют. Хромат допустим лишь в ничтожных количествах, так как он уменьшает или совсем подавляет флуоресценцию.

Интенсивность флуоресценции, вызываемой бериллием, зависит от щелочности раствора, уменьшаясь с увеличением концентрации едкого натра. Поэтому щелочность раствора надо контролировать. Интенсивность флуоресценции медленно уменьшается при стоянии.

#### Специальные растворы

*Едкий натр*, 1 или 2 н. раствор.

*Пирофосфат натрия*, насыщенный раствор.

*Морин*, 0,02%-ный раствор в этаноле или в ацетоне. Раствор может сохраняться несколько месяцев.

*Стандартный раствор бериллия*, 0,00050%-ный. 0,0246 г  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (проверенной чистоты) растворяют в воде, добавляют 1,0 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и разбавляют водой до 250 мл. Стандартный раствор можно приготовить также из чистой  $\text{BeO}$ , сплавляя ее с пиросульфатом калия и растворяя сплав в 0,1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### Ход анализа

Приводимая пропись пригодна для определения бериллия в растворе, не содержащем металлов, осаждаемых избытком едкого натра. Об отделении бериллия от таких элементов см. на стр. 153 и стр. 158. Литий в заметных количествах должен отсутствовать. Концентрация кальция не должна превышать 0,1 мг/мл.

Удобно, чтобы анализируемый раствор имел объем приблизительно в 5 мл и содержал 0,1—0,8 γ бериллия, если определение производится по методу стандартных серий. Растворы помещают в плоскодонные пробирки или маленькие склянки (20 × 70 мм). Добавляют 2,0 мл раствора пирофосфата натрия и в отсутствие металлов, неосаждаемых щелочами, столько раствора едкого натра, чтобы его концентрация равнялась приблизительно 0,1 М. Если же присутствуют алюминий, свинец и т. п., то добавляют столько щелочи, чтобы полностью растворить выпадающий вначале осадок. В присутствии цинка добавляют 1 или 2 мл 5%-ного раствора цианида калия (достаточно для нескольких миллиграммов цинка). Затем добавляют 0,10 мл раствора морина. Обработывают подобным же образом серию стандартных растворов, имеющих такую же концентрацию едкого натра и такие же объемы, как и анализируемый

раствор, и сравнивают в ультрафиолетовом свете. Удовлетворительным источником ультрафиолетового излучения является ртутная лампа с баллоном из пурпурового (черного) стекла. Пробирки или склянки помещают вертикально над лампой и наблюдают сбоку. Растворы, различающиеся по концентрации бериллия на 10%, показывают заметную разницу в флуоресценции.

Сравнение можно производить также при ярком дневном свете (предпочтительно при прямом солнечном свете) на темном затененном фоне, если количество присутствующего бериллия больше 0,5 γ. В этом случае увеличивают объем добавляемого раствора морина до 0,5 мл. Необходимо избегать продолжительной экспозиции растворов на солнечном свете.

#### Б. ХИНАЛИЗАРИНОВЫЙ МЕТОД<sup>4</sup>

Хинализарин (1,2,5,8-тетраоксиантрахинон) образует со щелочным раствором бериллия синюю окраску; в отсутствие бериллия краситель в щелочном растворе имеет фиолетовый цвет. Таким путем бериллий можно определить по методу смешанной окраски; для этого, смешав щелочной раствор соли бериллия с достаточным избытком реактива для образования сине-фиолетовой окраски, сравнивают оттенок последней с серией стандартных растворов или применяют колориметрическое титрование. Алюминий в сравнительно больших количествах не мешает определению бериллия, так же как и металлы, образующие гидроокиси, растворимые в избытке едкого натра. Исключение составляет цинк, который в относительно больших количествах также дает синюю окраску. Металлы, образующие гидроокиси, нерастворимые в едкой щелочи, должны отсутствовать, особенно железо и магний<sup>5</sup>. Медь, цинк и никель можно замаскировать цианидом калия. Фосфаты не мешают. Концентрация едкого натра влияет на оттенок окраски. Вещества, которые подобно аммонийным солям изменяют рН раствора, не должны присутствовать в заметных количествах. Удобно пользоваться растворами 0,25 н. по едкому натру, но в присутствии алюминия концентрацию едкой щелочи можно увеличивать до 0,5 н., чтобы удерживать этот элемент в растворе.

Хинализарин неустойчив в сильнощелочных растворах (медленное ослабление окраски). Соединение бериллия с хинализарином более устойчиво, так что при стоянии раствора, содержащего избыток хинализарина, оттенок изменяется от фиолетового

<sup>4</sup> Fischer, Z. anal. Chem. 73, 54 (1928).

<sup>5</sup> В щелочной среде редкие земли, цирконий и торий в очень малых концентрациях образуют с хинализарином синюю окраску подобно магнию. Комаровский, Коренман, Z. anal. Chem. 94, 247 (1933).



к синему. Поэтому сравнение окрасок производят тотчас после добавления хинализарина.

#### Р е а к т и в

*Хинализарин*, 0,01%-ный раствор в ацетоне. Взбалтывают 10 мг тонко растертого в порошок хинализарина с 100 мл ацетона до полного или почти полного растворения порошка. Вещество растворяется медленно. Декантируют прозрачный отстоявшийся раствор и сохраняют в темноте. Раствор устойчив длительное время.

#### Ход анализа

Объем анализируемого раствора может быть равным 5—10 мл и содержать 1—5 γ бериллия<sup>6</sup>. Добавляют столько раствора едкого натра, чтобы довести его концентрацию до 0,2—0,3 н.; в присутствии относительно больших количеств алюминия концентрация едкой щелочи может быть увеличена до 0,5 н. или больше. Готовят серию стандартных растворов, имеющих такой же объем и концентрацию едкого натра, как и анализируемый раствор. Добавляют 1,0 мл раствора хинализарина и быстро сравнивают в плоскодонных пробирках (18 × 150 мм). Можно также определять бериллий колориметрическим титрованием; для этого к раствору, имеющему такой же объем, как и анализируемый раствор, и содержащему такое же количество едкой щелочи и хинализарина, добавляют 0,005%-ный раствор бериллия из микробюретки до тех пор, пока оттенки обоих растворов не сравниваются.

#### В. КУРКУМИНОВЫЙ МЕТОД<sup>7</sup>

В слабощелочном растворе гидроокись бериллия адсорбирует куркумин, образуя оранжево-красный лак. Слепая проба имеет окраску от желтой до бурой. Металлы, осаждаемые аммиаком, не должны присутствовать. Фториды и магний уменьшают интенсивность окраски. Метод детально не изучен.

#### Ход анализа

К 10 мл слабокислого или нейтрального раствора, содержащего 0,05—1 γ/мл бериллия, добавляют 0,05 мл 0,1%-ного раствора куркумина в этаноле, 0,5 мл 4 н. хлорида аммония и 0,5 мл 4 н. аммиака. Сравнивают с одновременно приготовленной серией стандартных растворов.

<sup>6</sup> При описанных условиях можно легко открыть 0,5 γ Be.

<sup>7</sup> Kolthoff, J. Am. Chem. Soc. 50, 393 (1928).

## Г. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

★ Авторы флуоресцентного метода определения бериллия в рудах посредством хинизарина (1,4-диоксиантрахинона) считают последний более удобным реактивом, чем морин и 1-амино-4-оксиантрахинон <sup>7a</sup>.

*n*-Нитробензолазоорсин, предложенный Комаровским и Полуэктовым для открытия бериллия, был использован для фотометрического определения этого элемента в минералах, породах и алюминиевых сплавах <sup>7b</sup>. ★

## III. ПРИМЕНЕНИЕ

### СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ <sup>8</sup>

Следующий ход анализа применим, вообще, к силикатам или силикатным породам, содержащим не более 10% суммы окислов  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{TiO}_2$ . При большем содержании этих окислов значительные количества бериллия задерживаются в остатке после двукратного сплавления с едким натром <sup>9</sup>. Содержание окиси лития в пробе не должно превышать 0,1%, если взята навеска образца в 0,2 г. Содержание окиси хрома не должно быть более 0,02%. В силикатных породах, имеющих состав типичного гранита, 0,0005—0,001% бериллия можно определить с точностью до  $\pm 0,0001\%$  (табл. 15). Изменяя ход анализа, можно определить бериллий и при менее благоприятных условиях.

#### Ход анализа

Навеску 0,20 г тонко измельченной пробы, содержащей 0,0001—0,002% бериллия, помещают в никелевый тигель, в котором был расплавлен и затем охлажден 1 г едкого натра. При большем содержании бериллия навеску образца уменьшают, но едкого натра должно оставаться не менее 1 г. Нагревают до плавления и держат в расплавленном состоянии при 500° в течение 5 мин. или до тех пор, пока проба не разложится. Дают тиглю остыть до комнатной температуры и добавляют 8—10 г льда. Если сплав зеленый (наличие мар-

<sup>7a</sup> ★ Fletcher, White, Sheftel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 179 (1946). ★

<sup>7b</sup> ★ Комаровский, Полуэкт, ЖПХ 7, 839 (1934); Osborn, Stross, Metallurgia 30, N 175, 3 (1944); C. A. 39, 2939 (1945); J. Soc. Chem. Ind. 63, 249 (1944); C. A. 39, 39 (1945). ★

<sup>8</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 674 (1940).

<sup>9</sup> Это утверждение верно для материалов, содержащих очень малые количества бериллия (тысячные и десятитысячные доли процента), которые требуют обработки очень больших навесок пробы. Если содержание бериллия выше, можно брать меньшее количество пробы; хотя общее содержание перечисленных окислов может быть значительно выше 10%, но абсолютное количество их будет меньше, поэтому меньше бериллия будет удерживаться остатком.

ганца), то добавляют 2—3 капли спирта. Раздробление сплава можно значительно ускорить, размешивая жидкость. Когда расплавление сплава закончится и марганат восстановится, переносят смесь в маленький стакан (30 мл), добавляют воды до объема в 20 мл и перемешивают. Фильтруют через маленький (7 см) плотный фильтр в мерную колбу (25 мл), промывают остаток и фильтр малыми порциями воды, доводят объем фильтрата до 25 мл и перемешивают.

Таблица 15

**Определение бериллия морином**  
(в силикатах; двукратное сплавление с едким натром) \*<sup>1</sup>

Образец	Содержание Be* <sup>2</sup> г/т	Найдено Be г/т
Синтетическая кислая порода . . .	5	5
То же . . . . .	10	11
Гранит . . . . .	15	14
То же . . . . .	30	27
То же . . . . .	55	50
Синтетическая основная порода . .	10	5
Диабаз . . . . .	20	12
Везувианит (0,01 г) . . . . .	600	550

\*<sup>1</sup> Вес образца 0,2 г.

\*<sup>2</sup> Включает первоначально присутствовавший и добавленный бериллий.

Фильтр с осадком прокаливают в платиновом тигле, переносят остаток в никелевый тигель, растирают стеклянным пестиком в тонкий порошок, добавляют 1,0 г едкого натра и сплавляют, как указано выше. Обработку сплава производят, как описано выше, и фильтрат с промывными водами доводят до объема 25 мл. Третье сплавление в большинстве случаев не нужно, но его можно сделать для уверенности в полноте извлечения.

Определяют бериллий отдельно <sup>10</sup> в каждом фильтрате от двух сплавлений. 5 мл фильтрата доводят до объема в 25 мл, добавляют 2 мл насыщенного раствора пирофосфата натрия и 0,10 мл раствора морины. Если предполагают присутствие цинка, добавляют еще 1 мл 5%-ного цианида калия. Сравнивают с серией стандартных растворов (содержащих 0,20 г едкого натра) в соответствии с указаниями, данными выше, при описании моринового метода.

**Примечание.** Если в образце много железа, марганца или других металлов, образующих сульфиды в щелочном растворе, то удобно вести разложение плавиковой и серной кислотами и осаждают эти металлы смесью едкого натра и сульфида натрия (стр. 153).

<sup>10</sup> Определение производится в двух фильтратах отдельно, а не в смеси их, чтобы получить некоторое представление о возможном количестве бериллия в остатке после последнего сплавления.

## ГЛАВА VIII

### ВАНАДИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Метод, пригодный для отделения ванадия от железа, титана и т. п., заключается в сплавлении образца с карбонатом натрия (иногда вместе с небольшим количеством нитрата калия) и выщелачивании сплава водой. Молибдат, вольфрамат, фосфат, арсенат, хромат и следы железа переходят в фильтрат вместе с ванадатом.

Купферон в разбавленной (1:10) серной кислоте осаждает ванадий (V), так же как и железо, титан, цирконий и некоторые другие металлы. Алюминий, хром, уран (VI), мышьяк и фосфор не осаждаются. Если хром присутствует в шестивалентном состоянии, его восстанавливают перекисью водорода, после чего избыток последней разрушают кипячением. Чтобы выделить ванадий купфероном из сильно разбавленных растворов, можно добавить в качестве коллектора железо, если только его нет в растворе<sup>1</sup>.

Для определения следов имеет значение то, что купферонат ванадия, подобно большинству других купферонатов, экстрагируется эфиром и хлороформом.

В слабощелочном растворе ванадат, хромат, молибдат, вольфрамат, арсенат и фосфат можно осадить нитратом одновалентной ртути<sup>2</sup>. Это отделение применялось для определения малых количеств ванадия в силикатных породах.

Ванадий (V) соосаждается с фосформолибдатом аммония<sup>3</sup>.

Электролиз со ртутным катодом в разбавленной серной кислоте служит для отделения ванадия от железа, хрома, молибдена, меди, никеля и т. п. Уран и фосфор остаются в водном растворе вместе с ванадием.

Небольшие количества ванадия (IV и V) соосаждаются с гидроокисями железа и алюминия при осаждении аммиаком. Железо — лучший коллектор, чем алюминий. Вследствие сходства ионных радиусов фосфора (V) и ванадия (V) можно ожидать,

<sup>1</sup> Осаждение ванадия (1:2000000) купфероном было полным в присутствии железа при кислотности растворов от  $\text{pH} = 7$  до 15%  $\text{HCl}$ . Нейтральные соли в больших концентрациях (20% хлоридов  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ) не мешали. Strock, Drexler, J. Optical Soc. Am. 31, 167 (1941).

<sup>2</sup> Hillebrand, J. Am. Chem. Soc. 20, 454 (1898).

<sup>3</sup> Cain, Hostetter, J. Ind. Eng. Chem. 4, 250 (1912); J. Am. Chem. Soc. 43, 2552 (1921).

что фосфат железа (III) будет хорошим коллектором для ванадата.

Хороший метод выделения незначительных количеств ванадия в определенных случаях основан на том, что из слабокислого раствора (рН около 4—5) извлекают хлороформом соединение ванадия с о-оксихинолином<sup>4</sup>  $V_2O_5(C_6H_5N)_4$ ; хром (VI) не извлекается<sup>5</sup>. После выпаривания хлороформа остаток можно сплавить с карбонатом натрия и перевести таким образом ванадий в ванадат. Железо (III) и молибден (VI) также извлекаются, и поэтому метод не применим к материалам, содержащим железо. Аллюминий, силикат, фосфат, фторид и т. п. не препятствуют извлечению ванадия. Вольфрам, дающий с о-оксихинолином осадок (нерастворимый в хлороформе), должен отсутствовать; допустимо его присутствие лишь в очень малых количествах. Об отношении других металлов к о-оксихинолину см. на стр. 117. Некоторые результаты анализа силикатов, приведенные на стр. 166, свидетельствуют об удовлетворительном отделении ванадия от 100—200-кратного количества хрома.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ФОСФОРОВОЛЬФРАМАТНЫЙ МЕТОД \*

Этот чувствительный и селективный метод определения ванадия основан на образовании желтой растворимой фосфорновольфрамованадиевой кислоты при добавлении фосфорной кислоты и вольфрамата натрия к кислому раствору ванадата. Наиболее интенсивная окраска получается, если молекулярные отношения фосфорной кислоты и вольфрамата натрия находятся в пределах от 3:1 до 20:1 и если концентрация вольфрамата в анализируемом растворе равна 0,01—0,1 М. Рекомендуется конечная концентрация фосфорной кислоты, равная 0,5 М, а концентрация вольфрамата натрия 0,025 М (рис. 22)<sup>7</sup>.

Кислотность раствора можно варьировать в довольно широких пределах. Раствор 2,4 н. по серной, азотной или соляной кислоте с содержанием ванадия 50 γ/мл дает фактически такую же интенсивность окраски, как и раствор, не содержащий кислот, если только он был доведен до кипения. На холоду получается буроватая окраска, которая лишь через несколько часов

<sup>4</sup> Montequi, Gallego, *Anales Soc. espan. fis. quim.* 32, 134 (1934).

<sup>5</sup> Sandell, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 8, 336 (1936).

<sup>6</sup> Виноградов, ДАН СССР, 1931 А, 249; Sandell, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 8, 336 (1936); Wright, Mellon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 9, 251 (1937); ср. Willard, Young, *Ind. Eng. Chem.* 20, 764 (1928).

<sup>7</sup> Указания, приведенные при рассмотрении условий определения ванадия, основаны на данных Райта и Меллона (l. c.), полученных ими при изучении фосфоровольфраматного метода.

переходит в нормальную желтую окраску фосфорновольфрамованадиевой кислоты. Чем выше концентрация кислоты, тем интенсивнее буроватая окраска. Кипячение способствует более быстрому достижению равновесия. Более разбавленные растворы ванадия (меньше  $10 \text{ г/мл}$ ) не требуют кипячения, если кислотность их близка к  $0,5 \text{ н.}$  и отсутствует железо; на холоду максимальная окраска развивается не сразу, но различие не так велико, чтобы это имело значение при визуальном сравнении.

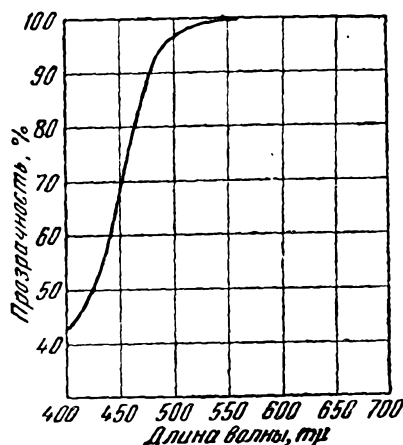


Рис. 22. Кривая прозрачности раствора фосфорновольфрамованадиевой кислоты;  $10 \text{ г/мл}$  V, кювета  $1 \text{ см}$ .

Следующие вещества в количествах, указанных на  $100 \text{ мл}$  анализируемого раствора, не оказывают заметного влияния на окраску, вызываемую ванадием:  $\text{NaCl}$  ( $3 \text{ г}$ );  $\text{NaNO}_3$  ( $5 \text{ г}$ );  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ , ацетат-ион,  $\text{Br}^-$  (по  $0,5 \text{ г}$ );  $\text{Ag}$  ( $0,1 \text{ г}$ );  $\text{Th}$  ( $0,01 \text{ г}$ );  $\text{SiO}_2$  ( $0,05 \text{ г}$  в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ); тартрат, цитрат, оксалат ( $0,1 \text{ г}$  аниона);  $\text{CN}^-$  ( $0,02 \text{ г}$ ),  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Кроме ионов, обладающих собственной окраской (хромат, медь, кобальт и т. п.), определению мешают также следующие ионы.

1. Калий и особенно аммоний, образующие труднорастворимые фосфоровольфраматы.
2. Титан, цирконий, висмут, сурьма и олово дают труднорастворимые фосфаты или основные соли, за исключением тех случаев, когда они присутствуют в очень малых концентрациях.
3. Молибден (VI) дает с реактивом желтую окраску, которая, однако, становится помехой лишь при относительно высокой концентрации молибдена (больше  $500 \text{ г/мл}$  при концентрации ванадия  $2,5 \text{ г/мл}$ ) (ср. табл. 16).
4. Иодид, роданид и т. п. восстанавливают фосфорновольфрамовую кислоту.

Железо (III) в небольших количествах не мешает, если анализируемый раствор прокипятить.  $10 \text{ мг}$  железа (III) в  $100 \text{ мл}$  холодного раствора сообщают последнему буроватый оттенок, который исчезает после кипячения раствора. Однако при концентрации больше  $100 \text{ мг/100 мл}$  железо начинает мешать, даже после добавления большего количества фосфорной кислоты.

Фосфорновольфрамованадиевая кислота в растворе очень устойчива. За  $24$  часа интенсивность окраски не изменяется, но через  $2$  недели окраска ослабляется приблизительно на  $10\%$ .

Некоторые результаты, полученные при определении ванадия колориметрическим титрованием по фосфоровольфраматному методу<sup>8</sup>, приведены в табл. 16.

Таблица 16

Определение ванадия фосфоровольфраматным методом \*

Добавлено $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , мг.	—	—	—	—	—	0,5	1,0	10,0
Взято V, γ . . . . .	3	5	12	20	50	20	20	20
Найдено V, γ . . . . .	3	4	12	21	51	22	23	26
Ошибка, γ . . . . .	0	—1	0	+1	+1	+2	+3	+6

\* Колориметрическое титрование в плоскодонных пробирках размером 18 × 150 мм; объем раствора 10—15 мл.

### Специальные растворы

*Вольфрамат натрия*, 0,5 M; 16,5 г  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

*Стандартный раствор ванадия*, 1,785 г чистой  $\text{V}_2\text{O}_5$ , предварительно прокаленной при 500°, растворяют в небольшом избытке едкого натра, затем добавляют небольшой избыток серной кислоты и разбавляют водой до 1 л. Содержание ванадия в таком растворе равно 1,00 мг/мл. При сомнении в чистоте пятиокси ванадия 50 мл этого раствора подкисляют серной кислотой, восстанавливают ванадий, как обычно, сернистым газом, удаляют избыток сернистого газа кипячением и титруют 0,05 или 0,1 н. перманганатом калия. Рабочий раствор получают разбавлением стандартного раствора ванадия; удобно содержание ванадия 0,01 мг/мл.

### Ход анализа

Кислотность раствора доводят приблизительно до 0,5 н. (по серной, азотной или соляной кислотам) и на каждые 10 мл добавляют 1,0 мл разбавленной (1 : 2) фосфорной кислоты и 0,5 мл вольфрамата натрия. Нагревают до кипения (в этом нет необходимости при малом количестве ванадия и отсутствии железа, см. стр. 162), охлаждают, разбавляют до определенного объема и определяют экстинкцию раствора при 400 мμ (см. рис. 22). В присутствии небольших количеств окрашенных ионов (никель, кобальт и бихромат) в кювету для сравнения помещают аликвотную часть первоначального анализируемого раствора (стр. 165). При 400 мμ экстинкция в 0,001 соответствует содержанию вана-

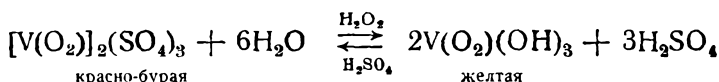
<sup>8</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 336 (1936).

для около 0,03 γV/cm<sup>2</sup>. При визуальной колориметрии раствор должен содержать более 1 γ V на 1 см<sup>2</sup> поперечного сечения столба жидкости.

### Б. ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД

Красно-бурю окраску, которая получается при обработке перекисью водорода кислого раствора ванадия (V), часто приписывают образованию надванадиевой кислоты HVO<sub>4</sub>, но по некоторым данным<sup>9</sup> она является следствием образования соеди-

нения  $\begin{matrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{matrix} \text{---} \text{V} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$ , или H<sub>3</sub>[V(O<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>], причем в сернокислом растворе устанавливается следующее равновесие:



Большой избыток перекиси водорода изменяет окраску раствора из красно-бурой в желтую и уменьшает ее интенсивность.

Окраску с перекисью водорода дают также титан и молибден (VI). Окраску, вызванную титаном, можно обесцветить фторидом,

который в умеренном количестве не влияет на окраску, вызванную ванадием. Влияние железа (III) можно устранить фосфорной кислотой или фторидом.

Хром (VI) дает синюю окраску, которая быстро ослабевает, и раствор становится почти бесцветным, если количество хрома невелико. Иодиды и бромиды должны отсутствовать.

При исследовании пероксидного метода определения ванадия найдено<sup>10</sup>, что при концентрации перекиси водорода в 0,03%

концентрация серной кислоты может колебаться между 0,6 и 6 н. без заметного влияния на окраску; при кислотности ниже 0,6 н. полная окраска не развивается, а выше 6 н. окраска

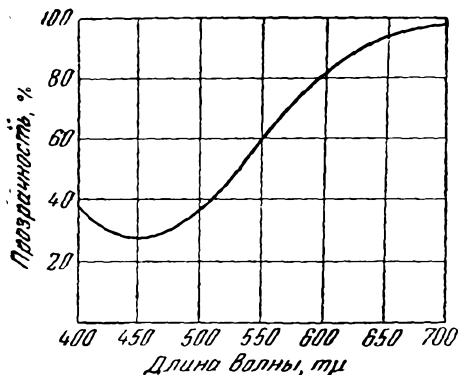


Рис. 23. Кривая прозрачности сернокислого раствора перекисного соединения ванадия; 20 γ/мл V, кювета 5 см.

<sup>9</sup> Meyer, Pawletta, Z. anal. Chem. 69, 15 (1926).

<sup>10</sup> Wright, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 375 (1937).



бледнеет. При больших концентрациях перекиси кислотность надо увеличить, чтобы развилась окраска максимальной интенсивности. При концентрации перекиси водорода в пределах 0,006—0,09% интенсивность окраски остается постоянной (в растворах 1,5 н. по серной кислоте). Нейтральные соли, как сульфат и хлорид натрия, мало влияют на окраску. Окраска довольно устойчива; в условиях, рекомендуемых ниже, интенсивность окраски почти не меняется в течение 2—3 дней. Закон Бера сохраняет силу.

#### Ход анализа

Раствор не должен содержать мешающих элементов, указанных выше. Влияние таких металлов, как никель, кобальт и т. п. и очень малых количеств хрома, можно иногда компенсировать, добавляя такие же количества их к раствору для сравнения; если пользуются фотометром, аликвотную часть анализируемого раствора помещают в кювету для сравнения. Ванадий должен быть в пятивалентной форме.

Раствор делают 1—2 н. по серной кислоте, на каждые 10 мл его добавляют 0,25 мл 3%-ной перекиси водорода и сравнивают со стандартным раствором ванадия, имеющим такую же кислотность и содержащим такое же количество перекиси. В присутствии титана добавляют плавиковую кислоту (например, 1 мл на 10—20 мл раствора), которая обесцвечивает также и железо (III). В отсутствие титана вместо плавиковой кислоты для обесцвечивания железа можно пользоваться фосфорной кислотой. Работая с плавиковой кислотой, сравнение производят в недорогих пробирках по методу стандартных серий.

#### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

о-Оксихинолин, как уже упоминалось, реагирует с ванадием (V), образуя сильно окрашенное фиолетово-черное соединение, которое можно извлечь различными органическими растворителями. Эта реакция была предложена для определения ванадия в водах<sup>11</sup>. Для этого пробу воды (50 мл) подкисляют серной кислотой по конгокрасному и затем добавляют 5 капель 2,5%-ного раствора о-оксихинолина в 20%-ной лимонной кислоте. Раствор взбалтывают с 10 мл изоамилового спирта для извлечения оксихинолата. Медь мешает, железо не оказывает влияния. Закон Бера соблюдается.

о-Оксихинолин-5-сульфокислота дает с метаванадатами бурю окраску, которую использовали для определения ванадия

<sup>11</sup> Bach, Treilles, Bol. obras. sanit. nacion. Buenos Aires 5, 127 (1941); C. A. 36, 859 (1942); 35, 545 (1941).

в концентрациях порядка  $1 \text{ г/мл}$ <sup>12</sup>. Железо реагирует подобным же образом.

При смешении молибдата и фосфорной кислоты с ванадатами появляется желтая окраска<sup>13</sup>. Реакция аналогична с фосфоровольфраматной реакцией, описанной выше. Сам молибдат дает с ванадатом желтую окраску в нейтральном растворе<sup>14</sup>.

В концентрированной серной кислоте ванадат реагирует со стрихнином, образуя фиолетовую окраску, переходящую в оранжевую<sup>15</sup>. Железо должно отсутствовать, но титан, молибден и вольфрам не мешают.

Дифениламин, дифениламинсульфоокислота и т. п. окисляются ванадатами в кислом растворе до синих соединений<sup>16</sup>. Многие окислители дают такую же окраску. Железо (III) в присутствии фосфорной кислоты не реагирует.

Ванадий определяют в виде тиованадата (красная окраска) в железных рудах, шлаках и т. п. путем добавления сульфида натрия к щелочному раствору ванадата<sup>17</sup>.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

Фосфоровольфраматный метод можно с успехом применить к определению небольших количеств ванадия, встречающихся в силикатных породах. Ванадий выделяют из раствора содового сплава, извлекая его хлороформом в виде соединения с *о*-окси-хинолином. Определению не мешают  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в количестве до 1% и несколько процентов фтора. Молибден обычно присутствует в породах в количестве, недостаточном для того, чтобы влиять на результаты анализа (ср. табл. 16, стр. 163).

Следующие результаты показывают надежность метода (первое число представляет процентное содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$ , добавленное к синтетической основной породе; второе — найденное процентное содержание): 0,0021, 0,0027; 0,004, 0,005; 0,015, 0,014; 0,042, 0,040; 0,006, 0,005 (1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); 0,0120, 0,0115 (1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

#### Ход анализа

1 г породы, измельченной до 100 меш, сплавляют в платиновом тигле, как обычно, с 5—6 г безводного карбоната натрия. После полного разложения породы дают тиглю остыть до комнатной

<sup>12</sup> Molland, С. г. 210, 144 (1940).

<sup>13</sup> ★Разумников, Минеральное сырье 1926, 469★; Bogatzki, Arch. Eisenhüttenw. 12, 539 (1939).

<sup>14</sup> Woodman, Cayvan, J. Am. Chem. Soc. 23, 105 (1901).

<sup>15</sup> Gregory, Chem. News 100, 221 (1909).

<sup>16</sup> Meaurio, Ann. chim. anal. 23, 47 (1918).

<sup>17</sup> Stengel, Techn. Mitt. Krupp Forschungsber. 2, 93 (1939); С. А. 33, 9188 (1939).

температуры, приливают несколько миллилитров воды и нагревают до кипения для разрыхления сплава. Последний переносят в небольшой стакан из стекла пайрекс, споласкивают тигель и добавляют в стакан несколько капель спирта и 30—40 мл воды. Нагревают на водяной бане и ускоряют распадение сплава, осторожно раздавливая его стеклянной палочкой с плоским концом. Когда остаток совершенно распадется и манганат восстановится, раствор фильтруют через бумажный фильтр (для мелкозернистых осадков) и промывают горячим 1%-ным карбонатом натрия. Фильтрат с промывными водами разбавляют в мерной колбе до 100 мл.

Отбирают пипеткой 10 или 25—50 мл (первый объем для основных пород, второй — для кислых) перемешанного раствора, помещают в маленькую коническую колбу и добавляют 1 или 2 капли раствора метилоранжевого. Затем приливают из бюретки 4 н. серную кислоту до тех пор, пока раствор не приобретет промежуточной окраски индикатора (желто-розовая). Раствор встряхивают для освобождения от углекислоты и переливают в небольшую делительную воронку. Добавляют 2—3 капли раствора *о*-оксихинолина<sup>17а</sup> на 10—25 мл анализируемого раствора и 2—3 мл хлороформа реактивного качества. Взбалтывают 1 мин. для извлечения соединения ванадия с *о*-оксихинолином, дают хлороформу осесть и сливают его в платиновый тигель, после чего споласкивают трубку воронки 1 мл хлороформа. Извлечение *о*-оксихинолином и хлороформом повторяют, как прежде, до тех пор, пока последняя порция хлороформа не будет иметь лишь бледножелтой окраски самого реактива.

В тигель, содержащий все соединенные экстракты, добавляют 0,1 г безводного карбоната натрия и выпаривают хлороформ при невысокой температуре. Тигель нагревают на небольшом пламени горелки до разложения органических веществ, а затем сплавляют соду на полном пламени в течение 1—2 мин. Ванадий при этом переходит в ванадат натрия. Сплав растворяют в нескольких миллилитрах воды. Если раствор не прозрачен, его фильтруют через небольшой пористый фарфоровый или стеклянный тигель. Если ванадий определяют колориметрическим титрованием или по методу стандартных серий, раствор помещают в плоскодонную пробирку, имеющую поперечное сечение около 2 см<sup>2</sup> и объем приблизительно 25 мл (стр. 58). Раствор может иметь объем 5—10 мл. Приливают 1,0 мл 4 н. серной кислоты, 1,0 мл разбавленной (1 : 2) фосфорной кислоты и 0,5 мл 0,5 М вольфрамата натрия и сравнивают со стандартами, обработанными подобным же образом.

<sup>17а</sup> ★ 2,50%-ный раствор в уксусной кислоте, разбавленной в отношении 1 : 8. ★

Если пользуются фотометром, раствор помещают в мерную колбу емкостью 10 или 25 мл и далее поступают, как описано в общем ходе анализа на стр. 163.

Примечания. 1. Ванадий можно определять довольно точно без предварительного отделения о-оксихинолином, если его количество не слишком мало и если отсутствует хром. Результаты получаются несколько пониженные, как показывают следующие числа, полученные при анализе различных пород (первое число обозначает процентное содержание ванадия, полученное при отделении о-оксихинолином, второе — найденное при колориметрическом титровании профильтрованного раствора содового сплава): 0,042, 0,036; 0,026, 0,023; 0,029, 0,031; 0,062, 0,055; 0,044, 0,039; 0,245, 0,245 (магнетит-ильменит).

2. Ванадий почти не удерживается в остатке после выщелачивания сплава. Так, при анализе основной породы, содержавшей 0,060%  $V_2O_5$ , остаток после первого сплавления с карбонатом натрия был промыт и повторно сплавлен; при этом дополнительно получено 0,001%  $V_2O_5$ .

3. Добавление нитрата калия при сплавлении обычно не требуется:

### Б. СТАЛЬ

В следующем методе ванадий вначале отделяют от главной массы железа, добавляя бикарбонат натрия к кислому раствору образца<sup>18</sup>; относительно небольшой осадок железа содержит ванадий так же, как и хром, титан и т. п. Промытый осадок сплавляют с перекисью натрия, сплав выщелачивают водой и раствор кипятят для полного осаждения титана. В фильтрате содержится ванадий вместе с хроматом. Ванадий затем можно определить пероксидным или фосфоровольфраматным методом после предварительного, если нужно, отделения от хромата.

#### Ход анализа<sup>19</sup>

5 г образца помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 60 мл разбавленной (1 : 9) серной кислоты и кипятят до прекращения реакции. Раствор разбавляют приблизительно 50 мл горячей воды и приливают из бюретки 8%-ный бикарбонат натрия до появления исчезающего осадка, а затем еще избыток в 2 мл. Кипятят 1 мин., дают осадку осесть, фильтруют через неплотный фильтр и два раза быстро промывают колбу и осадок горячей водой. На возможную муть в фильтрате не обращают внимания. Осадок озоляют в никелевом тигле, смешивают приблизительно с 10-кратным по объему количеством перекиси натрия и сплавляют. Охлажденный сплав растворяют в 50 мл холодной воды. К раствору добавляют 0,5 г перекиси натрия, нагревают до кипения и кипятят 10 мин., после чего оставляют на

<sup>18</sup> Лендель, Гофман, Брайт, Анализ черных металлов, стр. 83, М. 1934.

<sup>19</sup> Указания о выполнении осаждения бикарбонатом натрия такие же, как и в книге Лендель, Гофман, Брайт, т. с. стр. 298.

полчаса на водяной бане, фильтруют через асбест и промывают холодным раствором, содержащим 2% едкого натра и 1% сульфата натрия (безводного). Фильтрат и промывные воды разбавляют до 100 мл.

Если в растворе содержится мало хрома, ванадий можно определить непосредственно в аликвотной части раствора пероксидным или фосфоровольфраматным методом по указаниям, данным на стр. 163 или 165. Если же хром присутствует в заметных количествах, ванадий выделяют о-оксихинолином, как описано на стр. 167.

**Примечание.** Описанный ход анализа предназначен в основном для образцов с низким содержанием ванадия. При содержании ванадия больше 0,1% можно пользоваться другими методами. Например, сталь растворяют в серной кислоте и для окисления железа добавляют азотную кислоту. Ванадий можно затем окислить персульфатом аммония при кипячении и определить пероксидным методом, сравнивая окраску с окраской стандарта обработанного подобным же образом. Если присутствует титан, то можно определить как ванадий, так и титан, измеряя экстинкцию раствора при двух подходящих длинах волн (стр. 487). Молибден не должен присутствовать в заметных количествах. В присутствии большого количества хрома необходимо разделять ванадий и хром. См. также метод определения ванадия в стали<sup>10</sup>.

#### **В. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Определение незначительных количеств ванадия в биологических материалах лучше всего производить путем озоления образца с последующей обработкой золы так, как описано на стр. 166 в разделе «Силикатные породы».

## ГЛАВА IX

### ВИСМУТ

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Главные методы, пригодные для выделения незначительных количеств висмута, основаны на применении сероводорода и дитизона. Осаждение сероводородом можно применить к биологическим материалам и другим веществам, которые не содержат больших количеств металлов, дающих сульфиды, нерастворимые в разбавленной минеральной кислоте. В качестве коллектора можно добавить медь, если конечное определение висмута производится по дитизоновому методу; возможно, что кадмий будет служить коллектором, если висмут определять по иодидному методу. Кислотность должна быть низкой, насколько это возможно, примерно 0,1—0,3 н.<sup>1</sup>

Существует некоторое сомнение в отношении полноты извлечения висмута дитизоном из щелочных цитратных растворов, имеющих высокую концентрацию солей. Некоторые авторы<sup>2</sup> сообщают о неполном выделении висмута при этих условиях, а другие<sup>3</sup> приводят результаты, которые, несомненно, свидетельствуют о полном извлечении висмута в присутствии большого количества цитратов и даже цианидов. Было бы желательно дальнейшее изучение метода экстрагирования (влияние концентрации цитрата, цианида и дитизона, а также влияние pH). Извлечение висмута становится менее полным в сильнощелочном растворе. Извлечение висмута раствором дитизона в четыреххлористом углероде рекомендуют<sup>4</sup> вести при pH 7—8. В присутствии цианида количество металлов, реагирующих с дитизоном, резко уменьшается, и таким образом висмут можно отделить от меди, серебра, кадмия, цинка и т. п. Свинец, таллий и олово(II) также реагируют с дитизоном в щелочном цианидном растворе. Отделение висмута от свинца (и таллия), если он присутствует в не слишком сильно преобладающих количествах, может быть основано на сравнительной устойчивости дитизоната висмута в разбавленных минеральнокислых растворах. Экстрагируя

<sup>1</sup> Результаты, приведенные в табл. 17 (стр. 172), показывают, что в этих условиях микрограммовые количества висмута можно выделить удовлетворительно.

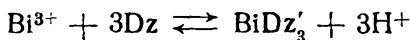
<sup>2</sup> Hubbard, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 343 (1939); Reith, van Dijk, Chem. Weekblad 36, 343 (1939).

<sup>3</sup> Haddock, Anal. 59, 163 (1934).

<sup>4</sup> Fischer, Angew. Chem. 50, 928 (1937).

достаточное число раз водный раствор, имеющий  $\text{pH} = 3,0$ , раствором дитизона в четыреххлористом углероде, можно полностью перевести висмут в органическую фазу; при  $\text{pH} = 4$  практически весь свинец останется в водной фазе<sup>5</sup>.

Из уравнения



видно, что как концентрация дитизона в органическом растворителе, так и  $\text{pH}$  раствора имеют громадное влияние на количество извлекаемого висмута<sup>6</sup>. Более точное понимание разделения висмута и свинца посредством дитизона станет возможным, когда будут известны константы равновесия дитизонатов висмута и свинца.

Диэтилдитиокарбаминат висмута можно экстрагировать этиловым эфиром<sup>7</sup> из слабокислого раствора. В специальных случаях может иметь значение предварительное отделение висмута экстрагированием его иодидного комплекса смесью амилового спирта и этилацетата (стр. 177).

Висмут можно соосадить в виде основной соли вместе с двуокисью марганца, образующейся при добавлении перманганата калия к горячему, разбавленному слабокислому раствору соли марганца(II)<sup>8</sup>. Иногда осаждение ведут в присутствии бромида (0,2%) приблизительно в 0,015 н. азотной кислоте<sup>9</sup>;  $\text{pH}$  раствора после осаждения равен 2,0—2,6. Практически весь висмут, вместе с оловом, сурьмой и молибденом, находится в осадке двуокиси марганца. В фильтрате можно произвести вторичное осаждение, чтобы выделить оставшийся в растворе висмут. При 0,1 мг висмута в 1 л раствора, содержащего 100 мг меди, весь висмут был найден в первом осадке двуокиси марганца; при 2 мг висмута в том же объеме некоторое количество этого металла было найдено спектрографически во втором осадке двуокиси марганца, но не было найдено в третьем осадке. Этот метод позволяет выделить 0,0001% висмута из меди. Висмут соосаждают также с гидроокисью железа (стр. 181). Сходство радиусов ионов висмута(III) и кальция, вероятно, может найти некоторое применение при выделении следов висмута посредством соосаждения с труднорастворимыми солями кальция.

<sup>5</sup> Fischer, Leopoldi, Z. anal. Chem. 119, 182, 184 (1940); см. также стр. 425 этой книги.

<sup>6</sup> График, показывающий процент висмута, извлекаемого при различных  $\text{pH}$  различными количествами дитизона, взятого в избытке, см.: Greenleaf, J. Assoc. Official Agr. Chem. 24, 341 (1941).

<sup>7</sup> Tompsett, Analyst 63, 250 (1938).

<sup>8</sup> Blumenthal, Z. anal. Chem. 74, 33 (1928); Kallman, Pristera, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 8 (1941).

<sup>9</sup> Park, ibid. 6, 188 (1934).

Иногда висмут отделяют от свинца и олова при помощи внутреннего электролиза<sup>10</sup>.

Из металлической меди висмут можно выделить путем возгонки в токе водорода или азота приблизительно при 1000°<sup>11</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Если определяют меньше 10 γ висмута, рекомендуется применять дитизиновый метод. Чувствительность метода настолько велика, что даже 1 γ этого элемента можно определить с достаточной точностью. Для количеств висмута больше 10 γ часто бывает пригоден иодидный метод. При дитизиновом методе надо отделить висмут от других металлов, особенно от свинца, который реагирует с дитизоном в условиях определения висмута подобно последнему. Иодидный метод можно применять в присутствии малых количеств железа, свинца и т. п.

### А. ДИТИЗОНОВЫЙ МЕТОД

Следующий ход анализа был применен для определения висмута в биологическом материале после выделения его в виде сульфида<sup>2</sup> (табл. 17). Первоначальный метод несколько изменен, и по приводимому здесь ходу анализа висмут предварительно извлекают при pH 8,5—9,0 (вместо несколько более высокого значения 9,5), отделяют висмут от свинца при pH 2,5—3,0 (вместо 2).

Таблица 17

Определение висмута дитизоном \*

Количество Bi, γ	В 100 мл мочи						В 10 г крови				
	0	1,0	5	15	50	500	0	1,0	5,0	15	50
Взято . . . . .	0	1,0	5	15	50	500	0	1,0	5,0	15	50
Найдено . . . . .	0,1	1,1	4,9	15	49	470	0,1	1,2	5,0	14,5	48

\* Висмут вначале осажден сероводородом (стр. 183), а затем определен по способу, близкому к описанному на стр. 173.

### Специальные растворы

*Раствор дитизона*, 25 мг дитизона в 1 л перегнанного хлороформа. Сохраняют в темноте, предпочтительно на льду. Для получения более разбавленного раствора, требующегося для конечного определения, этот основной раствор разбавляют пе-

<sup>10</sup> Clarke, Wooten, Luke, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 411 (1936); Collin, Analyst 55, 312, 680 (1930).

<sup>11</sup> Colbeck, Craven, Murray, Analyst 59, 395 (1934); Bannister, Doyle, ibid. 60, 33 (1935).



регнаным хлороформом. Разбавленный раствор готовят перед употреблением.

**Аммиак.** Насыщают холодную воду газообразным аммиаком из баллона или же перегоняют концентрированный водный раствор аммиака.

**Азотная кислота, 1 : 100.** Разбавляют в 100 раз водой концентрированную азотную кислоту (уд. вес 1,40); если нужно, кислоту перегоняют в приборе из стекла пайреккс.

**Цианид калия, 10 г/100 мл воды.**

**Аммиачно-цианидный раствор, 150 мл концентрированного аммиака и 20 г цианида калия** разбавляют водой до 1 л. Применяемый цианид калия надо очистить от реагирующих с дитизоном тяжелых металлов (в частности от свинца), взбалтывая 50%-ный раствор его с раствором дитизона в хлороформе и затем с хлороформом для удаления дитизона.

**Стандартный раствор висмута, 0,0010%-ный раствор в азотной кислоте (1:100).** Готовят перед употреблением, разбавляя 0,100%-ный раствор, полученный растворением чистого металлического висмута в азотной кислоте.

#### Ход анализа

Извлечение висмута, таллия и свинца (отделение от меди и других тяжелых металлов). Азотнокислый раствор выделенного висмута (об осаждении его сульфида вместе с сульфидом меди в качестве коллектора см. стр. 183) помещают в делительную воронку из стекла пайреккс (125 мл). Разбавляют приблизительно до 50 мл, добавляют несколько капель раствора тимолсинего, 5 мл 10%-ного цианида калия и аммиаком доводят pH раствора до 8,5—9,0. Экстрагируют висмут (а также присутствующий свинец и таллий), взбалтывая несколько раз с последовательными порциями по 5 мл дитизона. Цвет дитизоната висмута — оранжевый. Последняя порция дитизона не должна менять своей окраски после взбалтывания в течение 1 мин. Водный раствор взбалтывают затем с 2—3 мл хлороформа и присоединяют последний к хлороформенным экстрактам.

Водную фазу подкисляют 2 мл концентрированной азотной кислоты и доводят pH раствора до 8,5—9,0 аммиаком (1:9). Дважды экстрагируют дитизоном, беря его по 5 мл.

Соединенные хлороформенные экстракты промывают 25 мл воды для удаления цианида и сливают хлороформ в другую делительную воронку. Водную фазу взбалтывают с несколькими миллилитрами раствора дитизона и добавляют последний к прежним экстрактам. Рассчитывают приблизительное количество присутствующего висмута по объему раствора дитизона, пошедшему на экстрагирование (5 мл дитизона извлекают около 25 γ вис-

мута), и берут для экстрагирования кислотой аликвотную часть или же весь хлороформенный раствор, если он содержит не более 50 γ висмута. Хлороформенный раствор тщательно взбалтывают с двумя порциями азотной кислоты (1 : 100) по 25 мл, отделяют хлороформенную фазу и взбалтывают водную фазу с 1—2 мл хлороформа для удаления капелек хлороформенного раствора дитизона.

Отделение висмута от свинца и таллия. К кислому экстракту добавляют 2—3 капли раствора метакрезол-пурпурного или тимолсинего и аммиаком (1 : 9) доводят pH до 2,5—3,0. Экстрагируют последовательными порциями дитизона, по 5 мл каждая, тщательно взбалтывая. Каплям хлороформа дают осесть возможно полнее на дно воронки и оставляют последнюю некоторое время открытой, чтобы испарился хлороформ, находящийся на поверхности раствора.

Определение висмута. К 50 мл кислого раствора добавляют 10 мл аммиачно-цианидной смеси и раствор дитизона в количестве и концентрации, зависящих от приблизительного количества висмута, вычисленного по предыдущей экстракции в соответствии со следующим:

Предельное содержание Вi	Концентрация дитизона	Объем раствора дитизона	Длина кюветы
γ	мг/л	мл	мм
0—5	6	10	50
0—25	12	25	25
0—50	25	25	12

Взбалтывают 15 сек. и помещают хлороформенный слой (свободный от капелек воды) в подходящую кювету. Измеряют оптическую плотность хлороформенного раствора, пользуясь светом с длиной волны в 505 мμ. Строят калибровочную кривую по известным количествам раствора висмута в азотной кислоте (1 : 100), насыщенной хлороформом.

Если для сравнения пользуются методом стандартных серий, то подходящим количеством висмута является 1—3 γ приблизительно в 5 мл азотной кислоты (1 : 100). Взбалтывают в пробирке с притертой пробкой (стр. 58) приблизительно с 2 мл 0,001%-ного дитизона после добавления 1 мл аммиачно-цианидного раствора и сравнивают со стандартами, полученными подобным же образом.

#### В. ИОДИДНЫЙ МЕТОД <sup>12</sup>

При добавлении избытка растворимого йодида к кислому раствору висмута образуется желтая или оранжевая окраска. Интенсивность окраски возрастает с увеличением концентрации

<sup>12</sup> Baggesgaard-Rasmussen, Jackerott, Schou, Dansk. Tids. Farm. 1, 391 (1927); Sproull, Gettler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 462 (1941); Wiegand, Lann, Kalich, ibid. 13, 912 (1940).

иодида приблизительно до 1% иодида калия и затем остается практически постоянной<sup>12</sup>. Окрашенные растворы подчиняются закону Бера. Реакция чувствительна, но ей мешают многие вещества. Платина, палладий и в меньшей степени сурьма и олово дают с иодидами окрашенные соединения. Металлы, дающие нерастворимые иодиды, естественно, должны отсутствовать или присутствовать в количе-

ствах, не образующих осадка. Иодиды свинца и таллия захватывают много висмута, но иодиды меди и серебра значительно слабее окклюдировать висмут. Окислители, например желез(III), выделяющие иод, следует восстановить или же связать выделенный ими иод. Для этого часто применяют сернистую кислоту или сульфит, но следует избегать большого избытка последних, так как при достаточной концентрации сам сульфит образует с иодом желтую окраску, вероятно вследствие образования иодосульфинового кислоты  $J(HSO)_2$ . Сернистой кислоты требуется лишь немного, если прибавить также фосфорноватистую кислоту. Высокие концентрации кислот (более 50% серной или соляной кислоты) и в отсутствие висмута вызывают слабую желтую окраску из-за образования комплексных иодокислот; разбавленные кислоты (менее 1—2 н.) такого действия не оказывают<sup>13</sup>. В 2 н. сернокислом растворе окраска лишь незначительно сильнее, чем в 0,2 н. растворе.

Хлорид-ионы уменьшают интенсивность окраски, вызываемой висмутом. Большие концентрации фторидов также уменьшают интенсивность окраски. Сульфаты в умеренных количествах не влияют, и поэтому для подкисления обычно применяют серную кислоту. Азотную кислоту также можно применять, если концентрация ее в растворе не слишком высока. Кадмий в больших количествах ослабляет окраску висмута (образование комплексного иодида кадмия), но влияние кадмия можно резко умень-

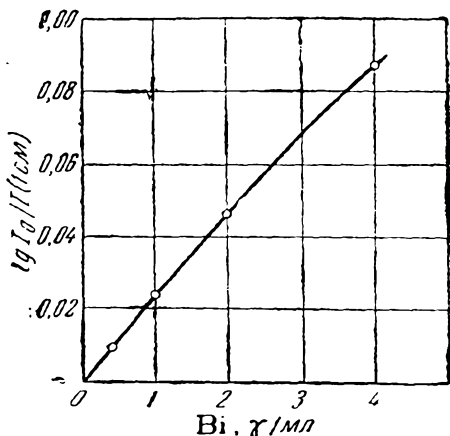


Рис. 24. Определение висмута иодидом (водный раствор).

Некоторое отклонение от прямой линии является следствием того, что применявшийся светофильтр (Wratten 47) пропускал сравнительно широкую полосу для волн. Прозрачность контрольного раствора (слепой опыт) в данных условиях была равна 95,6%.

<sup>13</sup> Haddock, Analyst 59, 163 (1934).

шить, добавляя большее количество иодида. Многие другие элементы, как мышьяк и редкие земли в больших концентрациях, уменьшают интенсивность окраски. Окрашенный продукт можно экстрагировать высшими спиртами и сложными эфирами. Для этой цели была предложена смесь амилового спирта и этилацетата.

Применяя экстрагирование, можно определять висмут в присутствии таких окрашенных ионов, как никель, кобальт, хром и уран. Раствор иодовисмутного комплекса в органическом растворителе подчиняется закону Бера.

По приведенному ниже ходу анализа определение висмута можно выполнить в присутствии значительных количеств щелочных и щелочноземельных металлов, магния, марганца, цинка, кобальта, никеля, хрома, алюминия и т. п. Свинец и таллий не мешают определению, если они присутствуют в таких количествах, что не образуют осадков. В присутствии сурьмы, меди, железа, серебра и т. п. вначале выделяют висмут, экстрагируя его дитизоном из аммиачно-цианидного раствора.

Некоторые результаты, полученные с применением метода извлечения<sup>13</sup>, приведены в табл. 18.

Таблица 18

**Определение висмута в виде иодовисмутного комплекса**  
(извлечение смесью амилового спирта и этилацетата)

Посторонние элементы . .	Ag*	Co	Cr	Cu*	Fe <sup>III</sup>	Hg*	Nd+Pr*	Ni	Sb*	Sn <sup>IV</sup> *	Zn
Количество, г .	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1
Добавлено Bi, γ	20	10	10	20	10	50	10	10	30	20	10
Найдено Bi, γ .	20	11	12,5	18	12,8	50	12	12	33	17,5	10

\* Висмут предварительно отделен дитизоном.

### Р е а к т и в ы

*Иодид калия*, 10%-ный водный раствор, предпочтительно свежеприготовленный.

*Сернистая кислота*, 5%-ный раствор SO<sub>2</sub> в воде. Насыщенный при 25° водный раствор SO<sub>2</sub> разбавляют равным объемом воды. Этот раствор должен быть свежеприготовленным.

*Фосфорноватистая кислота*, 30%-ная.

*Амиловый спирт* — этилацетат. Смесью в отношении 3 : 1 по объему.

### Ход анализа

Анализируемый раствор может иметь объем 10 или 20 мл и кислотность 1 или 2 н. по серной кислоте. Должно присутствовать не менее 5 γ висмута. Добавляют 0,1 мл сернистой кислоты, 1 мл фосфорноватистой кислоты и 3 мл иодида калия. Разбавляют до 25 мл и определяют прозрачность приблизительно при 460 мμ.

**Метод извлечения.** Если анализируемый раствор содержит окрашенные ионы, экстрагируют раствор после добавления иодида и пр. последовательно порциями в 2—3 мл смеси амилового спирта и этилацетата до получения бесцветного последнего экстракта. Соединенные экстракты доводят органическим растворителем до определенного объема (5 мл для 10—40 γ, 10—15 мл для 40—100 γ висмута). Раствор фильтруют через маленький комок ваты и помещают фильтрат в подходящий сосуд для сравнения или измерения прозрачности. При количестве висмута менее 20 γ можно пользоваться для сравнения плоскодонными пробирками диаметром около 10 мм; для больших количеств можно пользоваться колориметром Дюбоска. Стандартный раствор готовят, добавляя подходящее количество висмута к экстрагированному раствору и снова экстрагируя, как описано выше.

**Примечание.** Водный раствор висмута для извлечения смесью амилового спирта и этилацетата должен иметь объем меньше 40 мл. Вообще 2 экстракции достаточны для 5—20 γ висмута и 4 экстракции для 50—80 γ висмута. Для 100 γ производят 5 экстракций. Добавляя известное количество висмута к экстрагированному анализируемому раствору и снова экстрагируя, как указано выше, в значительной мере компенсируют всякую ошибку, которая вызывается ослаблением окраски органического растворителя, являющегося следствием растворения небольших количеств кобальта, никеля или хрома или же высокой концентрации нейтральных солей в испытуемом растворе.

### В. ТИОМОЧЕВИННЫЙ МЕТОД<sup>14</sup>

В кислом растворе тиомочевина образует с висмутом растворимый комплекс желтого цвета. Чувствительность реакции не очень высока. Серебро, ртуть, свинец, медь, кадмий и олово дают белые осадки, если присутствуют в значительных количествах, но не дают их при низких концентрациях (медь при этом обесцвечивается). Железо(III) должно быть восстановлено, например, нагреванием раствора с сульфатом гидразина. Сурьма дает с тиомочевинной желтую окраску, которую уничтожают фториды, не действующие на окраску висмута. Висмутовый комплекс подчиняется закону Бера в пределах 0,2—5 мг металла в 100 мл.

<sup>14</sup> *Mahr, Z. anal. Chem.* **94**, 161 (1933); **97**, 96 (1934); *Tompsett, Analyst* **63**, 250 (1938).

### Ход анализа<sup>15</sup>

Раствор висмута должен быть 0,7—1,3 н. по азотной кислоте и не должен содержать хлоридов. Железо необходимо предварительно восстановить до двухвалентного состояния. Добавляют 10—12 г тиомочевины на 50 мл раствора, осторожно нагревают до растворения, охлаждают до  $18 \pm 3^\circ$  и фильтруют через пористый стеклянный тигель № 4, чтобы удалить избыток тиомочевины и возможный осадок комплексов каких-либо металлов. Промывают насыщенным раствором тиомочевины и доводят до определенного объема тем же раствором. Для определения интенсивности окраски пользуются светофильтром, имеющим максимум прозрачности при 460 мμ. Раствор мутнеет при стоянии вследствие выделения серы, особенно в присутствии свинца и меди. Это можно предупредить, добавляя к раствору сульфат гидразина и сохраняя раствор на холоду.

### Г. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Из многих других методов, описанных для колориметрического определения висмута, отметим следующие:

1. Образование оранжевого двойного иодида с о-оксихинолином, который можно экстрагировать смесью ацетона и амилового спирта или циклогексаноном<sup>16</sup>.

2. Образование с роданидом калия в кислом растворе желтой окраски, подобной окраске, образуемой тиомочевинной<sup>17</sup>.

3. Осаждение висмута пирогаллолом или о-оксихинолином и последующее восстановление фосфорномолибденовой кислоты до молибденовой сини<sup>18</sup>.

4. Образование коллоидной суспензии сульфида висмута в разбавленном кислом растворе в присутствии желатины<sup>19</sup> или в щелочном растворе в присутствии гумми-арабика<sup>20</sup>.

5. Образование коллоидной суспензии висмута со станнитом<sup>21</sup>.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### А. МЕТАЛЛЫ

#### 1. Сурьма, ртуть, серебро, железо и т. п.

Малые количества висмута, порядка нескольких тысячных долей процента, можно определять в присутствии этих металлов, выделяя висмут экстрагированием дитизоном из щелочной циа-

<sup>15</sup> Mahr, Z. anal. Chem. 97, 96 (1934).

<sup>16</sup> Sazerac, Pouzergues, C. r. Soc. biol. 109, 79, 370 (1932).

<sup>17</sup> Heinrichs, Hertich, Glastechn. Ber. 1924, 112.

<sup>18</sup> Teitelbaum, Z. anal. Chem. 82, 366 (1930).

<sup>19</sup> Malengreau, Delrue, Arch. intern. méd. exper. 1, 35 (1924).

<sup>20</sup> Yamamoto, Bull. Inst. Phys. Chem. Research Tokyo 13, 1265 (1934).

<sup>21</sup> Malossi, Rend. accad. sci. Napoli 2, 83 (1932).

нидной среды и оканчивая определение иодидным методом (см. табл. 18). Предполагается отсутствие заметных количеств свинца и таллия. Таким образом, висмут можно определить как в присутствии металлов, образующих устойчивые в щелочном растворе цианидные комплексы (ртуть, серебро, золото и медь), так и в присутствии металлов, не реагирующих с дитизоном (мышьяк, сурьма, железо). Более точные указания об определении висмута в меди этим способом даны ниже.

#### Ход анализа

0,5—1 г образца металла (висмута меньше 0,01%) переводят в раствор соответствующей обработкой кислотой. Если предполагается возможность присутствия в растворе небольшого количества олова (II), добавляют немного соли железа (III) для окисления олова до четырехвалентного состояния. Если для растворения применяли азотную кислоту, кипятят для удаления окислов азота. К раствору, имеющему объем около 25 мл, добавляют 1—2 г цитрата аммония<sup>22</sup>, нейтрализуют аммиаком и добавляют 2 г цианида калия<sup>23</sup> и 5 мл 10%-ного аммиака. Экстрагируют в делительной воронке четырьмя порциями по 15 мл 0,1%-ного (вес/объем) раствора дитизона в хлороформе. Соединяют хлороформенные экстракты и промывают двумя порциями воды по 10 мл. Промытый хлороформенный раствор переносят в маленькую коническую колбу, выпаривают досуха и добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают на маленьком пламени и добавляют по каплям 30%-ную перекись водорода до полного разрушения органических веществ<sup>24</sup>. Разбавляют 15—20 мл воды, охлаждают и приливают разбавленный раствор иода в очень небольшом избытке для устранения возможно образовавшейся двуокиси серы. Затем определяют висмут иодидным методом (стр. 177).

## 2. Медь

Нет недостатка в методах определения незначительных количеств висмута в металлической меди, но по точности многие из них вызывают сомнения, особенно при содержании висмута ме-

<sup>22</sup> При большом количестве железа иногда необходимо добавить больше цитрата, но количество последнего не должно быть намного больше того, которое требуется для удержания металлов в растворе при подщелачивании смеси. Если присутствует много железа, полезно добавить хлорид гидроксиламина (этим предупреждают окисление дитизона феррицианидом).

<sup>23</sup> Если присутствует много меди, серебра и других металлов, образующих цианидные комплексы, количество цианида калия надо увеличить до 5 или 10 г, чтобы предупредить реакции этих металлов с дитизоном.

<sup>24</sup> Для разрушения органического вещества можно также пользоваться серной и хлорной кислотами (стр. 325).

нее 0,001%. В большинстве методов конечное определение висмута производят иодидным методом после выделения висмута соосаждением с двуокисью марганца или гидроокисью железа<sup>25</sup> или после извлечения дитизоном из цианидной среды. В одном из методов<sup>26</sup> медь осаждают в виде иодида меди (I)  $Cu_2I_2$ . Ниже приведен несколько измененный метод, описанный в литературе<sup>27</sup> для образцов, содержащих от 0,0002 до 0,005% висмута.

### Ход анализа

2 г стружек растворяют в 20 мл азотной кислоты (1 : 1) в конической колбе емкостью 250 мл (см. ниже примечание 1 об обработке нерастворимого остатка). Раствор выпаривают до вязкой консистенции, приливают 3 мл концентрированной серной кислоты и продолжают выпаривание до появления белых паров. Охлаждают, добавляют 30 мл воды и 20 мл 5%-ного раствора лимонной кислоты, а затем вводят аммиак в небольшом избытке так, чтобы удержать в растворе всю соль меди (обычно требуется 12—15 мл аммиака уд. веса 0,88). Охлаждают и приливают 50 мл свежего 20%-ного раствора цианида калия<sup>28</sup>. Раствор помещают в делительную воронку (250 мл), разбавляют до 200 мл водой и последовательно взбалтывают с порциями по 10 мл 0,1%-ного раствора дитизона в хлороформе до полного извлечения висмута. Обычно достаточно трех или четырех порций, если только не присутствует много свинца (красный экстракт). Наконец, взбалтывают водный раствор с 5 мл хлороформа и добавляют последний к соединенным хлороформенным экстрактам. Слитые вместе хлороформенные экстракты взбалтывают с 50 мл воды. Сливают промытый хлороформ в небольшую (150 мл) колбу и выпаривают досуха<sup>29</sup>. Добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до выделения густых паров последней, охлаждают и приливают 2—3 мл 20%-ной перекиси водорода. Продолжают нагревать раствор до его обесцвечивания, добавляя, если нужно, еще перекиси водорода. Охлаждают и приливают 15 мл воды. Если образовался осадок

<sup>25</sup> См., например: Smout, Smith, Analyst 58, 475 (1933); Bannister Doyle, *ibid.* 60, 33 (1935).

<sup>26</sup> Fitter, Analyst 63, 107 (1938).

<sup>27</sup> Analyst 60, 554 (1935).

<sup>28</sup> Рекомендуют после добавления цианида доводить pH раствора до 7—8 посредством буферирования аммонийной солью (например, нитратом аммония). Fischer, Angew. Chem. 50, 929 (1937).

<sup>29</sup> Рекомендуют дитизоновые экстракты взбалтывать с 10%-ной серной кислотой для перевода висмута в водную фазу. Последнюю затем выпаривают до небольшого объема и следы органических веществ разрушают добавляя перекись водорода и нагревая до выделения паров серной кислоты Fischer, *l. c.*



сульфата свинца, его отфильтровывают (см. примечание 2 об обработке осадка). Раствор переводят в мерную колбу (25 мл) и определяют в нем висмут каким-либо удобным способом, например фотометрически (стр. 177). Можно также колориметрировать в пробирке, добавив в раствор сернистую и фосфорноватистую кислоты и иодид калия (ср. стр. 177). В другой пробирке готовят раствор, имеющий такой же состав, как и анализируемый, и добавляют разбавленный стандартный раствор висмута до уравнивания окрасок в обеих пробирках.

**Примечания.** 1. Метаолованную кислоту или другие нерастворимые вещества, оставшиеся при растворении образца, сплавляют с пиросульфатом калия, сплав выщелачивают разбавленной серной кислотой и профильтрованный раствор добавляют к главному раствору.

2. Выпавший сульфат свинца следует отфильтровать, прокалить и растворить в 10 мл горячей концентрированной соляной кислоты. Образовавшийся раствор охлаждают и к нему добавляют 1 г винной кислоты и по 1 мл концентрированных азотной и серной кислот. Смесь выпаривают до удаления летучих кислот (до полного удаления выделяющихся красных паров). Приливают 15 мл воды, раствор фильтруют и фильтрат присоединяют к главному раствору.

### 3. Свинец

#### *Ход анализа*<sup>30</sup>

20 г образца растворяют в смеси из 25 мл азотной кислоты и 50 мл воды. Добавляя 30 мл соляной кислоты, осаждают хлорид свинца<sup>31</sup>, охлаждают, по крайней мере, до 20°, фильтруют и промывают осадок холодной разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Приливают 20 мл 20%-ного ацетата аммония и затем добавляют 5 мг железа в виде соли железа (III). Добавляют раствор едкого натра до образования небольшого осадка гидроокиси свинца, которую тотчас растворяют, добавляя по каплям соляную кислоту, и, наконец, добавляют избыток последней в 1 мл. Гидроокись железа немедленно отфильтровывают через асбест и трижды промывают водой. Осадок растворяют на фильтре в 50 мл теплой разбавленной (1 : 20) серной кислоты, содержащей 3 г винной кислоты (раствор должен медленно стекать через фильтр). Промывают дважды небольшим количеством воды. Раствор и промывные воды обрабатывают 5 мл фосфорноватистой кислоты (уд. вес 1,135) и разбавляют водой до 100 мл. Раствор вливают в сухую колбу, содержащую 1,5 г иодида калия, нагревают до 70°, охлаждают до 20° и определяют интенсивность окраски раствора.

**Примечания.** 1. При кислотности, указанной выше, сурьма в малых количествах (5 мг) не мешает колориметрическому определению. При более высокой кислотности сурьма дает желтую окраску.

<sup>30</sup> Robinson, Analyst 64, 402 (1939).

<sup>31</sup> Осаждение свинца в виде сульфата ведет к большим потерям висмута.

2. Точность метода иллюстрируется тем, что образцы свинца, содержавшие 0,0005; 0,0010 и 0,0015% висмута, дали соответственно величины 0,0005; 0,0011 и 0,0014%.

### Б. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

При содержании висмута в образце больше 5 или 10  $\gamma$ /г можно применять иодидный метод непосредственно после разрушения органического вещества. Преимущество этого метода в том, что он прост и быстро выполняем. Малые количества свинца, меди, железа и других металлов, какие обычно содержатся в большинстве образцов, не будут мешать. Но при низком содержании висмута следует применить дитизоновый метод, если окончательная аликвотная часть раствора содержит менее 10—20  $\gamma$  висмута.

Органическое вещество обычно разрушают, нагревая его с серной и азотной кислотами, часто вместе с хлорной кислотой<sup>32</sup>.

#### Ход анализа

1. Иодидный метод. *Животные ткани.* 10 г образца помещают в коническую колбу и добавляют 20 мл концентрированной азотной кислоты. Нагревают на водяной бане до получения прозрачного желтого или бурого раствора. Охлаждают и, если выделился жир, отфильтровывают его через стеклянную вату, собирая фильтрат в маленькую колбу Кьельдаля и промывая небольшим количеством азотной кислоты. К фильтрату добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до выделения паров последней. Затем приливают по каплям смесь азотной и хлорной кислот (1 : 2) и продолжают нагревание до исчезновения окраски. После этого добавляют по каплям 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода и кипятят для разрушения избытка последней. Охлаждают, приливают 5 мл воды и выпаривают до выделения паров серной кислоты. После охлаждения разбавляют водой, переводят в мерную колбу (25 мл) и доводят водой до метки. Определяют висмут в 10 мл аликвотной части раствора, согласно указаниям на стр. 177. При низком содержании висмута для измерения прозрачности пользуются кюветой длиной 2 или 5 см. Растворы для построения калибровочной кривой должны иметь ту же кислотность, что и анализируемый раствор. Для

<sup>32</sup> Wiegand, Lann, Kalich, Ind. Eng. Ch., Anal. Ed. 13, 912 (1941); Sproull, Gettler, ibid. 13, 462 (1941). Иногда органические образцы разлагают, нагревая их с азотной кислотой, выпаривая досуха и затем несколько часов нагревая в муфельной печи при 450—500°; если зола получается серой, ее увлажняют азотной кислотой и снова прокалывают до тех пор, пока она не станет белой. Если присутствует много фосфора, зола, вероятно, сплавится; в этом случае метод непригоден. Cholak, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 26 (1937); Hubabard, ibid. 11, 344 (1939).

большей точности при построении калибровочной кривой к материалу той же природы, что и образец, но не содержащему висмута, добавляют известное количество последнего и проводят через весь ход анализа.

*Моча.* К 50 мл образца добавляют 5 мл азотной кислоты и 3 мл серной и выпаривают до появления паров последней. Затем приливают смесь азотной и хлорной кислот, как описано выше, и продолжают анализ, придерживаясь данных выше указаний.

2. Д и т и з о н о в ы й м е т о д. Берут образец такой величины, чтобы аликвотная часть, применяющаяся для конечного определения (стр. 174), содержала не менее 5 γ висмута. Разрушают органическое вещество мокрым окислением (см. выше, а также сноску 32 на стр. 182). Посредством 4 н. раствора едкого натра доводят кислотность разбавленного раствора после разрушения до 0,2—0,3 н. К раствору, имеющему объем 80—100 мл, добавляют 1 мг меди и полчаса пропускают в него сероводород. Оставляют на ночь и отфильтровывают осадок через маленький плотный бумажный фильтр. Промывают 1 или 2 раза 5 мл 0,1 н. соляной кислоты, насыщенной сероводородом. Фильтр с осадком помещают в сосуд, где производилось осаждение, и осторожно нагревают с 10 мл азотной кислоты (1 : 3) для растворения сульфидов. Распавшуюся бумагу и серу отфильтровывают через пористый стеклянный тигель и промывают горячей разбавленной азотной кислотой. Фильтрат выпаривают до небольшого объема для удаления большей части азотной кислоты. Разбавляют водой и определяют висмут согласно указаниям на стр. 173, употребляя весь раствор или аликвотную часть его.

## ГЛАВА X

### ВОЛЬФРАМ

Имеющиеся в настоящее время реакции для колориметрического определения вольфрама не вполне соответствуют требованиям, которые предъявляются к реакциям, пригодным для определения следов веществ. Лучшим из описываемых ниже методов является, вероятно, роданидный; это довольно чувствительный и специфический метод, однако при пользовании им требуется, чтобы в растворе не было молибдена и больших количеств железа.

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Чтобы отделить вольфрам вместе с молибденом, хромом, ванадием, мышьяком и т. д. от железа и других металлов, образующих нерастворимые гидроокиси, сплавляют анализируемое вещество (окислы, силикаты и т. п.) с карбонатом натрия или едким натром и затем сплав выщелачивают водой. Тот же результат дает осаждение едким натром<sup>1</sup>. Молибден можно отделить от вольфрама осаждением сероводородом из раствора в разбавленной кислоте в присутствии тартратов, которые предотвращают соосаждение вольфрама. Для полного осаждения молибдена можно в качестве коллектора добавить немного меди.

Малые количества вольфрама можно выделить из раствора, добавляя небольшие количества солей железа(III) или алюминия<sup>2</sup> и осаждая аммиаком. Иногда отделяют вольфрам, извлекая эфиром роданидный комплекс вольфрама, находящегося в низшей степени валентности; для перевода вольфрама в водный раствор, эфирную вытяжку обрабатывают, как описано на стр. 404.

---

<sup>1</sup> Для отделения вольфрама от больших количеств солей железа(III) вливают тонкой струей почти нейтральный анализируемый раствор в кипящий 20%-ный едкий натр, кипятят 30 мин., разбавляют водой и фильтруют. Осадок растворяют в соляной кислоте и осаждают вторично таким же путем. Этим способом можно отделить даже 0,2 мг вольфрама от 10 г хлорида железа(III). S c o b i e, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 79 (1943).

<sup>2</sup> Для выделения вольфрама из очень разбавленных растворов, получаемых, например, при осаждении едким натром по методу Скоби (I. c.), добавляют к подкисленному раствору столько соли алюминия, сколько нужно, чтобы повысить концентрацию иона алюминия до 0,01%, доводят до кипения и осаждают гидроокись алюминия раствором бикарбоната натрия, добавляя его до желтой окраски метилоранжевого.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД

При добавлении роданида и хлорида олова(II) к кислому раствору вольфрамата получается слабая зеленоватая окраска. Если, однако, роданид и раствор хлорида олова (II) в соляной кислоте прибавить к раствору вольфрамата, содержащему едкий натр, при стоянии кислого раствора постепенно образуется желтая окраска<sup>3</sup>.

Первоначальная концентрация едкого натра в растворе не имеет большого значения; она может варьировать от 0,05 до 0,5 н. При ниже описываемых условиях хода анализа интенсивность окраски после двухчасового стояния все еще увеличивается; однако уже через час дальнейшее возрастание интенсивности так мало, что можно производить измерение (рис. 25). Окраска развивается более быстро, если раствор нагревают<sup>4</sup>. Окраска подчиняется закону Бера. При очень малых количествах вольфрама может быть выгодно извлекать роданидный комплекс этиловым эфиром (ср. молибден, стр. 330).

Молибден должен отсутствовать. Фосфаты в малых количествах (например,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в концентрации 0,25%) могут присутствовать; также не вредят малые количества железа (приблизительно до 0,3%). Тартраты не мешают. Так, при анализе по описываемому ниже методу в 25 мл раствора, содержащего 1 г сегнетовой соли и 100 γ вольфрама, было найдено 95 γ его. Однако если раствор содержит также железо, то результаты получают повышенными, так как тогда окраска вольфрамового комплекса развивается быстрее, чем в растворе, не содержащем тартрата.

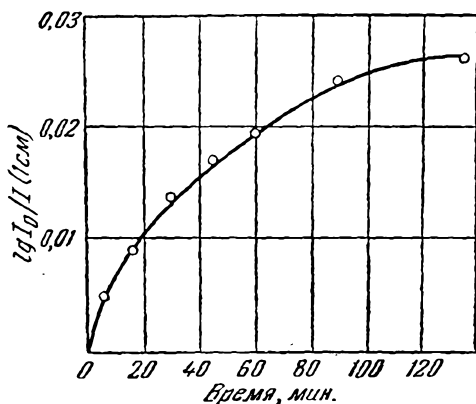


Рис. 25. Зависимость от времени окраски раствора вольфрамата, смешанного с роданидом калия и хлоридом олова (II) (4 γ/мл W).

<sup>3</sup> Feigl, Krumholz, Angew. Chem. 45, 674 (1932). ★Определение малых количеств вольфрама роданидным методом в рудах было впервые предложено Черниковым (Гиллебранд, Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 598, М. 1935).★

<sup>4</sup> Полуэктов, Зав. лаб. 10, 92 (1941).

Мышьяк мешает, постепенно образуя коричневую муть или черный осадок<sup>5</sup>; его можно удалить в виде летучего хлорида. Титан в количествах меньше 10 мг на 25 мл раствора не мешает; при количествах, превышающих 10 мг, образуется желтая окраска, которая в присутствии фосфатов становится более интенсивной. Соли никеля, кобальта, хрома и ванадия мешают своей окраской, если присутствуют не в очень малых количествах. Интенсивность окраски, образуемой трехокисью молибдена  $\text{MoO}_3$ , приблизительно в 25 раз слабее, чем интенсивность окраски, образуемой равным по весу количеством трехокиси вольфрама  $\text{WO}_3$ .

### Специальные растворы

*Роданид калия*, 5%-ный раствор.

*Хлорид олова(II)*, 10%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в концентрированной соляной кислоте.

*Стандартный раствор вольфрама*, 0,0100%-ный по вольфраму. 0,0897 г  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде и разбавляют до 500 мл. Раствор можно также приготовить растворением чистой  $\text{WO}_3$  в небольшом избытке разбавленного раствора едкого натра.

### Общий ход анализа

5 мл приблизительно нейтрального анализируемого раствора, содержащего до 0,15 мг вольфрама, помещают в мерную колбу (25 мл) и прибавляют последовательно, перемешивая после каждого добавления, 1 мл 1 н. едкого натра, 5 мл роданида калия и 10 мл хлорида олова(II). Разбавляют до метки и перемешивают. После часового стояния измеряют прозрачность раствора с синим светофильтром (максимум прозрачности при 420 мμ). Прозрачность стандартного раствора определяют через такой же промежуток времени.

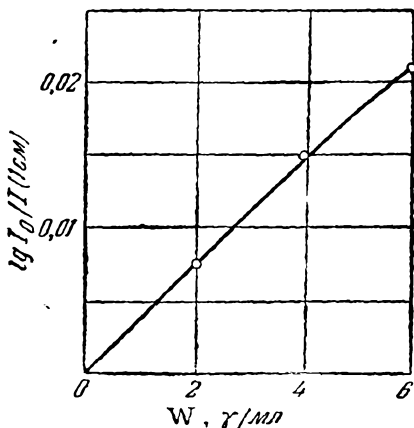


Рис. 26. Определение вольфрама посредством роданида калия и хлорида олова(II) (синий светофильтр).

При определении очень малых количеств вольфрама раствор извлекают небольшими порциями эфира, предварительно взболтанного со смесью

<sup>5</sup> Grimaldi, North, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 652 (1943).

роданида калия и хлорида олова (II), и соединенные вытяжки сравнивают в узких пробирках с приготовленными аналогичным образом стандартами (ср. стр. 332).

### ★ 1. Определение вольфрама в силикатных породах <sup>5a</sup>

Роданидный метод определения вольфрама в силикатных породах видоизменен для целей геохимических исследований изверженных силикатных пород (основных, средних и промежуточных или нейтральных силикатов) <sup>5a</sup>. Внесенное видоизменение дает возможность определять в 1 г анализируемой породы 0,5 γ вольфрама.

Метод состоит из четырех главных операций: 1) разлагают образец плавиковой, серной и азотной кислотами; 2) дважды осаждают железо, титан и другие металлы избытком едкого натра; 3) в подкисленном фильтрате по отделении гидроокисей и после добавления к нему тартрата осаждают молибден в виде сульфида (коллектор — сульфид сурьмы) и 4) отделяют сульфидный осадок и в фильтрате определяют вольфрам посредством роданида калия, соляной кислоты и хлорида олова (II) с последующим экстрагированием эфиром желтого роданидного комплекса вольфрама в его низшей валентности.

#### Специальные растворы

*Едкий натр*, 10 г в 100 мл воды.

*Винная кислота*, 50 г в 100 мл раствора.

*Хлорид сурьмы (V)*, 0,5% сурьмы в 4 н. соляной кислоте.

Этот раствор можно приготовить, добавляя насыщенный раствор бромата калия к горячему раствору хлорида сурьмы (III) в 4 н. соляной кислоте (содержание сурьмы 0,5%) до появления желтой окраски брома.

*Роданид калия*, 10 г в 100 мл воды.

*Хлорид олова (II)*, 5 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор годен не более одного месяца.

*Этиловый эфир*. Необходим хорошего качества реактивный препарат, который не нуждается в очистке перед употреблением.

*Раствор соли для стандартов*. В 250 мл воды растворяют 50 г едкого натра и 10,0 г винной кислоты; к холодному раствору добавляют 225 мл 6 н. серной кислоты и 10 мл хлорида сурьмы (V).

*Стандартный раствор вольфрама*, 0,01%-ный. Растворяют чистый двухводный вольфрамат натрия ( $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{W} = 1,79$ ).

<sup>5a</sup> ★ Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 163 (1946). ★

### Ход анализа

1,0 г силикатной горной породы или 0,8 г средней изверженной силикатной породы помещают в платиновую чашку и прибавляют 5 мл 6 н. серной, 2 мл концентрированной азотной и 5 мл 48%-ной плавиковой кислоты. Выпаривают досуха и остаток нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение паров серной кислоты. Прибавляют 1 мл 6 н. серной кислоты и несколько миллилитров воды и нагревают, перемешивая, чтобы перевести соли, насколько это возможно, в раствор. После этого выпаривают досуха и удаляют избыток серной кислоты приблизительно при 350°. Прибавляют 1 мл 6 н. серной кислоты и 10 мл воды и 15 или 30 мин. осторожно нагревают ниже точки кипения, время от времени перемешивая. На нерастворившийся остаток не обращают внимания.

**Осаждение едким натром.** Полученную смесь приливают по каплям, помешивая, к 15 мл горячего раствора едкого натра в стакане емкостью 50 мл. Жидкость выливают обратно в платиновую чашку и около 15 мин. осторожно нагревают ниже точки кипения. Смесь фильтруют через стеклянный пористый тигель и собирают фильтрат в пробирку, подвешенную внутри приемной колбы для отсасывания. Осадок промывают 2—3 мл воды. Фильтрат переливают в стакан емкостью 50 мл и несколько упаривают на водяной бане.

Посредством стеклянной палочки переносят большую часть осадка из тигля в стакан, в котором производилось осаждение. Платиновую чашку смывают 5 мл соляной кислоты (1 : 1) и раствор вливают в тигель. Не применяя отсасывания, дают оставшемуся в тигле осадку раствориться и раствор выливают в стакан, в котором находится большая часть осадка. Затем опять применяют отсасывание и промывают тигель несколькими миллилитрами воды, которую затем присоединяют к раствору осадка, и выпаривают все до объема в несколько капель. Разбавляют 5 мл воды и раствор по каплям приливают к 10 мл горячего раствора едкого натра. Смесь 10—15 мин. подогревают почти до кипения и затем фильтруют через стеклянный пористый тигель. Промывают в два приема 5 мл воды. Соединив фильтрат и промывные воды с полученными после первого осаждения, выпаривают весь раствор до 15 мл.

**Осаждение сероводородом.** Выпаренный раствор охлаждают до комнатной температуры и при помешивании добавляют по каплям 6 н. соляную кислоту до образования небольшого не исчезающего осадка гидроокиси алюминия. Затем прибавляют 1,0 мл винной кислоты, 0,5 мл 6 н. серной кислоты и 0,2 мл хлорида сурьмы (V). Если необходимо, дают раствору постоять до прояснения. Прикрыв стакан, пропускают через раствор в течение



10 мин. быстрый ток сероводорода, после чего, не прерывая тока последнего, кипятят несколько минут. Сняв стакан с плитки, пропускают газ еще минут 5—10, временами перемешивая, что способствует коагуляции осадка. Дают осадку постоять 2 часа или, еще лучше, в течение ночи.

Осадок сульфидов отфильтровывают через маленький (50 мм) бумажный плотный фильтр и промывают его несколькими миллилитрами сероводородной воды, к которой прибавлена капля 6 н. серной кислоты. Фильтрат и промывные воды упаривают до 15 мл. Охладив раствор до комнатной температуры, прибавляют 5 капель бромной воды (желтая окраска должна сохраняться 1—2 мин.) и 0,2 мл раствора хлорида сурьмы (V), снова осаждают, как выше указано, сероводородом и, дав осадку постоять в течение ночи, отфильтровывают через небольшой бумажный фильтр, предварительно промытый небольшим количеством 0,5 н. серной кислоты. Осадок промывают 2—3 мл холодной воды, к которой прибавлена капля 6 н. серной кислоты.

**О п р е д е л е н и е в о л ь ф р а м а .** Соединенные фильтраты и промывные воды от второго сульфидного осадка выпаривают до 15 мл в стакане емкостью 50 мл. В это же время выпаривают порции в 25 мл раствора соли для стандартов, к которым прибавляют соответственно 1; 2 и 3 γ вольфрама. Если содержание ванадия равно или больше 0,02% (определение ванадия производят в отдельной пробе по стр. 163), то к образцу и к каждому из стандартов прибавляют количество метаванадата аммония, эквивалентное найденному количеству ванадия.

Охлаждают растворы до 20°, переносят в делительную воронку и экстрагируют 5 мл эфира. Отделив водный слой, промывают эфирный слой в каждой воронке 2—3 мл воды, присоединяя затем последнюю к экстрагированному водному раствору. Если эфирный экстракт исследуемого раствора заметно окрашен (в маленькой пробирке его сравнивают с эфирной вытяжкой одного из стандартных растворов), то водный раствор экстрагирует еще раз 2—3 мл эфира. Эфирные экстракты выливают.

К экстрагированным растворам образца и стандартов прибавляют 1,0 мл роданида калия и 10 мл хлорида олова (II). Если нужно, объемы растворов в стаканчиках доводят до одинакового уровня, добавляя воду до объема 25—30 мл (при объеме, меньшем 25 мл, соль почти наверняка выкристаллизуется). Перемешав, дают растворам постоять 1 час при 25—30°.

Растворы охлаждают до 20° (или до более низкой температуры) и переливают в делительные воронки. Каждый из растворов 15 сек. взбалтывают с 5 мл эфира. Слив водные слои, эфирные слои переливают в пробирки для сравнения окраски. Сравнение со стандартами производят, наблюдая растворы сверху на белом фоне при хорошем освещении. ★

## 2. Определение вольфрама в биологических материалах <sup>6</sup>

Анализируемое вещество (2 мл крови, 10 мл мочи или 2 г органов) помещают в колбу Кьельдаля и прибавляют 4 мл концентрированной серной, 5 мл азотной и 5 мл 70%-ной хлорной кислот. Постепенно нагревают и если смесь обугливается, добавляют еще азотной и хлорной кислот (равные объемы каждой) до посветления раствора. Нагревают до прекращения выделения белых паров, охлаждают и разбавляют водой. Раствор подщелачивают 40%-ным едким натром до явно щелочной реакции. Сильно кипятят несколько минут, охлаждают и разбавляют до подходящего объема. Раствор отфильтровывают и берут для анализа 5 мл (не больше 0,15 мг W). Определение производят в соответствии с описанным выше общим ходом анализа, но не добавляя едкий натр.

Можно также определить вольфрам, беря в качестве восстановителя хлорид титана (III) вместо хлорида олова (II). К 5 мл раствора (меньше 0,1 мг W) добавляют 1 мл 15%-ного роданида калия, 4 мл концентрированной соляной кислоты и 1 мл хлорида титана (III) <sup>7</sup>.

Прозрачность раствора определяют через 10 мин., применяя светофильтр с максимумом прозрачности при 420 мμ.

### Б. ГИДРОХИНОНОВЫЙ МЕТОД <sup>8</sup>

В сильно сернокислой среде гидрохинон <sup>9</sup> реагирует с солями вольфрама (VI), окрашивая раствор в красный цвет. Небольшие количества воды заметно уменьшают интенсивность окраски. Чем выше в растворе концентрация гидрохинона, тем больше воды может присутствовать, не влияя на окраску. Так, с 2 г гидрохинона в 100 мл раствора в концентрированной серной кислоте (уд. вес 1,84), интенсивность окраски понижается при добавлении 2 мл воды. При 4 г гидрохинона не замечалось падения интенсивности окраски при добавлении воды до 6 мл, и, наконец, при 10 г гидрохинона в 100 мл раствора даже 10 мл воды в смеси не влияло на интенсивность окраски. Закон Бера сохраняет силу. Хлориды изменяют окраску (рис. 27). Нитраты должны отсутствовать. Продукт реакции имеет максимум поглощения света

<sup>6</sup> Aull, Kinard, J. Biol. Chem. 135, 119 (1940).

<sup>7</sup> 1 мл 10%-ного хлорида титана (III) кипятят до удаления следов сероводорода с 2 мл соляной кислоты, а затем разбавляют соляной кислотой до 80 мл.

<sup>8</sup> Heune, Z. angew. Chem. 44, 237 (1931); Bogatzki, Z. anal. Chem. 114, 170 (1938).

<sup>9</sup> В сернокислой среде с вольфраматами реагирует целый ряд веществ фенольного характера, в том числе и фенол, ср.: Defacqz, C. r. 123, 308 (1896).

при 465 мμ, но рекомендуется пользоваться светом с длиной волны 570—580 мμ, чтобы исключить ошибку, вызываемую наличием следов органических веществ, нитратов и т. п., окрашивающих раствор в желтый цвет.

Титан вызывает окраску, очень сходную с окраской, образуемой вольфрамом, и нет способа его маскировки. Соли железа (III) [но не железа (II)] мешают реакции вольфрама. В зависимости от условий молибден (VI) вызывает красную, коричневую или синюю окраску раствора. Мешающее действие молибдена и железа (III) можно предотвратить, восстанавливая их хлоридом олова (II). Чтобы при этом воспрепятствовать восстановлению вольфрама, можно добавить фосфорной кислоты<sup>8</sup>, которая при небольших концентрациях не мешает, но в больших количествах ослабляет окраску, образуемую вольфрамом. Соли алюминия, марганца, тантала и меди не мешают. Соли ванадия (III), никеля и хрома (III) не дают окраски с реактивом, однако их собственная окраска может несколько мешать определению, если только ее не компенсировать, вводя аликвотную часть анализируемого раствора в контрольную кювету фотометра.

В качестве примера применения гидрохинонового метода приведем ход анализа при определении вольфрама в стали.

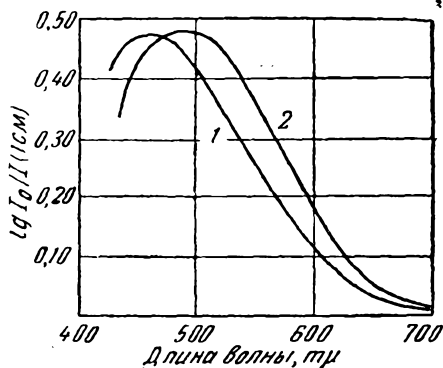


Рис. 27. Кривые поглощения света<sup>8</sup>:

1 — 1 мг W и 2,5 г гидрохинона в 100 мл  $H_2SO_4$ ,  
2 — 1 мг W, 2,5 г гидрохинона и 0,32 г HCl  
в 100 мл  $H_2SO_4$ .

### Специальные растворы

**Смесь серной и фосфорной кислот.** 200 г фосфорной кислоты (уд. вес 1,7) и 60 мл серной кислоты (уд. вес 1,84) разбавляют водой до 500 мл.

**Хлорид олова (II).** 200 г  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  растворяют в воде, содержащей 100 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), и разбавляют водой до 500 мл.

**Гидрохинон.** 10 г гидрохинона растворяют в 80 мл серной кислоты (уд. вес 1,84) и разбавляют ею же до 100 мл. Если остаются нерастворимые вещества, их отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр. Раствор годен 2 дня.

### Ход анализа

Навеску стали в 0,5 г растворяют в 25 мл смеси серной и фосфорной кислот, добавляют азотной кислоты для окисления железа и выпаривают до появления паров серной кислоты. Дают раствору немного остыть, добавляют 50 мл воды и охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 5 мл хлорида олова (II) и разбавляют в мерной колбе до 100 мл. Переводят 2,00 мл перемешанного раствора в сухую коническую колбу (50 мл) и добавляют 20 мл гидрохинона. Охлаждают и через 3 мин. определяют экстинкцию раствора в кювете длиной 2 см (при количествах вольфрама меньше 0,5%) со светофильтром, имеющим максимум прозрачности при 570 мμ. Если присутствует хром, то на каждый 1% его содержания из полученного результата отнимают 0,01% вольфрама.

Чтобы избежать ошибки от присутствия в пробе титана, добавляют 10 мл раствора гидрохинона к 10 мл анализируемого раствора. В этих условиях титан образует красно-оранжевую окраску; вольфрам не дает окраски.

### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Целый ряд методов для определения вольфрама основан на восстановлении его до окрашенных низших окислов под действием сильных восстановителей. Хлорид титана (III)<sup>10</sup> и хлорид олова (II) восстанавливают вольфраматы до нерастворимых низших окислов синего цвета, образующих коллоидную суспензию. Свинец в фосфорнокислом растворе дает красную окраску<sup>11</sup>. Эти реакции не особенно чувствительны.

Фосфорная кислота и ванадаты образуют желтую окраску с вольфраматами вследствие образования фосфорновольфрамованадиевой кислоты (стр. 161). Эта реакция мало чувствительна и при ней даже малые количества железа препятствуют образованию окраски.

Родамин С реагирует с солями вольфрама (VI) в разбавленной соляной кислоте, изменяя окраску из желто-красной в фиолетовую<sup>12</sup>. На основе этой реакции разработан метод приближенного количественного определения вольфрама (с точностью  $\pm 20$ —30%). Молибден может присутствовать в относительно больших количествах<sup>13</sup>.

<sup>10</sup> Travers, С. г. 165, 408 (1917); 166, 416 (1918).

<sup>11</sup> Петровский, ЖХП 7, 905 (1930).

<sup>12</sup> Eegriwe, Z. anal. Chem. 70, 400 (1927).

<sup>13</sup> Heune, Z. angew. Chem. 44, 237 (1931).

## ГЛАВА XI

### ГАЛЛИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Гидроокись галлия заметно растворима в аммиаке и поэтому следует избегать избытка последнего при осаждении им галлия. Хорошим коллектором для гидроокиси галлия является гидроокись алюминия. При осаждении аммиаком в присутствии хлорида аммония галлий можно отделить от щелочных земель, магния, марганца, никеля и, менее совершенно, от кобальта.

Сульфид галлия можно осадить из очень слабокислого раствора (ацетатный буфер) в присутствии цинка или мышьяка. Применение последнего в качестве коллектора имеет ту выгоду, что в дальнейшем мышьяк можно удалить в виде летучего треххлористого соединения.

Едкий натр, примененный в избытке (0,5 н.), позволяет отделить галлий от индия<sup>1</sup>, который осаждается в виде гидроокиси. Некоторое количество индия остается в растворе, а некоторое количество галлия увлекается в осадок, но от большого количества индия отделение можно произвести вполне удовлетворительно (ср. стр. 196). Отделение железа (III) едким натром идет хуже, так как много галлия осаждается с гидроокисью железа; кроме того, осаждение железа бывает далеко не полным, если только в качестве коллектора не применен гидрат двуокиси марганца. Можно ожидать, что в присутствии алюминия соосаждение галлия будет уменьшаться и вместо последнего гидроокисью железа будет адсорбироваться алюминий. Для отделения железа от галлия применяют  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол, который осаждает железо в уксуснокислом растворе<sup>2</sup>; эта реакция может иметь значение при определении следов галлия.

Осаждение цинка в виде ртутнороданидной соли<sup>3</sup> было использовано для отделения этого металла от относительно большого количества галлия<sup>4</sup> и может найти применение также и для отделения цинка от незначительных количеств галлия.

Хлорид галлия легко экстрагируется эфиром из разбавленной (1:1) соляной кислоты, даже при очень низких его концентрациях<sup>4а</sup>. Коэффициент распределения  $\text{GaCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} / [\text{GaCl}_3]_{\text{H}_2\text{O}}$  в 6 н.

<sup>1</sup> Dennis, Bridgman, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1552 (1918).

<sup>2</sup> Papish, Hoag, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2118 (1928).

<sup>3</sup> Lundell, Bee, J. Am. Inst. Metals **8**, 146 (1914).

<sup>4</sup> Dennis, Bridgman, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1534 (1918).

<sup>4а</sup> См. стр. 43

соляной кислоте равен приблизительно 17. Применяя извлечение эфиром, отделяют галлий от алюминия и многих других металлов. Среди других металлов, хлориды которых экстрагируются, находятся железо(III), золото, таллий(III), германий, молибден, мышьяк, сурьма и олово (ср. табл. 25, стр. 233). Цинк и медь слабо экстрагируются. На практике недостатком метода является одновременное извлечение хлорида железа (III). Восстановление железа до двухвалентного состояния может устранить это затруднение.

Извлечение *o*-оксихинолата галлия хлороформом представляет некоторые интересные возможности для отделения галлия, но этот метод еще недостаточно исследован, так что о нем трудно сделать определенные заключения (стр. 198).

Летучесть хлорида галлия (темп. кип.  $215^{\circ}$ ) можно иногда использовать для отделения галлия, например, от цинка и индия<sup>1</sup>. Галлий образует с ферроцианидом в разбавленной соляной кислоте очень трудно растворимый осадок; в качестве коллектора можно, вероятно, применять цинк. Многие металлы, в том числе свинец, медь, олово, сурьму и платину, можно осадить металлическим кадмием, причем галлий остается в растворе (стр. 197). Осаждение алюминия фторидом натрия применяется для отделения большей части алюминия от галлия (стр. 196). Купферон осаждает галлий в кислом растворе.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ХИНАЛИЗАРИНОВЫЙ МЕТОД<sup>5</sup>

Хинализарин (стр. 124) образует с гидроокисью галлия лак с окраской от розового до аметистового цвета. Реакция очень чувствительна (можно открыть  $0,02 \text{ мг/л Ga}$ ), но крайне неспецифична, так что перед ее применением требуется отделение большинства других металлов. Наилучшие результаты получаются при  $\text{pH} = 5$  в растворе, содержащем ацетат аммония (1 н.) и хлорид аммония (0,5 н.).

При  $\text{pH} = 5$  реакцию хинализарина с алюминием, бериллием; титаном, цирконием, торием, редкими землями, оловом (IV), таллием (III) и т. п. можно замаскировать, добавляя фторид, который, будучи прибавлен в некотором избытке, вероятно, не влияет на реакцию с галлием. Фториды не препятствуют реакции хинализарина с железом (III), оловом (II), сурьмой (III), медью, свинцом, индием, германием, ванадием (IV и V) и молибденом (VI). Магний, марганец, железо (II), ртуть (II), таллий (I), кадмий, вольфрам, уран (VI) и мышьяк (V) не дают окраски с хинализарином при  $\text{pH} = 5$ ; такие металлы, как никель, кобальт

<sup>5</sup> Willard, Fogg, J. Am. Chem. Soc. 59, 40 (1937).

и т. п., мешают только своей собственной окраской. Цинк не реагирует, если присутствует в количествах не более 0,5 г/л. Серебро, ртуть (I), висмут, ниобий и пр. осаждаются в виде хлоридов или вследствие гидролиза, а количества их, остающиеся в растворе, не мешают реакции с галлием. Цитраты, оксалаты и тартраты препятствуют реакции галлия, так же как и реакциям железа (III) и алюминия. Фосфаты понижают чувствительность реакции галлия.

Из-за различного характера требующихся отделений ход анализа, описанный ниже<sup>5</sup>, разбит на разделы. Алюминий осаждают в виде фторалюмината натрия и галлий определяют затем в фильтрате.

Железо и индий осаждаются избытком едкого натра в виде гидроокисей вместе с двуокисью марганца в качестве коллектора. Недостаток метода заключается в трудности разделения железа и галлия. Присутствие более 1 мг железа ведет к серьезной потере галлия из-за соосаждения последнего с гидроокисью железа (табл. 19)<sup>6</sup>. Ход анализа становится более сложным, если галлий необходимо отделить как от железа, так и от алюминия. В таком случае вначале отделяют железо едким натром, фильтрат подкисляют, гидроокиси алюминия и галлия осаждают аммиаком, осадок растворяют в кислоте и затем алюминий отделяют фторидом натрия.

Определение галлия хинализарином \*

Таблица 19

Посторонние элементы . . .	Al				Cu	Fe				Fe + Al	Fe + Zn	Ge	In	Pb	Sn	Zn
Количество, мг . . .	10	10	10	20	100	0,5	1,0	2,0		1,0 + 15	1,0 + 20	30	100	100	100	25
Взято Ga, γ . . . .	0,0	5,0	10	10	10	10	20	10		10	5	10	10	10	50	5
Найдено Ga, γ . . .	0,0	4,7	11	7,5	10	9	20	5		8	4	8	11	12	53	6

\* Эти данные показывают пригодность метода при количествах галлия от 5 до 50γ; большие количества галлия дают меньший процент ошибки.

В данном случае необходимо применять такой ход анализа потому, что большие количества солей щелочных металлов мешают отделению алюминия.

### Специальные растворы

*Хинализарин*, 0,01 %-ный спиртовой раствор. Раствор через неделю негоден к употреблению. Наилучшие результаты дает раствор 1—4-дневной давности.

*Фторид натрия*, насыщенный водный раствор.

*Стандартный раствор галлия*, содержание Ga 0,010 мг/мл.

### Ход анализа

В присутствии алюминия. Допустимо присутствие не более нескольких миллиграммов калия или 100 мг натрия.

К раствору приливают разбавленный аммиак до появления муты, которую устраняют 6 н. соляной кислотой, и приливают 4 мл избытка последней. Добавляют 7,7 г ацетата аммония и 2,7 г хлорида аммония, перемешивают до растворения и разбавляют до 70—80 мл. Нагревают до 70—80° и приливают при помешивании столько раствора фторида натрия, сколько необходимо для осаждения алюминия в виде  $\text{Na}_2\text{AlF}_6$  и получения избытка в 0,5 г/л. Осадок должен быть мелкокристаллическим. Оставляют смесь на 1 час, помешивают время от времени, добавляют немного бумажной массы, отфильтровывают осадок и промывают небольшими порциями воды, содержащей несколько капель раствора фторида натрия. Фильтрат разбавляют почти до 100 мл, доводят рН до 5,0 (хингидронный электрод) и разбавляют раствор до 100 мл. Если окраски сравнивают в несслеровских цилиндрах емкостью 50 мл, то отбирают аликвотную часть, содержащую от 1 до 10 γ галлия. Готовят серию стандартов, содержащих такие же количества ацетата и хлорида аммония и фторида натрия, как и анализируемый раствор (рН всех растворов должен быть одинаков), приливают в каждый цилиндр по 1 мл раствора хинализарина и перемешивают. Окраски сравнивают через 1—2 мин.

Если концентрация алюминия меньше 15 мг/л, галлий определяют без предварительного осаждения фторалюмината натрия.

В присутствии железа и индия. Может присутствовать не более 1 мг железа (III) и до 100 мг индия.

Раствор объемом не более 25 мл нагревают до кипения и приливают такое количество 4 н. едкого натра, чтобы довести его конечную концентрацию до 0,5—1 н. Кипятят до коагуляции осадка, добавляют бумажную массу, фильтруют и промывают осадок горячим 1%-ным хлоридом натрия, слабо подщелоченным едким натром (фильтр и бумажную массу перед употреблением промывают горячим 1,5 н. едким натром). Фильтрат нагревают почти до кипения и добавляют 0,5 мл 1%-ного перманганата калия, а затем такой же объем спирта для восстановления перманганата. Продолжают нагревание до исчезновения зеленой окраски и до образования осадка двуокиси марганца. Осадок отфильтровывают и промывают, как прежде.

Фильтрат нейтрализуют по лакмусу соляной кислотой и добавляют столько хлорида аммония, ацетата аммония и фторида натрия, сколько необходимо, чтобы раствор имел  $\text{pH} = 5$  и концентрацию солей, указанную в предыдущем разделе. Хлорид аммония и ацетат аммония удобно добавлять в виде заранее при-



готовленного раствора, имеющего  $pH=5$  и содержащего эти соли соответственно в концентрациях 1,5 и 3 н. Затем определяют галлий, как указано прежде. При наличии индия нет необходимости отфильтровывать осадок перед добавлением перманганата. Если концентрация индия в растворе меньше 8 мг/л, отделение его не является необходимым (в присутствии 0,5 мг/л фторида натрия открываемый минимум для индия реакцией с хинализаринном равен 10 мг/л).

В присутствии цинка и алюминия или железа. В этом случае можно следовать ходу анализа, который дан выше<sup>6</sup>. Цинк не дает окраски с хинализаринном, если присутствует в концентрации меньше 600 мг/л при содержании фторида натрия 0,5 г/л.

В присутствии железа и алюминия. Железо отделяют, как описано выше, и фильтрат подкисляют соляной кислотой. Алюминий и галлий осаждают аммиаком, избегая большого избытка последнего, так как иначе может раствориться некоторое количество галлия. Осадок собирают в тигле Гуча, имеющем слой очищенного антрацена или фенантрена<sup>7</sup> (фильтровальную бумагу нельзя применять, так как она содержит следы железа, извлекаемые соляной кислотой). Антраценовый слой с осадком помещают в стакан, где производилось осаждение, и кипятят с 6 н. соляной кислотой до растворения осадка. Фильтруют через небольшой бумажный фильтр, предварительно тщательно промытый горячей 6 н. соляной кислотой для удаления растворимых веществ. В фильтрате осаждают алюминий и далее продолжают, как уже описано.

В присутствии свинца, меди, олова, сурьмы, германия и платины. Вначале удаляют германий кипячением раствора, сильно подкисленного соляной кислотой. Уменьшают кислотность оставшегося раствора так, чтобы гидролизующиеся металлы оставались еще в растворе, и добавляют избыток чистого металлического кадмия, измельченного до 40—60 меш. Перемешивают до полного осаждения и отфильтровывают избыток кадмия и выпавшие металлы. К фильтрату приливают 2 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления паров последней (удаление соляной кислоты). Остаток обрабатывают 75—100 мл воды и удаляют кадмий из раствора электро-

<sup>6</sup> При отделении железа добавляют едкий натр в количестве, достаточном для растворения гидроокиси цинка.

<sup>7</sup> Очищают, растворяя в горячем ацетоне и вливая при помешивании в равный объем концентрированной соляной кислоты. Промывают горячей разбавленной соляной кислотой, затем горячей водой и перекристаллизуют из ацетона и толуола. Солянокислый экстракт очищенного продукта не должен давать окраски с хинализаринном в условиях, в которых определяется галлий.

лизом. Следы кадмия и других металлов осаждают сероводородом, фильтруют и обрабатывают фильтрат, как описано выше.

По мнению авторов, для отделения галлия от ванадия и молибдена удовлетворительных методов нет.

#### В. о-ОКСИХИНОЛИНОВЫЙ МЕТОД (ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ)<sup>8</sup>

о-Оксихинолат галлия можно извлечь хлороформом из водного раствора, имеющего рН 2,6—3,0. Хлороформенная фаза в ультрафиолетовом свете имеет сильную желтоватую флуоресценцию. Оксихинолат алюминия не извлекается при этом рН. Индий при рН=3 слабо реагирует и частично извлекается, обуславливая флуоресценцию хлороформа; при рН=2,6 (бифталтный буфер) 1 мг индия в 5 мл водного раствора сообщает 1 мл хлороформа неясную флуоресценцию.

Реакция галлия с о-оксихинолином не была исследована применительно к количественному анализу, но предварительные опыты показали, что галлий можно определить этим способом в присутствии алюминия и железа (II) (табл. 20). Медь (II), ванадий (V) и молибден (VI) мешают; они реагируют с о-оксихинолином и извлекаются при рН 2,6—3,0; на это расходуется

Таблица 20

#### Определение галлия о-оксихинолином

Посторонние элементы . . .	Al					FeIII*
	30	30	30	30	50	10
Количество, мг . .						
Взято Ga, γ . . .	0,0	0,1	0,5	1,0	0,5	1,0
Найдено Ga, γ . .	0,0	0,1	0,55	1,0	0,4	0,9

\* Восстановлено до FeII.

реактив и флуоресценция галлия ослабляется, хотя хлороформенный раствор о-оксихинолатов меди, ванадия и молибдена не флуоресцирует. Большое количество лития и бериллия дает слабую флуоресценцию (100 мг Li эквивалентны 0,1 γ Ga, 10 мг Be эквивалентны 0,1—0,2 γ Ga). Скандий дает очень слабую флуоресценцию. Цинк уменьшает флуоресценцию, вызываемую галлием. Так, 1,0 γ галлия в присутствии 20 мг цинка показывает приблизительно такую же флуоресценцию, как 0,5 γ галлия в отсутствие цинка. Фториды мешают, уменьшая флуоресценцию галлия, если только одновременно не присутствует алюминий в количестве, достаточном для образования фторалюмината. Цитраты также маскируют реакцию. Фосфаты в небольших количествах (менее

<sup>8</sup> S a n d e l l, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 844 (1941).

2 мг Р в 5 мл) лишь слабо влияют на интенсивность флуоресценции.

### Специальные реактивы

*Раствор о-оксихинолина*, 0,1%-ный. 0,010 г чистого реактива нагревают с 1 мл 4 н. уксусной кислоты до растворения и разбавляют водой до 100 мл.

*Хлороформ*, аналитический реактив, для которого в условиях определения допустима лишь едва заметная флуоресценция.

### Ход анализа

В отсутствие железа берут 5 или 10 мл анализируемого раствора и доводят pH до 3, если присутствует меньше 0,05 мг индия, или до 2,6, если присутствует 0,05—1 мг индия. Добавляют 0,25 мл раствора о-оксихинолина и сильно взбалтывают с 1,0 или 2,0 мл хлороформа в плоскодонной пробирке (18 × 150 мм) с притертой пробкой. Подобным же образом обрабатывают серию стандартов, имеющих такой же pH и такие же объемы, как и анализируемый раствор, и, по возможности, такой же состав в отношении нейтральных солей и т. п. Для сравнения флуоресценции хлороформных слоев пользуются ртутной ультрафиолетовой лампой с баллоном из пурпурного (черного) стекла. Уже 0,1 γ галлия сообщает явственную флуоресценцию 1 мл хлороформа.

В присутствии железа к слабокислому раствору [содержащему в 5 мл не более 30—40 мг железа (III)] добавляют 0,5 г хлорида гидроксилamina, затем приливают раствор ацетата натрия до появления бурой окраски и оставляют на 10 мин. для полного восстановления железа (за несколько минут раствор должен стать практически бесцветным). Доводят pH до 3,0 (или до 2,6, если возможно присутствие заметных количеств индия), добавляют реактив и хлороформ, как указано выше, и взбалтывают. Раствор не следует взбалтывать слишком долго, так как железо может снова окислиться. На дневном свету хлороформ должен иметь самое большое лишь слабобуроватую окраску вследствие извлечения следов о-оксихинолата железа (III). Лучше, если стандарты будут содержать приблизительно то же количество железа, что и анализируемый раствор, но это не является необходимым, если только не требуется максимальная точность.

В присутствии цинка стандарты должны содержать такое же или почти такое же количество этого элемента, как и анализируемый раствор.

Вместо метода стандартных серий можно пользоваться для сравнения флуориметрическим титрованием. Стандартный раствор галлия добавляют небольшими порциями к раствору для сравнения (который должен иметь такой же объем, кислотность

и т. д., как и анализируемый раствор, и содержать такое же количество реактива и хлороформа), взбалтывая каждый раз до тех пор, пока хлороформенные слои не будут иметь одинаковую интенсивность флуоресценции.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### ★ СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ<sup>8a</sup>

Помехи со стороны многих элементов можно устранить, выделяя галлий путем извлечения его хлорида эфиром; большую часть железа в сильноокислом растворе хлорида галлия восстанавливают металлическим серебром и лишь после этого приступают к флуоресцентной реакции на галлий. Благодаря такому приему чувствительность и точность применяемого метода определения галлия не ниже описанных до сих пор спектрографических методов.

**Специальный прибор.** Воронка со столбиком порошкообразного серебра. Конец трубки воронки закрывают тампоном из стеклянной ваты (диаметр трубки около 8 мм) и всыпают в трубку порошок серебра слоем в 15 мм. Трубка должна пропускать без отсасывания 5—7 мл жидкости в 1 мин. Такая трубка может служить для нескольких подобных операций восстановления железа. После употребления ее промывают соляной кислотой (1:1), затем водой и высушивают.

#### Р е а к т и в ы

*Соляная кислота, 1:1.* Разбавляют концентрированную соляную кислоту (уд. вес 1,19) равным объемом воды.

*Серебро в порошке.* Восстанавливают нитрат серебра металлической ртутью. Тщательно промывают разбавленной серной кислотой, затем водой и высушивают. Порошок должен быть тонко раздробленным. Просеиванием отделяют крупные частицы.

*Этиловый эфир.* Употребляют реактивный для анализа или очищенный сорт его, который подвергают следующей обработке: взбалтывают 65 мл (количество, достаточное для четырех извлечений галлия) в делительной воронке с 25 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты, к которой было прибавлено 0,05 г бисульфита натрия. Разделяют обе фазы. Эфирную фазу не промывают, но споласкивают трубку воронки, влив в последнюю немного соляной кислоты (1:1) и слив ее. Очищенный таким путем эфир при взбалтывании его с небольшим количеством сернокислого раствора сульфата титана не должен окрашивать последний в желтый цвет.

*Хлорид натрия, 10 г/100 мл воды.*

*Гидроксилламин, хлорид*, 20 г растворяют в воде и доводят до 100 мл.

*Бифталат калия*, 0,20 М. 20,41 г соли растворяют в воде и доводят до 500 мл

*о-Оксихинолин*. Растворяют 0,1 г в небольшом количестве воды, содержащей 0,6 мл 6 н. уксусной кислоты и разбавляют до 100 мл.

*Хлороформ*, реактив для анализа.

*Стандартный раствор галлия*. Удобно пользоваться 0,0005%-ным раствором галлия. Раствор должен быть 0,05 н. по соляной кислоте.

#### *Ход анализа*

0,25 г прошедшего через сито в 100 меш порошка горной породы помещают в платиновую чашку и прибавляют 2 мл 6 н. серной кислоты и 3 мл плавиковой кислоты. Выпаривают досуха и удаляют избыток серной кислоты, избегая разложения сульфата железа (III). Остаток растворяют в 0,5 мл 6 н. серной кислоты и 1—2 мл воды, выпаривают досуха и снова удаляют серную кислоту выпариванием. Остаток обрабатывают 10 мл соляной кислоты (1 : 1), накрывают чашку и слегка подогревают, перемешивая время от времени, чтобы все растворимое перешло в раствор. Через 0,5 часа или когда можно судить о переходе всего растворимого в раствор, отфильтровывают сульфат кальция или другие нерастворимые вещества через маленький (50 мм) бумажный фильтр и промывают 5 мл воды, содержащей несколько капель соляной кислоты. Фильтрат и промывные воды собирают в мерной колбе (25 мл) <sup>9</sup>. В колбочку всыпают 0,5 г серебра в порошке и взбалтывают раствор до восстановления большей части железа (III), что сопровождается почти полным исчезновением желтой окраски. Для этой операции, в зависимости от степени раздробленности серебряного порошка и количества железа, требуется от 1 до 5 мин. Затем прибавляют 8 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 25 мл. После перемешивания в течение 1 мин. пропускают несколько больше 10 мл раствора через воронку, в трубке которой содержится сухой порошок серебра. Отмеривают без промедления 10 мл прошедшего через серебро раствора в небольшую делительную воронку, сполоснутую соляной кислотой (1 : 1), и приступают к экстрагированию эфиром.

**Экстрагирование эфиром.** В делительную воронку вливают 8 мл эфира и 20—30 сек. взбалтывают с обычными ме-

<sup>9</sup> Если образец содержит заметные количества хрома или другого минерала, не разлагаемого плавиковой кислотой, то остаток подвергают соответственной обработке для его полного разложения.

рами предосторожности. Водный слой сливают в другую воронку (предварительно сплоснув ее соляной кислотой 1 : 1) и взбалтывают с 5 мл эфира. Водный слой выливают, а эфирную вытяжку соединяют с первой эфирной вытяжкой в воронке, сплоснутой 1 мл эфира. Отделяют немного водного раствора, который мог остаться в эфирных вытяжках, и 10 сек. сильно взбалтывают эфир с 1 мл соляной кислоты (1 : 1), отделяют, насколько возможно, водный слой и снова взбалтывают эфир с 1 мл соляной кислоты (1 : 1). Солянокислую промывную жидкость выливают. Отделив вторую порцию соляной кислоты, вливают несколько капель соляной кислоты (1 : 1) в воронку и, не взбалтывая, выпускают их, чтобы сплоснуть трубку воронки.

Промытый эфир выливают в стакан (50 мл), в котором находится 0,5 мл хлорида натрия, и споласкивают воронку 1—2 мл эфира. Прикрыв стакан часовым стеклом, выпаривают эфир при низкой температуре. Снимают стекло и дают всей воде испариться. Стенки стакана должны быть сухими. По охлаждении прибавляют к сухому остатку 2 мл 0,2 н. соляной кислоты. Стеклопалочкой перемешивают, чтобы распределить кислоту по нижним частям стенок стакана над смоченным ею остатком. Растворив последний, переносят раствор в плоскодонную закрывающуюся пробкой пробирку и смывают стакан и часовое стекло небольшими порциями воды (всего около 3 мл). Прибавляют 1 мл раствора хлорида гидроксилamina (для восстановления ванадия и остатков еще невосстановленного железа), перемешивают и затем приливают 6 мл раствора бифталата калия. Перемешав, дают раствору постоять 20 мин. при комнатной температуре.

В это время готовят раствор такого же состава для сравнения (или же готовят серию стандартов) и разбавляют до такого же объема, какой имеет раствор исследуемого образца. После этого определяют галлий флуориметрическим титрованием.

Определение галлия. К сравниваемым растворам прибавляют по 0,25 мл раствора о-оксихинолина, перемешивают и затем приливают по 2 мл хлороформа. Сильно взбалтывают пробирки с раствором не менее 30 сек., дают хлороформу осесть и наблюдают флуоресценцию, держа пробирки вертикально над источником ультрафиолетового света. Затем к раствору для сравнения добавляют из микробюретки небольшими порциями стандартный раствор галлия, каждый раз хорошо взбалтывая раствор в течение 30 сек.; титруют до получения одинаковой флуоресценции в титруемом и анализируемом растворах. При титровании, когда флуоресценция обоих хлороформенных слоев почти сравняется, после каждого добавления галлия необходимо одновременно с титруемым раствором взбалтывать в течение 0,5—1 мин. также анализируемый раствор.

Слепой опыт проводят через весь ход анализа. ★

## ГЛАВА XII

### ГЕРМАНИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Летучесть тетрахлорида германия (темп. кип.  $86^{\circ}$ ) дает возможность легко отделять германий от большинства элементов перегонкой из раствора его в соляной кислоте (1 : 1). Перегоняющиеся вместе с германием мышьяк и фтор могут привести к ошибке при последующем колориметрировании. В отсутствие окислителей мышьяк, хотя бы частично, переходит в дистиллат в виде хлорида  $AsCl_3$ , если даже он первоначально присутствовал в пятивалентном состоянии. Полностью удержать мышьяк в дистилляционной колбе можно, пропуская через перегоняемую жидкость во время перегонки ток хлора или смесь хлора и двуокиси углерода<sup>1</sup> или же добавляя перманганат калия. Другой метод предупреждения перегонки мышьяка состоит в восстановлении его до арсенида посредством добавления в дистилляционную колбу мелко измельченной меди<sup>2</sup>. Сурьма при этом также восстанавливается.

Следы фтора, которые могут остаться после разложения силикатов плавиковой кислотой, перегоняются в виде кремнефтористоводородной кислоты; кремний, переходящий, таким образом, в дистиллат, будет повышать результаты колориметрического определения. Чтобы избежать этого, сначала отгоняют из сернокислого раствора кремнефтористоводородную кислоту и лишь затем, добавив соляную кислоту, перегоняют четыреххлористый германий.

Сульфид германия очень трудно растворим и поэтому пригоден для выделения малых количеств этого элемента. Чтобы его осадить, насыщают сероводородом раствор в 6 н. соляной или серной кислоте и оставляют перед фильтрованием на сутки.

От больших количеств мышьяка (V) германий можно отделить электролитическим восстановлением в щелочной среде до моногермана  $GeH_4$ .

Моногерман увлекается током водорода, который пропускают через накалившую трубку; образующийся в результате разложе-

<sup>1</sup> Dennis, Johnson, J. Am. Chem. Soc. 45, 1380 (1923); Geilmann, Brünger, Z. anorg. Chem. 196, 312 (1931); Lundin, Trans. Elektrochem. Soc. 63, 149 (1933).

<sup>2</sup> Aitkenhead, Middleton, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 633 (1938).

ния моногермана элементарный германий отлагается на стенках трубки<sup>3</sup>.

Германий, повидимому, количественно соосаждается с гидроокисями железа (III), алюминия и т. д.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Из двух описываемых здесь методов более чувствителен метод Б. При проведении анализа по методу А мышьяк может присутствовать в относительно больших количествах, но его не должно быть в колориметрируемом растворе при методе Б. Сульфиды и фосфаты должны отсутствовать при обоих методах.

### А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ОБРАЗОВАНИЮ ГЕРМАНОМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ<sup>4</sup>

В кислом растворе германаты образуют с молибденом (VI) растворимую желтую гетерополиокислоту, имеющую в твердом состоянии формулу  $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ . Чувствительность реакции настолько велика, что можно проводить определение при концентрации двуокиси германия 1 : 1 000 000. При достаточном избытке молибдата закон Бера сохраняет силу до концентрации  $GeO_2$  40 : 1 000 000.

В растворах, подкисленных азотной, серной или уксусной кислотами, германомолибдаты имеют наибольшую интенсивность окраски, постоянную в некотором пределе кислотности: 0,15—0,3 н. для азотной, 0,15—0,25 н. для серной и 1,4—3 н. для уксусной кислоты. Соляная кислота мало пригодна для подкисления растворов: при пользовании ею получается резкий максимум интенсивности окраски при концентрации около 0,1 н.

Интенсивность окраски комплекса практически не зависит от концентрации молибдата аммония, если только она выше 0,1%. Чтобы повысить устойчивость окраски, лучше применять большой избыток молибдата (до 2%).

Органические кислоты (щавелевая, винная или лимонная) ослабляют или же совершенно уничтожают окраску комплекса. Фториды ослабляют окраску, однако их вредное действие можно устранить, добавляя соли алюминия или циркония, связывающие фториды в очень устойчивые комплексы. Селенистая, селеновая, теллуристая и теллуровая кислоты также несколько понижают интенсивность окраски. Селен можно удалить добавлением хлорида гидроксилamina. Не мешают определению борная и мышьяковистая кислоты, соли сурьмы (III) и рения, соли

<sup>3</sup> Coase, Analyst 59, 462 (1934).

<sup>4</sup> Алимарин, Иванов-Эми, ЖПХ 9, 1334 (1936).



щелочных металлов. Сульфиды, сульфиты, хлорид олова (II) и т. п. восстанавливают гетерополиокислоту с образованием синей окраски. Желтая окраска может получиться от кремневой, фосфорной и мышьяковой кислот; последняя, однако, не реагирует на холоду и не мешает определению при температуре раствора ниже 25°.

Арсенаты образуют с молибдатами более устойчивый комплекс, чем германий, и потому следует применять избыток молибдата.

Мышьяк (V) до 0,1 г/100 мл не мешает определению; при большем количестве его выделяется осадок. Практически все мешающие элементы устраняются при перегонке германия в виде хлорида.

Максимальная интенсивность окраски достигается через несколько минут после добавления молибдата. Окраска 15—20 мин. не меняется, но затем интенсивность ее медленно падает.

Приводим ход анализа по Алимарину и Иванову-Эмину<sup>4</sup>.

#### Ход анализа

В большинстве случаев германий сначала отделяют перегонкой в виде хлорида, в случае надобности, при пропускании хлора.

К дестиллату добавляют бисульфит натрия до исчезновения желтой окраски хлора, затем бромную воду до бледной желтой окраски и, наконец, обесцвечивают раствор бисульфитом. В 1 мл раствора определяют количество свободной кислоты и затем доводят кислотность дестиллата до 6 н. В холодный раствор в течение получаса пропускают сероводород и, закрыв колбу, оставляют на 24 часа. После этого сульфид германия отфильтровывают через бумажный фильтр, применяя парафинированную воронку, и промывают 6 н. соляной кислотой, насыщенной сероводородом. Осадок растворяют в 10 мл 1%-ного едкого натра, не содержащего силикатов и фосфатов (готовят из металлического натрия). Для разрушения тiogерманата раствор помещают в серебряную чашку, смешивают с перекисью водорода и затем нагревают для разложения избытка последней. Раствор переносят в мерную колбу подходящего объема. Для визуального сравнения пригодны растворы с содержанием  $\text{GeO}_2$  0,5—5 мг/100 мл.

Добавляют на 100 мл раствора 2—4 мл свежеприготовленного 5%-ного молибдата аммония и затем столько азотной кислоты, чтобы кислотность была в пределах 0,15—0,35 н. Температура растворов должна быть ниже 25°.

Одновременно готовят таким же образом стандартные растворы двуокиси германия и через несколько минут сравнивают окраски.

## Б. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ОБРАЗОВАНИЮ МОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ

Германомолибденовая кислота, подобно молибденовым комплексам фосфорной, мышьяковой и кремневой кислот, может быть восстановлена подходящими реактивами до растворимого синего вещества, содержащего молибден в низшей степени валентности. Пользуясь этим свойством, Полуэктов<sup>5</sup> разработал метод колориметрирования, который он применил к определению германия после отделения его перегонкой и последующего выделения в виде сульфида. Восстановителем является сульфат железа (II)<sup>6</sup>. Этот метод был видоизменен и применен непосредственно к солянокислым дестиллатам, содержащим германий<sup>6</sup>. Приводимый ниже ход анализа разработан для определения германия в силикатных породах, однако его можно применить и к другим веществам с соответствующим изменением в деталях<sup>7</sup>. Растворы молибденовой сини подчиняются закону Бера до концентрации германия приблизительно в 1,5  $\gamma/\text{мл}$ ; при более высоких концентрациях интенсивность окраски слабее, чем она должна быть в соответствии с концентрацией.

**Прибор.** Для перегонки тетрахлорида германия удобно применять прибор, сделанный целиком из стекла пайрекс (стр. 341). Предпочтительна колба емкостью 100 мл; конец холодильника должен быть узко оттянут. Приемником служит пробирка с конической нижней частью; в нее помещают раствор едкого натра для поглощения германия. Пробирка должна иметь объем не менее 12 мл и ее следует изнутри хорошо покрыть парафином, чтобы предупредить действие едкого натра на стекло.

### Специальные реактивы

**Молибдат аммония.** 6,00 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 35 мл воды, добавляют охлажденную смесь 16,0 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84) и 35 мл воды, разбавляют до 100 мл и сохраняют в парафинированной склянке.

**Сульфат железа (II) и аммония (соль Мора).** 10 г кристаллической соли растворяют в воде, добавляя 1,5 мл 6 н. серной кислоты, и разбавляют до 500 мл.

**Ацетат натрия.** 67,5 г соли растворяют в воде и разбавляют до 200 мл. Раствор сохраняют в парафинированной склянке.

<sup>5</sup> Полуэктов, Зав. лаб. 5, 27 (1936).

<sup>6</sup> Hubbinette, Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 715 (1942).

<sup>7</sup> Так как силикатные породы содержат очень мало мышьяка, то в ходе анализа не предусмотрены меры для удержания его в перегонной колбе. Если, однако, мышьяк имеется в заметных количествах, то перегонку производят в токе хлора или при добавлении меди (стр. 203).

*Реактив, содержащий молибдат аммония и соль Мора.* Этот реактив неустойчив и его готовят непосредственно перед употреблением. К 50 мл воды при перемешивании добавляют 10 мл молибдата аммония, 10 мл раствора соли Мора, 25 мл раствора ацетата натрия и разбавляют до 100 мл водой. Перед употреблением смеси дают постоять 5 мин.

*Едкий натр.* 25 г едкого натра ч. д. а., содержащего возможно меньше кремнекислоты, растворяют в 100 мл воды и сохраняют в парафинированной склянке.

*Стандартный раствор германия,* содержащий 0,01% Ge или  $\text{GeO}_2$ . Отвешенное количество чистой высушенной двуокиси германия растворяют в нескольких мл воды, к которым добавлены 1—2 капли разбавленного едкого натра, нейтрализуют разбавленной серной или соляной кислотой, прибавляют избыток ее в 1—2 капли и разбавляют водой до соответствующего объема.

#### *Ход анализа*

Отвешивают в платиновой чашке 1,0 г мелкоизмельченной породы и добавляют несколько мл воды, 6 мл серной кислоты (1 : 1), 0,5—1,0 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл плавиковой кислоты. Осторожно выпаривают на плитке до появления паров серной кислоты, охлаждают, добавляют несколько мл воды и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Повторяют добавление воды и выпаривание не менее двух раз, не доводя до сильного выделения паров серной кислоты, и переносят разложенную пробу в перегонную колбу при помощи (не содержащей хлоридов) серной кислоты (1 : 1) и воды. Общий объем раствора должен быть приблизительно 50 мл, из которых 35 мл должны приходиться на серную кислоту (1 : 1).

Удаление остатка плавиковой кислоты. Чтобы удалить следы фторидов, через раствор пропускают медленный ток воздуха, одновременно повышая температуру до 140°.

Во время перегонки поддерживают эту температуру, постепенно добавляя через воронку воду. Перегоняют и отбрасывают 150 мл дистиллата. Перегонной колбе дают охладиться, добавляют 15 мл воды и перегоняют, пропуская воздух, пока температура не достигнет 120°. Дистиллат собирают в оттянутую книзу пробирку, покрытую внутри парафином, содержащую 1 мл 25%-ного едкого натра и 1 мл воды. Дистиллат нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) (индикатор — фенолфталеин), добавляют 1 каплю едкого натра, подкисляют уксусной кислотой и добавляют реактив для колориметрирования, как это описано ниже, с той лишь разницей, что берут весь дистиллат, а не его

аликвотную часть. Для сравнения ставят слепой опыт, добавляя реактив к раствору, имеющему такой же состав, как и нейтрализованный дестиллат. Если дестиллат окрашен не сильнее раствора в слепом опыте, то вся плавиковая кислота удалена и можно перегонять германий (см. ниже); в противном случае повторяют перегонку при  $140^{\circ}$ , как только что описано, пока не получится отрицательный результат.

**Перегонка германия.** К охлажденному содержимому перегонной колбы добавляют 2 мл соляной кислоты (1 : 1) и 2 мл воды и, пропуская воздух через раствор, перегоняют до тех пор, пока температура не достигнет  $120^{\circ}$ <sup>8</sup>. Дестиллат собирают в оттянутую книзу пробирку с 2 мл 25%-ного едкого натра. По окончании перегонки нейтрализуют раствор соляной кислотой (1 : 1), переносят в мерную колбу (25 мл) и доводят до метки водой<sup>9</sup>. Охлаждают перегонную колбу, снова добавляют 2 мл соляной кислоты и повторяют перегонку, как выше описано.

Второй дестиллат также нейтрализуют, переводят в мерную колбу (25 мл) и разбавляют до метки водой. При малых количествах германия весь он практически находится в первом дестиллате, но при количествах германия около 25 γ немного его попадает и во второй дестиллат.

**Определение германия.** Готовят два стандартных раствора германия следующим образом. Отмеривают два объема раствора двуокиси германия, содержащих, например, 5 и 10 γ германия, добавляют по 10 мл воды, 1,5 мл соляной кислоты (1 : 1) и 2,00 мл 25%-ного едкого натра. Тщательно нейтрализуют раствор соляной кислотой (1 : 1) (индикатор фенолфталеин) и разбавляют до 25 мл.

Таким же путем готовят раствор для слепого опыта, нейтрализуя 2,00 мл едкого натра и разбавляя полученный раствор до 25 мл.

Отмеривают по 10 мл каждого стандарта, обоих дестиллатов и раствора для слепого опыта в мерные колбы (25 мл), растворы подщелачивают каплей 25%-ного едкого натра и затем подкисляют 0,10 мл уксусной кислоты (1 : 1). Добавляют по 10 мл реактива для колориметрирования, смешивают и разбавляют до 25 мл водой. Через 15 мин. измеряют интенсивность окраски растворов обоих дестиллатов и стандартов, сравнивая их в фотоколориметре с раствором, полученным при слепом опыте, и применяя красный светофильтр. Можно использовать также метод стандартных серий. Интенсивность окраски растворов постепенно увеличивается при стоянии, и поэтому отсчеты производят

<sup>8</sup> При этом должно перегнаться около 5 мл жидкости.

<sup>9</sup> При очень малых количествах германия для колориметрического определения берут весь дестиллат, не разбавляя его.

через 15 мин. Рекомендуется слепой опыт провести через весь ход анализа, так как этим можно обнаружить попадание кремне-

Таблица 21

Определение германия в силикатных породах

Образец . . . . .	Гранит						Диабаз		
Содержится Ge, г/т * <sup>1</sup>	5	10	30	58	2,6* <sup>2</sup>	2,6* <sup>3</sup>	8	14	56
Найдено Ge, г/т . .	5	9	29	50	2,8	3,0	7	13	52
Разница, г/т . . . .	0	-1	-1	-8	+0,2	+0,4	-1	-1	-4

\*<sup>1</sup> Включая первоначально содержащееся количество германия, определенное по описанному методу (2,6 г/т в граните, 1,4 г/т в диабазе).

\*\* Содержит Cl, 500 г/т.

\*\* Содержит As, 100 г/т.

кислоты в колориметрируемый раствор. Результаты определений см. табл. 21.

## ГЛАВА XIII

### ЖЕЛЕЗО

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Выделение малых количеств железа для его определения, главным образом, в химических реактивах было предметом специального изучения<sup>1</sup>. Ион железа (III) отделяли в виде гидроокиси, применяя в качестве коллектора гидрат окиси марганца (IV)<sup>2</sup>, или в виде сульфида при коллекторе сульфиде кадмия. Осаждение железа в виде гидроокиси можно применить для его выделения из растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также из растворов солей цинка, свинца, кадмия и других металлов, гидроокиси которых осаждаются при более высоком pH, чем гидроокись железа, или которые могут быть удержаны в растворе избытком аммиака. Фосфаты не мешают полному осаждению железа. Этот метод не применим в присутствии тартратов, цитратов, оксалатов, пиррофосфатов, арсенатов и арсенитов, а также при наличии всех тех органических веществ, которые мешают полному выделению гидроокиси железа. При наличии же таких веществ железо осаждают сульфидом аммония в присутствии небольшого количества кадмия<sup>3</sup>. Применимость сульфидного метода ограничена веществами, не содержащими заметных количеств металлов, образующих труднорастворимые сульфиды (металлы, образующие сульфиды, растворимые в избытке сульфида аммония, могут присутствовать). Ход анализа для выделения железа по этому методу приведен на стр. 221.

Осаждение железа сульфидом аммония в присутствии тартратов пригодно для отделения его от титана, урана, ванадия, фосфора и некоторых других элементов, менее мешающих колориметрическому определению железа.

Осаждение железа купфером или неокупфером имеет большое значение для отделения его от хрома, кобальта, никеля,

<sup>1</sup> Stokes, Cain, J. Am. Chem. Soc. 29, 409, 443 (1907).

<sup>2</sup> Этот коллектор был применен вместо гидроокиси алюминия, потому что при применявшемся способе колориметрического определения требовалось растворение осадка гидратов окислов в роданистоводородной кислоте, в которой гидроокись алюминия полностью не растворяется.

Гидроокись марганца как коллектор для железа можно использовать и при осаждении железа едким натром.

<sup>3</sup> Определение железа в морской воде путем осаждения сульфидом аммония с основными солями магния в качестве коллектора см. Rakestraw, Mahlske, Beach, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 136 (1936).

марганца и многих других элементов, могущих мешать при некоторых колориметрических методах. Купферонат железа (III) можно извлечь рядом органических растворителей (например, эфиром или хлороформом)<sup>4</sup>.

В некоторых случаях следы железа в виде оксихинолата железа (III) можно извлечь хлороформом из среды, содержащей уксусную кислоту и ацетат натрия.

Из раствора, имеющего pH 8—9, железо (II) можно экстрагировать хлороформенным раствором изонитрозоацетофенона<sup>5</sup>. Многие другие тяжелые металлы с этим реактивом также образуют растворимые в хлороформе комплексы. Раствор комплекса железа (II) в хлороформе окрашен в зеленый цвет, и это можно использовать для чувствительного колориметрического метода определения железа.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В реактивах для колориметрического определения железа нет недостатка, однако сравнительно немногие из них годятся для определения следов железа. Некоторые реактивы реагируют с трехвалентным железом, другие — с двухвалентным. Первые вообще имеют тот недостаток, что их нельзя применять в присутствии заметных количеств таких ионов, как фторид и пиррофосфат, образующих с железом (III) устойчивые комплексы в кислой среде, в которой проводится цветная реакция. Часто в таких случаях лучшие результаты получаются с реактивами, реагирующими с железом (II), которое если и образует подобные комплексы, то значительно менее устойчивые.

Некоторые сведения о реактивах, обычно применяющихся для колориметрического определения железа, приведены в табл. 22. Для наиболее точного определения малых количеств железа рекомендуется о-фенантролин (или же сходный с ним  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил). Они реагируют с железом (II). При их применении следует считаться с тем, что реакции могут мешать соли меди, никеля и кобальта, которые также реагируют с этими реактивами и при этом даже в очень низких концентрациях. Иногда вполне пригодны роданиды, но получаемая с ними окраска быстро бледнеет. Реактивы, применимые лишь в узких пределах pH раствора, очевидно, мало пригодны, а те из них, при которых необходима нейтральная или щелочная реакция, имеют ограниченную практическую ценность.

<sup>4</sup> Paulais, C. r. 206, 783 (1938); Berman, Chap. Taylor, J. Ass. Off. Agr. Chem. 20, 635 (1937).

<sup>5</sup> Kröhnke, B. 60, 527 (1927); Abrahamczik, Mikrochem. 25, 240 (1938).

## Свойства некоторых реактивов, применяемых для колориметрического определения жел-за \*1

Реактив	Чувствительность *2 $\gamma/\text{см}^2$	Устойчивость окраски	Величина pH	Влияние избытка реактива	Закон Бера
$\alpha, \alpha'$ -Дипиридил . .	0,007 (552 $\text{m}\mu$ )	1 год	3—9	Не влияет	Сохраняет свою силу
2, 2', 2''-Трипиридил .	0,005 (552 $\text{m}\mu$ )	1 год	3—10	То же	То же
Феррон . . . . .	0,015 (610 $\text{m}\mu$ )	1—2 недели	2,7—3,1	Изменяется оттенок	Не сохраняет свою силу
Меркаптоуксусная кислота . . . . .	0,014 (540 $\text{m}\mu$ )	Несколько часов	7—12	Не влияет	Сохраняет свою силу
Салицилальдоксим .	0,011 (480 $\text{m}\mu$ )	1 день	6,2—6,6	То же	То же
o-Фенантролин . . .	0,005 (508 $\text{m}\mu$ )	6 мес. или больше	2—9	" "	" "
Салициловая кислота	0,03 (520 $\text{m}\mu$ )	2—3 дня	2,5—2,7	Повышает интенсивность окраски	" "
Роданиды . . . . .	0,008 (480 $\text{m}\mu$ )	Быстро бледнеет	$0,05 - > 1$ н. (кислота)	То же	Наблюдаются небольшие отклонения
Роданиды и ацетон .	0,004 (480 $\text{m}\mu$ )	Бледнеет	$0,05 - > 1$ н. (кислота)	" "	То же

\*1 Таблица составлена в большей части по данным: Woods, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 554 (1941).

\*2 Количество железа в слое раствора с поперечным сечением  $1 \text{ см}^2$ , дающее экстинкцию 0,001. В скобках указана оптимальная длина волны света.



## А. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД\*

Роданиды до сих пор широко применяются для определения железа, хотя с другими реактивами и можно получить лучшие результаты. Роданидный метод безусловно полезен, несмотря на его недостатки. Реактив дешев, легко доступен и его можно применять в сильноокислых растворах.

Формула соединения, образующегося при взаимодействии иона  $\text{Fe}^{3+}$  с ионом  $\text{CNS}^-$ , точно неизвестна. Происходящая при этом реакция сложна, и, несомненно, в зависимости от условий, получается не одно вещество, а несколько. Имеются данные<sup>7</sup>, указывающие, что при цветной реакции образуются такие ионы, как  $\text{Fe}(\text{CNS})_2^{2+}$  или  $\text{Fe}(\text{CNS})_2^+$ . С точки зрения количественного анализа реакция очень капризна, так как интенсивность окраски зависит от многих факторов: избытка роданидов, природы присутствующей кислоты, времени стояния и т. д.

Реакцию желательно производить в присутствии относительно большого избытка роданидов; при этом не только повышается чувствительность реакции, но и интенсивность окраски меньше меняется с изменением кислотности. Кроме того, при высокой концентрации роданидов уменьшается ошибка, вызываемая хлоридами, фосфатами и другими ионами, образующими в кислых растворах комплексы с ионом железа (III). Обычно достаточна конечная концентрация роданида около 0,3 н. Следует позаботиться о том, чтобы концентрация роданида в стандарте и в анализируемом растворе была одинаковой, так как относительно малая разница в его концентрации ведет к довольно большим

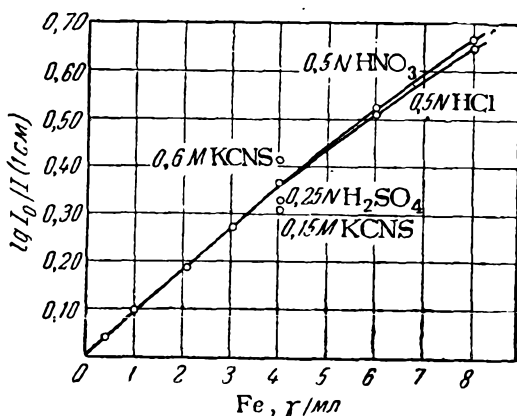


Рис. 28. Определение железа в виде роданида (зеленый светофильтр). Все растворы, кроме особо отмеченных на рисунке, были 0,3 М по KCNS. Кривая для растворов в 0,1 н. HCl практически совпадает с кривой для 0,5 н. HNO<sub>3</sub>.

\* Woods, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 551 (1941); Peters, French, *ibid.* 13, 604 (1941).

<sup>7</sup> Bent, French, J. Am. Chem. Soc. 63, 568 (1941); Møller, Kem. Maanedssblad 18, 138 (1937); C. A. 33, 9179 (1939); ★ Бабко, ДАН СССР 52, 37 (1946). ★

изменениям в интенсивности окраски. Такие металлы, как кадмий и ртуть, образующие комплексы с роданидом, ослабляют окраску, вызванную железом, и если этих металлов много, их влияние нельзя полностью подавить применением избытка роданида.

Кислотность раствора меньше влияет на интенсивность окраски, если только количество кислоты достаточно, чтобы подавить гидролиз железа, и если кислота не образует комплексов с ионом железа (III). Так, при подкислении азотной кислотой интенсивность окраски практически постоянна в пределах кислотности 0,05—0,8 н. Даже с соляной кислотой интенсивность окраски в 1 н. кислоте лишь немного ниже, чем в 0,1 н., если раствор 0,3 М по роданиду (рис. 28). В 0,1 н. соляной кислоте интенсивность окраски та же, что и в азотной. Как и следует ожидать, серная кислота понижает интенсивность окраски, поэтому во избежание ошибки количество ее в стандарте и в анализируемом растворе должно быть одинаково (табл. 23).

Таблица 23

**Определение железа роданидным методом**  
(кювета 1 см, зеленый светофильтр)

**А. Влияние концентрации кислоты**  
при содержании Fe 4 γ/мл

Кислота . . . .	HNO <sub>3</sub>				HCl				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	0,05	0,2	0,5	0,8	0,1	0,5	0,8	1,0	
Нормальность . .	0,05	0,2	0,5	0,8	0,1	0,5	0,8	1,0	0,25
Экстинкция раствора . . . .	0,358	0,358	0,367	0,364	0,368	0,360	0,356	0,358	0,328

**Б. Влияние концентрации железа**

Концентрация железа, γ/мл .	0,4	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0
Экстинкция раствора в:							
0,5 н. HNO <sub>3</sub> . .	0,041	0,100	0,190	0,275	0,367	0,520	0,666
0,5 н. HCl . . . .	—	—	0,186	—	0,360	0,511	0,648
0,1 н. HCl . . . .	—	—	0,193	—	0,368	0,520	0,663

Система, образованная роданидом и солями железа (III), вообще не подчиняется закону Бера<sup>8</sup>. Интенсивность окраски уве-

<sup>8</sup> Закон Бера имеет силу для концентрации железа до 10 γ/мл в солянокислом растворе, имеющем рН 1,5—1,65 (Woods, Mellon, l. c).

личивается не строго пропорционально концентрации железа (см. рис. 28).

Величину получающейся из-за этого ошибки можно видеть на рисунке. В 0,5 н. азотной кислоте при стандарте, содержащем 4  $\gamma/\text{мл}$  железа, для анализируемого раствора с содержанием железа 2  $\gamma/\text{мл}$  ошибка достигает +3,5% и -6% для раствора с содержанием 6  $\gamma/\text{мл}$  железа (при зеленом свето-фильтре). В солянокислом растворе ошибка больше. Чтобы избежать ошибки, вызванной отклонением от закона Бера, необходимо брать стандартные растворы с концентрацией, близкой к концентрации анализируемого раствора, или же строить калибровочную кривую.

Другим источником ошибок является обесцвечивание раствора, наступающее под действием света; причиной его является восстановление железа роданидом или продуктами его разложения. На рассеянном дневном свете интенсивность окраски раствора, содержащего 4  $\gamma/\text{мл}$  железа в 0,5 н. HCl и 0,3 М роданида, уменьшается на 10% за 10 мин. При меньшей кислотности обесцвечивание происходит в меньшей степени; оно прямо пропорционально времени освещения, по крайней мере в начальной стадии (рис. 29). В 0,5 н. азотной кислоте обесцвечивание приостанавливается через 15 мин., затем интенсивность окраски возрастает и становится, в конце концов, больше, чем она была вначале. Это происходит вследствие реакции между азотной кислотой и роданидом, ведущей к образованию желто-коричневого продукта.

В отсутствие железа эта реакция при рассеянном дневном свете становится заметной лишь через час<sup>9</sup>.

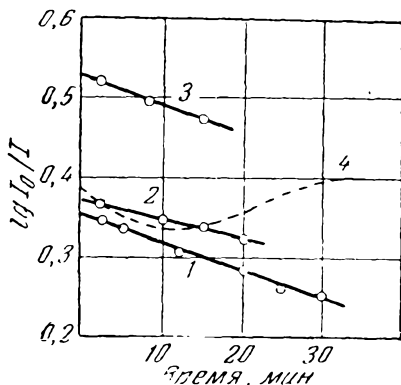


Рис. 29. Влияние времени на интенсивность окраски роданида железа (III).

Растворы были выставлены на рассеянный дневной свет; интенсивность освещения в различных опытах была не вполне одинакова, так что кривые можно сравнивать лишь приближенно:

1 — 4  $\gamma/\text{мл}$  Fe в 0,5 н. HCl; 2 — 4  $\gamma/\text{мл}$  Fe в 0,1 н. HCl; 3 — 6  $\gamma/\text{мл}$  Fe в 0,1 н. HCl; 4 — 4  $\gamma/\text{мл}$  Fe в 0,2 н. HNO₃.

<sup>9</sup> Обесцвечивание роданида железа (III) можно резко подавить добавлением умеренных количеств окислителей. В качестве такого окислителя рекомендуется перекись водорода в концентрации 0,001—0,0003 М при 0,01 н. соляной кислоте. При большей концентрации перекись водорода дает желтое окрашивание с роданидом, особенно если раствор кислый. Peters McMasters, French, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 502 (1939).

Следующие ионы особенно мешают определению:

1. Фторид-, мета- и пирогосфат-<sup>10</sup>, оксалат-ионы и т. п., образующие комплексы с ионом железа в кислом растворе. Сульфат- и фосфат-ионы мешают, если присутствуют в заметных количествах. Наличие  $P_2O_5$  (в виде ортофосфата) в концентрации до 500  $\gamma/\text{мл}$  не вызывает серьезной ошибки при колориметрировании.

2. Ионы серебра и ртути (I), образующие нерастворимые роданиды.

3. Ионы меди, висмута, рутения, осмия и молибдена, которые могут давать окраску с роданидами. Марганец не должен присутствовать в больших количествах.

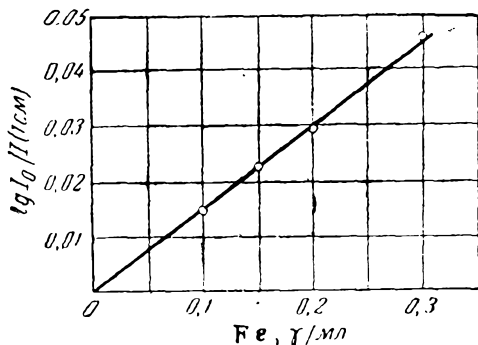


Рис. 30. Определение малых количеств железа по роданидно-ацетоновому методу (зеленый светофильтр). Содержание ацетона 50% (объемных).

4. Ионы ртути (II), кадмия, цинка и сурьмы, связывающие роданид в комплексы и поэтому уменьшающие интенсивность окраски роданида железа.

Добавление смешивающихся с водой органических растворителей, имеющих низкую диэлектрическую постоянную, усиливает окраску роданида железа. Для этой цели были предложены ацетон<sup>11</sup> и 2-метоксиэтанол («метил-целлозольв»)<sup>12</sup>. В 60%-ном

ацетоне окраска примерно в 2 раза сильнее, чем в воде (рис. 30). В смешанной водно-ацетоновой среде определению железа меньше мешают такие ионы, как фторид или оксалат. Ошибка не более 2% получается, если в водном растворе содержится не более 30  $\gamma/\text{мл}$   $F^-$  или 0  $\gamma/\text{мл}$   $C_2O_4^{2-}$ , а в 60%-ном ацетоне допу-

<sup>10</sup> Вредное влияние мета- и пирогосфатов можно устранить или в значительной степени подавить, добавляя нитрат алюминия, который образует устойчивые комплексы с этими ионами. Помехи со стороны пирогосфатов и фосфатов больше проявляются в растворах с  $pH = 1$  (и более), чем при  $pH = 0,5$  или менее; метафосфаты очень мешают даже в сильноокислых растворах. Wirth, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 724 (1942).

Соли алюминия применяют также, чтобы устранить вредное влияние фосфатов и фторидов (см. сноску 15).

<sup>11</sup> Marriot, Wolf, J. Biol. Chem. 1, 451 (1906); Woods, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 551 (1941).

<sup>12</sup> Winsor, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 452 (1937). Раствор роданида в смеси воды и 2-метоксиэтанола при освещении вскоре желтеет; ацетоновый раствор почти не меняется,

стимые концентрации тех же ионов составляют соответственно 400 и 30  $\gamma$ /мл. Скорость обесцвечивания окраски роданида железа меньше в ацетоновом растворе, чем в водном. Тем не менее ацетон не всегда можно применять для повышения чувствительности реакции и устойчивости окраски, так как этому мешает трудная растворимость многих солей в смеси ацетона с водой. Кроме того, в присутствии ацетона с роданидом интенсивную синюю окраску дает кобальт (стр. 274).

Роданидный комплекс железа (III) можно экстрагировать из водного раствора амиловым спиртом, смесью амилового спирта и эфира<sup>13</sup>, смесью монобутилового эфира этиленгликоля и этилового эфира<sup>14</sup>, этилацетатом<sup>15</sup> и др. Экстракция несмешивающимися с водой растворителями имеет некоторое значение при определении следов железа. Ее можно производить путем встряхивания в пробирках с пришлифованными стеклянными пробками; окраски верхних слоев сравнивают, рассматривая пробирки с анализируемым и стандартным растворами сбоку. При этом получается большая чувствительность, но недостатком метода является относительно быстрое обесцвечивание слоя органического растворителя. Верхний слой вскоре желтеет, особенно если водный слой был относительно кислый.

Железо можно окислить до трехвалентного состояния, добавляя к кислому раствору небольшой избыток перманганата калия. Избыток последнего быстро восстанавливается в кислом растворе роданидом, не образуя окрашенных продуктов.

Ниже приводится общий ход анализа для определения железа посредством роданида. Определение очень малых количеств железа после выделения его в виде гидроокиси и сульфида изложено на стр. 219.

### Реактивы

*Роданид калия*, 1,5 М или другой подходящей концентрации. Продажный х. ч. реактив можно применять без специальной очистки. Его следует испытать на наличие в нем железа, добавляя 1—2 мл ацетона к 1—2 г соли; раствор должен быть бесцветным. Если требуется очистка от железа, то к раствору роданида добавляют несколько миллиграммов соли алюминия, осаждают гидроокись последнего несколькими каплями аммиака и отфильтровывают осадок, который содержит железо.

*Соляная или азотная кислота*. Наиболее чистые продажные кислоты можно применять без очистки, если только не

<sup>13</sup> Stokes, Cain, J. Am. Chem. Soc. **29**, 409 (1907).

<sup>14</sup> Bernhard, Dekter, Science **75**, 517 (1932).

<sup>15</sup> Vanossi, Anales soc. quim. argentina **29**, 48 (1941).

требуется определение совершенно ничтожных количеств железа. При необходимости в очистке их перегоняют в приборе, сделанном целиком из стекла пайрекс, и дистиллат собирают в приемнике из стекла пайрекс или другого, устойчивого по отношению к кислотам. Окислы азота, если только они присутствуют в азотной кислоте, удаляют, пропуская профильтрованный воздух через разбавленную кислоту.

*Ацетон*, реактивный; можно применять без очистки.

*Смесь амилового спирта и этилового эфира (для экстракции)*. Каждый из растворителей встряхивают 2—3 раза с равным объемом воды и затем смешивают, беря 2 объема спирта на 1 объем эфира.

*Стандартный раствор железа*, содержание Fe 0,100 мг/мл. Навеску 0,1000 г электролитического железа или железной проволоки для установки титра растворяют в 50 мл азотной кислоты (1 : 3), кипятят до удаления окислов азота и разбавляют до 1 л водой, не содержащей железа. Более разбавленные растворы готовят из этого раствора, разбавляя его 0,2 н. азотной кислотой.

#### *Общий ход анализа*

Колориметрирование в водных растворах. После добавления реактива и разбавления до конечного объема анализируемый раствор должен содержать до 10 γ/мл Fe (III), если применяется фотоколориметр с кюветой в 1 см, и до 20 γ/мл железа при работе с колориметром Дюбоска. Кислотность раствора может быть в пределах от 0,05 до 1 н. (азотная или соляная кислота). Добавляют точно отмеренное количество роданида, чтобы его конечная концентрация была приблизительно 0,3 М, разбавляют до нужного объема водой и непосредственно после этого определяют экстинкцию полученного раствора. Светофильтр берут с максимумом прозрачности при 480 мμ. Можно также воспользоваться методом стандартных серий, но колориметрическое титрование применять не рекомендуется.

Стандартные растворы железа, применяемые для построения калибровочной кривой, должны содержать ту же кислоту и приблизительно в том же количестве, что и анализируемый раствор, особенно в том случае, если для подкисления взята соляная кислота. Также должна быть одинаковой и концентрация роданида. Если присутствует серная кислота, то такое же количество ее должно быть добавлено и к стандартам.

Колориметрирование в водно-ацетоновой среде. При отсутствии солей, осаждаемых ацетоном, этот растворитель можно с успехом применить для увеличения интенсивности окраски и повышения ее устойчивости. Кислотность анализируемого раствора и концентрацию роданида можно взять такой же,

как и при предыдущем методе. Добавляют точно отмеренное количество ацетона, чтобы конечная концентрация его составляла около 50—60% по объему, разбавляют до требуемого объема и без промедления определяют экстинкцию. Стандарты должны иметь тот же состав, что и анализируемый раствор. При измерении применяют такой же светофильтр, как и при предыдущем способе.

Извлечение органическими растворителями, не смешивающимися с водой. Удобный объем раствора для определения по этому способу — 10 мл; количество железа в нем может быть меньше 1 γ (0,1 γ Fe дает уже легко заметную окраску). Кислотность раствора должна быть возможно более низкой. Анализируемый раствор помещают в пробирку размером 18 × 150 мм, закрывающуюся стеклянной пробкой, и готовят серию стандартов того же состава, что и испытуемый раствор; объемы растворов должны быть одинаковые. Во все пробирки добавляют одинаковое количество роданида с таким расчетом, чтобы его концентрация составляла 0,3 М, и по 2—3 мл смеси амилового спирта и этилового эфира (2:1) или смеси монобутилового эфира этиленгликоля и этилового эфира (1:1). Сейчас же после этого пробирки тщательно встряхивают около 10 сек., дают отстояться и сравнивают окраски, рассматривая окрашенные слои сбоку на белом фоне. Если окраски слишком интенсивны для точного сравнения, то разбавляют большим количеством органического растворителя.

Объем органического растворителя можно также увеличить, если для измерения окраски используют фотометр. Максимум абсорбции света раствором роданида железа в смеси амилового спирта и эфира находится около 500 мμ.

#### **Определение следов железа роданидом после осаждения в виде гидроокиси или сульфида железа**

В приводимом ходе анализа следы железа осаждают вместе с гидратом двуокиси марганца или с сульфидом кадмия в качестве соосадителей и затем определяют роданидом в присутствии ацетона, добавляемого для повышения чувствительности и устойчивости окраски. Разумеется, для определения железа после его выделения можно применить и другие чувствительные методы, следует только учесть возможное влияние соосадителя и других посторонних веществ.

#### **Реактивы**

*Соляная кислота.* Если при подготовке анализируемого вещества расходуются небольшие количества кислоты, то можно применять реактив ч. д. а. без дополнительной очистки. В других случаях ее надо перегнать в приборе из стекла пайрекс.

или же, еще лучше, приготовить, насыщая дважды перегнанную воду хлористым водородом, который получают, добавляя по каплям серную кислоту к соляной.

*Раствор аммиака.* Пропускают газообразный аммиак в воду или перегоняют концентрированный раствор его. Сохранять в покрытой церезином склянке.

*Перманганат калия, 0,5%-ный раствор.*

*Хлорид или сульфат кадмия, 0,1 М раствор.* В случае необходимости его очищают от следов железа, применяя описанный ниже метод с двуокисью марганца.

*Сегнетова соль, 20%-ный раствор.* Железо удаляют из раствора в виде сульфида, применяя в качестве коллектора сульфид кадмия (см. ниже).

*Раствор сульфида аммония.* Готовят из очищенных сероводорода и аммиака. Сероводород для получения этого реактива рекомендуется готовить из сульфида натрия.

*Роданидный реактив.* К 20 мл 1,5 М роданида калия добавляют 8 мл соляной кислоты (1 : 1), 50 мл. ацетона и разбавляют до 100 мл водой.

*Этанол.*

### *Ход анализа*

Подготовка анализируемого вещества. Кислоты (соляную, азотную и т. д.) выпаривают почти досуха в кварцевой чашке (но не в платиновой, так как платиновые изделия всегда содержат железо, извлекаемое кислотами). Необходимо принимать меры против попадания пыли и стекания в чашку конденсирующейся жидкости. При выпаривании соляной кислоты потеря железа не наблюдается.

Аммиак выпаривают почти досуха в платиновой или кварцевой посуде.

Соли растворяют в воде, подкисленной соляной кислотой; для анализа берут 10—20 г соли.

Осаждение гидроокиси железа с коллектором гидратом двуокиси марганца. Осаждение удобно производить при объеме анализируемого раствора в 50—100 мл, хотя можно применять и большие объемы; содержание железа должно составлять не менее 1 γ; в растворе должно быть не менее 1 мл соляной кислоты (1 : 1). На каждые 100 мл анализируемого раствора добавляют 0,5 мл перманганата калия, аммиак до явственного запаха и 1 мл этанола. В присутствии больших количеств таких металлов, как цинк, свинец и т. д., аммиак добавляют лишь до образования очень малого не исчезающего осадка. Нагревают до кипения и выдерживают при температуре, близкой к точке кипения, до тех пор, пока осадок



$MnO_2 \cdot xH_2O$  не коагулирует. Отфильтровывают через небольшой фильтр (диаметр 50 мм) из неплотной фильтровальной бумаги, промытый предварительно горячей разбавленной соляной кислотой и затем водой. Осадок промывают небольшими порциями воды, затем для удаления воды несколькими миллилитрами ацетона, которым сначала споласкивают стенки стакана, где производилось осаждение. Стряхивают ацетон из трубки воронки и дают испариться большей части его из фильтра и осадка. Далее, в стакан, в котором производилось осаждение, приливают 5 мл роданидного реактива, чтобы растворить осадок, приставший к стенкам, и переносят затем раствор на фильтр. Фильтрат собирают в сухую мерную колбу (10 мл); фильтр промывают реактивом, и, наконец, реактивом доводят жидкость в мерной колбе до метки. Если эти операции производить без промедления, то изменение концентрации ацетона вследствие испарения его из раствора так мало, что не имеет значения.

Сейчас же после доведения раствора до метки определяют его прозрачность с соответствующим светофильтром (стр. 212). При построении калибровочной кривой в сухие мерные колбы (10 мл) помещают 0,10; 0,20 и 0,30 мл 0,001 или 0,002%-ного раствора железа, полученного разбавлением более крепкого раствора. Разбавляют до метки ацетоновым реактивным раствором и определяют прозрачность. Влиянием воды, вводимой с раствором железа, можно пренебречь.

Следует поставить слепой опыт, чтобы определить количество железа, вводимого реактивами.

Осаждение железа в виде сульфида с коллектором сульфидом кадмия. К нейтральному или слабокислому анализируемому раствору, смешанному в случае присутствия алюминия, хрома и т. п. с достаточным количеством чистой сегнетовой соли, добавляют 1 мл раствора кадмия и небольшой избыток сульфида аммония. Если в растворе имеются элементы, образующие сульфиды, растворимые в избытке сульфида аммония, то берут такое количество последнего, какое необходимо для их растворения. Дают постоять 0,5—1 час, изредка перемешивая, и отфильтровывают через небольшой предварительно промытый бумажный фильтр. Осадок промывают водой, содержащей немного сульфида аммония, растворяют в теплой соляной кислоте (1 : 1) и раствор переводят в сосуд, в котором производилось осаждение. Кипятят до удаления сероводорода и выделяют железо в виде гидроокиси с коллектором двуокисью марганца, как это описано выше.

Если первоначальный раствор содержал тартраты, оксалаты и т. п., осадок растворяют в горячей разбавленной азотной кислоте, добавляют избыток раствора перманганата калия и нагревают до разрушения органических веществ.

Чувствительный метод определения железа основывается на образовании оранжево-красного комплекса  $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$  между *о*-фенантролином и ионом железа (II). Интенсивность окраски не зависит от pH в пределах 2—9; при pH ниже 2 окраска появляется медленно и значительно слабее. Комплекс очень устойчив; растворы его не меняют окраски в течение многих месяцев. Окраска раствора строго подчиняется закону Бера.

Железо (III) можно восстановить до двухвалентного хлоридом гидроксилamina или гидрохиноном.

Определению посредством *о*-фенантролина мешают окрашенные ионы и следующие элементы <sup>17</sup>. Серебро и висмут образуют осадки. Некоторые двухвалентные металлы, как, например, кадмий, ртуть и цинк, образуют с реактивом малорастворимые комплексы и этим уменьшают интенсивность окраски, вызванной железом; их влияние, однако, можно устранить добавлением большого избытка реактива. При содержании железа 2  $\gamma$ /мл максимально допустимые концентрации этих ионов около 50  $\gamma$ /мл для Cd, 1  $\gamma$ /мл для Hg и 10  $\gamma$ /мл для Zn.

Ртуть (I) может присутствовать в концентрации до 10  $\gamma$ /мл (pH 3—9). Бериллий в концентрации 50  $\gamma$ /мл при pH 3,0—5,5 не мешает, при pH ниже 3 он образует с реактивом устойчивый комплекс, а при pH выше 5,5 выпадает в виде гидроокиси. Молибден (VI) при pH больше 5,5 не мешает, в более кислых растворах образует муть. Вольфраматы уменьшают интенсивность окраски, но в концентрации 5  $\gamma$ /мл их влияние не сказывается. Медь может присутствовать в концентрации до 10  $\gamma$ /мл при pH 2,5—4,0. Никель мешает, изменяя оттенок окраски и увеличивая прозрачность при длинах волн ниже 540  $m\mu$ ; его концентрация не должна превышать 2  $\gamma$ /мл. Кобальт образует желтую окраску и его содержание не должно быть выше 10  $\gamma$ /мл при pH 3—5. Концентрация олова (II) не должна быть больше 50  $\gamma$ /мл (pH = 2,5).

Оксалаты и тартраты в концентрации до 500  $\gamma$ /мл не мешают, если только pH больше 6 (при наличии оксалатов) или больше 3 (в присутствии тартратов). В присутствии пирофосфатов pH раствора должен быть выше 6; в этих условиях  $P_2O_7^{4-}$  в концентрации 50  $\gamma$ /мл вызывает ошибку всего в 1% при определении 2  $\gamma$ /мл железа <sup>18</sup>. Фосфаты могут присутствовать в концентрации

<sup>16</sup> Fortune, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 60 (1938); Thiel, Heinrich, van Hengel, B. 71B, 756 (1938); Saywell, Cunningham, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 67 (1937).

<sup>17</sup> Fortune, Mellon, l. c.

<sup>18</sup> Если после добавления *о*-фенантролина и восстановителя (гидрохинон) дать смеси постоять 0,5 часа, то 50  $mg$  P (пирофосфат) в 25  $ml$  раствора при pH = 3,5 не мешают при определении 0,2  $mg$  железа. Hummel, Willard, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 14 (1938).

$\text{PbO}_2$  до 20  $\gamma/\text{мл}$  ( $\text{pH} = 2-9$ ). Фториды (500  $\gamma/\text{мл}$ ) не мешают, если  $\text{pH}$  больше 4,0. Хлориды и сульфаты не влияют, по крайней мере, в умеренных количествах. Если имеются в заметных количествах перхлораты, то может образоваться осадок труднорастворимого перхлората *о*-фенантролина.

Большим преимуществом *о*-фенантролина является возможность его применения в слабокислых растворах, в которых многие металлы не осаждаются в виде гидроокисей, фосфатов и т. п. соединений.

$\alpha, \alpha'$  (или 2,2')-Дипиридил<sup>18a</sup> и 2,2'2"-трипиридил<sup>19</sup>. Эти реактивы очень сходны с *о*-фенантролином и могут его заменять, не имея, в общем, никаких преимуществ по сравнению с ним. Недостатком трипиридила является его очень чувствительная реакция с кобальтом и медью и почти столь же чувствительная с никелем.

### Специальные растворы

**Гидрохинон.** 1%-ный раствор в буферной смеси ацетата натрия и уксусной кислоты, имеющей  $\text{pH}$  около 4,5 (смесь 65  $\text{мл}$  0,1 *М* уксусной кислоты и 35  $\text{мл}$  0,1 *М* ацетата натрия). Раствор сохраняют на льду и заменяют свежим, как только в нем появится окраска.

**Ацетат натрия.** Удобными концентрациями являются 2*М* и 0,2 *М*.

**о-Фенантролин,** 0,5%-ный водный раствор моногидрата, получаемый при нагревании.

### Ход анализа<sup>20</sup>

В мерную колбу (25  $\text{мл}$ ) помещают аликвотную часть анализируемого раствора с содержанием 0,2—0,5  $\text{мг}$  железа при работе с колориметром Дюбоска или же 0,01—0,2  $\text{мг}$  при пользовании фотометром (кювета 1  $\text{см}$ ). В другой такой же аликвотной части раствора с индикатором бромфенолсиним определяют объем раствора ацетата натрия, который необходимо добавить, чтобы довести  $\text{pH}$  до 3,5, и найденный объем добавляют к анализируемой аликвотной части. Далее прибавляют по 1  $\text{мл}$  растворов гидрохинона и *о*-фенантролина, оставляют на час для полного восстановления железа, разбавляют до метки водой и определяют экстинкцию раствора со светофильтром, имеющим максимум прозрачности при 480—520  $\text{м}\mu$ . Применяя колориметр, берут для

<sup>18a</sup> ★ Метод определения железа (II) в минералах и горных породах  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем, см.: Алимарин, Зав. лаб. 9, 545 (1940). ★

<sup>19</sup> Moss, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 862 (1942). В работе содержатся указания о применении этих реактивов.

<sup>20</sup> Nimsel, Willard, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 14 (1938).

сравнения стандарт, содержащий приблизительно такое же количество железа. О мешающем влиянии алюминия и фосфатов см. сноску 47, стр. 229.

**Примечание.** Если пользуются в качестве восстановителя хлоридом гидроксилamina (вместо гидрохинона), то поступают следующим образом. К слабокислому анализируемому раствору прибавляют 1 мл 10%-ного хлорида гидроксилamina и добавлением ацетата натрия доводят рН раствора до 3—6. Прибавляют 1 мл 0,5%-ного о-фениantroляна, перемешивают, разбавляют до 25 мл и определяют экстинкцию раствора через 5—10 мин. (или через 1 час, если присутствует много пиррофосфата). Стандартные растворы готовят так же; желательно, чтобы конечный рН их был такой же, как и в анализируемом растворе.

#### **В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ МЕРКАПТОУКСУСНОЙ (ТИОГЛИКОЛЕВОЙ) КИСЛОТЫ<sup>21</sup>**

Меркаптоацетаты (например, аммонийная соль  $\text{HSCH}_2\text{COONH}_4$ ) реагируют в аммиачной среде с солями железа, образуя растворимое соединение пурпурно-красного цвета. Окраска получается как с железом (II), так и с железом (III). Определение производят в щелочной среде, что является недостатком метода. Кроме того, многие металлы, в том числе кобальт, никель, свинец, висмут, ртуть (I), уран ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), серебро и золото, образуют с реактивом более или менее интенсивную окраску. Окраски, образуемые ионами кобальта (желто-красная) и уранила (оранжевая), очень интенсивны. Марганец (II) окрашивает раствор в янтарно-желтый цвет, если его встряхивать или перемешивать (окисление кислородом воздуха), однако окраска исчезает через несколько минут, так что этот элемент при концентрации до 100  $\gamma/\text{мл}$  не мешает определению железа. Некоторые металлы, в том числе медь, мышьяк (III), олово (II), цинк и кадмий, ослабляют окраску, вызываемую железом, однако их вредное влияние можно уменьшить, добавляя большие количества реактива. Соли щелочных металлов в очень высоких концентрациях несколько уменьшают интенсивность окраски. Анионы лишь слабо влияют на окраску, вызываемую железом. Хлориды, фториды, ортофосфаты, тартраты, оксалаты, цитраты и ацетаты в концентрации до 5000  $\gamma/\text{мл}$  не мешают. Пиррофосфаты в концентрации 5000  $\gamma/\text{мл}$   $\text{P}_2\text{O}_5$  вызывают ошибку до —8% при определении 1  $\gamma/\text{мл}$  железа. Азотистая кислота и цианиды должны отсутствовать. Молибдаты дают желтую окраску при относительно высоких концентрациях. Вольфраматы в концентрациях, превышающих 20  $\gamma/\text{мл}$ , дают с реактивом синюю окраску.

Окрашенные растворы тиогликолята железа строго подчиняются закону Бера; интенсивность окраски не зависит от точ-

<sup>21</sup> Swank, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 7 (1938); Lyons, J. Am. Chem. Soc. 49, 1916 (1927).

ной концентрации реактива и от pH раствора (при pH 6—11). Окраска довольно устойчива и сохраняется не менее 6 час. при стоянии на рассеянном дневном свете и 12 час. или дольше при нахождении в темноте. Обесцветившиеся растворы восстанавливают первоначальную окраску при встряхивании (окисление кислородом воздуха).

#### Ход анализа

К приблизительно нейтральному анализируемому раствору прибавляют 2 мл раствора меркаптоацетата аммония, полученного нейтрализацией 10%-ного раствора меркаптоуксусной кислоты аммиаком, затем 10 мл 3—4 М аммиака и разбавляют до 100 мл водой. Сравнивают с приготовленным таким же образом стандартом или же определяют экстинкцию раствора. Определение железа по этому методу удобно производить, если количество его в 100 мл колориметрируемой жидкости равно 0,05—0,2 мг. Максимум поглощения света растворами меркаптоацетата железа лежит при 530—540 мμ.

Рекомендуется производить колориметрирование непосредственно после добавления реактивов.

#### Г. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Среди других реактивов, применявшихся при определении железа, можно указать на следующие: сульфосалициловая<sup>22</sup> и салициловая<sup>23</sup> кислоты, салицилальдоксим<sup>24</sup>, феррон (7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфокислота)<sup>25</sup>, 8-оксихинолин-5-сульфокислота<sup>26</sup>, о-оксихинолин<sup>27</sup>, ацетилацетон<sup>28</sup>, галловая кислота<sup>29</sup>, пиримидон<sup>30</sup>, аллоксантин<sup>31</sup>, нитрозо-R-соль<sup>32</sup>, купферон<sup>33</sup>, протока-

<sup>22</sup> Alten, Weiland, Hille, Z. anorg. Chem. 215, 81 (1933); Thiel van Hengel, B. 70, 2491 (1937).

<sup>23</sup> Mehlig, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 136 (1938); Scott, Analyst 66, 142 (1941).

<sup>24</sup> Howe, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 448 (1940).

<sup>25</sup> Yoe, J. Am. Chem. Soc. 54, 4139 (1932); Yoe, Hall, ibid. 59, 872 (1937); Swank, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 406 (1937).

<sup>26</sup> См. стр. 120.

<sup>27</sup> Труднорастворимый зеленовато-черного цвета оксихинолат железа (III) образуется при pH около 3; его можно экстрагировать хлороформом или же отфильтровать и растворить в этаноле. Ванадий реагирует сходным образом.

<sup>28</sup> Combes, C. r. 105, 868 (1887); Pulsifer, J. Am. Chem. Soc. 26, 967 (1904).

<sup>29</sup> Bernoulli, Helv. Chim. Acta 9, 835 (1926).

<sup>30</sup> van Urk, Pharm. Weekblad 63, 1121 (1926).

<sup>31</sup> Denigès, C. r. 180, 519 (1925).

<sup>32</sup> Sideris, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 756 (1942).

<sup>33</sup> См. стр. 211 (Paulais).

теховая кислота <sup>34</sup>, койевая кислота (2-оксиметил-5-окси-8-пирон) <sup>35</sup>, сульфид аммония <sup>36</sup>, ферроцианид и соляная кислота <sup>37</sup>.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### А. ПЕСОК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛА

##### Ход анализа <sup>38</sup>

0,5 пробы сплавляют с 5 г карбоната натрия, сплав обрабатывают разбавленной соляной кислотой, выпаривают досуха и удаляют кремнекислоту обычным путем, двукратным выпариванием с соляной кислотой. Осадки кремнекислоты соединяют, прокалывают и удаляют SiO<sub>2</sub>, выпаривая раствор со смесью плавиковой и серной кислот. Нелетучий остаток сплавляют с 1 г карбоната натрия, сплав растворяют в разбавленной соляной кислоте и присоединяют раствор к фильтрату от кремнекислоты. Добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, кипятят 1—2 мин. и осаждают избытком аммиака. Осадку дают отстояться, отфильтровывают и промывают горячей водой. Осадок затем растворяют в 10 или 20 мл соляной кислоты (1 : 1) и раствор разбавляют в мерной колбе до 100 мл. В аликвотной части (25 мл) определяют железо по роданидному или другому способу. Слепой опыт проводят через весь ход анализа.

##### Б. ВОДА

Перед определением железа в природных водах часто бывает необходимо предварительно его сконцентрировать. В одном из способов это достигается осаждением гидроокиси железа при коллекторе двуокиси марганца, как это описано на стр. 220. Этот метод не применим к водам, содержащим вещества, мешающие осаждению гидроокиси железа, и лучше им не пользоваться, если вода окрашена органическими веществами. При другом, обычно применяемом методе, железо концентрируют выпариванием воды.

##### Ход анализа <sup>39</sup>

100 мл воды выпаривают досуха в кварцевой или фарфоровой чашке и, если присутствуют органические вещества, сухой

<sup>34</sup> Pereira, J. Biol. Chem. 137, 417 (1941).

<sup>35</sup> Moss, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 612 (1941).

<sup>36</sup> Roelen. Z. anal. Chem. 117, 385 (1939). В щелочной тартратной среде образуется синевато-зеленая коллоидная суспензия сульфида железа (II); метод пригоден для определения железа в алюминии.

<sup>37</sup> См. стр. 129, а также: Havemann, Angew. Chem. 54, 263 (1941).

<sup>38</sup> Lundell, Knowles, J. Am. Ceram. Soc. 11, 122 (1928); Thürmer, Glashütte 68, 857 (1938).

<sup>39</sup> Приводимый здесь ход анализа сходен с данным в руководстве: Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, American Public Health Association, стр. 42, 7-е изд., 1933.

остаток *осторожно* прокаливают<sup>40</sup>. Охлаждают, добавляют 1 мл соляной кислоты (1 : 1), затем 1—2 мл воды и нагревают 10 мин. на водяной бане, чтобы растворить все вещества, растворимые в этих условиях. Разбавляют 10 мл воды<sup>41</sup>, добавляют каплю 0,1 н. раствора перманганата и определяют железо по роданидному методу (стр. 218). Для определения можно также применить *о*-фенантролин или меркаптоуксусную кислоту, не добавляя перманганата калия. Этими реактивами, а не роданидом, следует пользоваться, если в анализируемой воде много сульфатов.

### В. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Разрушение органических веществ сухим сжиганием (озоление) имеет некоторые преимущества: при этом методе для слепого опыта можно получить малые значения; для анализа можно брать относительно небольшие навески анализируемого вещества, так как конечный раствор легко получать в небольшом объеме. Но если не принять мер предосторожности, то можно извлечь не все железо, имеющееся в анализируемом веществе. Возможна также потеря железа вследствие взаимодействия золы с веществом чашки (кварцевой или фарфоровой), если озоление производится при слишком высокой температуре или если количество золы очень мало. Потери железа также могут происходить вследствие улетучивания его, если в веществе было много хлоридов<sup>42</sup>, или в результате захватывания его кремнекислотой и другими нерастворимыми веществами, остающимися после обработки золы кислотой. При озолении образуется пирофосфат, и если его много, то для удовлетворительного определения железа его следует превратить в фосфат, для чего кислый раствор нагревают или дают ему постоять некоторое время. Эти затруднения отпадают при разрушении органического вещества мокрым путем кислотами.

Ниже описываются оба метода разрушения органического вещества. Детали хода анализа по этим методам могут меняться при разных биологических материалах, и поэтому приводимые указания имеют целью дать лишь общее направление и их следует уточнять применительно к отдельному конкретному случаю.

<sup>40</sup> При желании воду можно выпарить в посуде из стекла пайрек и разрушить органические вещества в остатке нагреванием с азотной и хлорной кислотами. Если требуется разрушение органических веществ, то этот путь обеспечивает наиболее полное растворение железа.

<sup>41</sup> Если после разавления остается нерастворимый осадок, его отфильтровывают, обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот и исследуют на железо обычным путем.

<sup>42</sup> Эти потери можно предотвратить, если вещество перед озолением смочить раствором едкого натра, Hoffman, Schweitzer, Dabby, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed 12, 454 (1940).

Для конечного определения рекомендуется *о*-фенантролиновый метод (или *α,α'*-дипиридиловый), так как определению железа по этому методу не мешают сульфаты и фосфаты; пирофосфаты мешают лишь отчасти, а следы других металлов, встречающихся в концентрациях, обычных для биологических материалов, не мешают <sup>43</sup>.

Если имеется много меди, то ее следует осадить сероводородом в кислой среде. При количествах, не превышающих 0,2 мг/25 мл, медь почти не мешает.

Подробности различных методов определения железа в биологических материалах см. в оригинальных работах <sup>44</sup>.

### Ход анализа

Озоление сухим путем. 3—4 г исследуемого вещества, содержащего железо в концентрации около 10 γ/г, озоляют при 550° в кварцевой или фарфоровой чашке <sup>45</sup>. Сжигают в муфельной печи, но не на пламени горелки, добавляют 5 мл соляной кислоты (1:2) и нагревают до тех пор, пока не выяснится, что все растворимые вещества растворились. Разбавляют водой и отфильтровывают через небольшой фильтр, промытый предварительно горячей разбавленной соляной кислотой. Фильтрат собирают в мерную колбу (25 или 50 мл). Фильтр промывают малыми количествами горячей воды. Если имеется много нерастворившегося вещества (уголь, кремнекислота и т. д.), то фильтр вместе с содержимым сжигают и прокаливают

---

<sup>43</sup> При анализе некоторых пищевых продуктов столкнулись с мешающим веществом или веществами, которые понижали результаты при применении дипиридинового метода независимо от того, разрушалось ли органическое вещество сухим или мокрым путем. Для того чтобы избежать этой ошибки, рекомендуют отделять железо осаждением сульфида в аммиачном растворе. Jackson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 302 (1938).

<sup>44</sup> а) Роданидный метод: Stugart, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 3, 390 (1931); Roberts, Beardsley, Taylor, *ibid.* 12, 365 (1940); Hoffman, Schweitzer, Dabby (см. сноску 42). 6) Определение посредством тногликолевой кислоты: Leavell, Ellis, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 46 (1934); Koenig, Johnson, J. Biol. Chem. 142, 233 (1942). в) *о*-Фенантролиновый и дипиридиловый методы: Jackson (см. сноску 43), Hummel, Willard, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 14 (1938); Saywell, Cunningham, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 67 (1937); Koenig, Johnson, J. Biol. Chem. 143, 159 (1942); Thorp, Biochem. J. 35, 672 (1941); Schaefer, Biochem. Z. 304, 417 (1940).

<sup>45</sup> Если имеется опасность улетучивания железа (в присутствии заметных количеств хлоридов), то добавляют 1 н. едкий натр в количестве 4—5 мл на каждый грамм вещества, высушивают и сжигают. После смачивания едким натром сжечь весь углерод затруднительно и поэтому необходимо черный остаток извлечь разбавленной кислотой, чтобы удалить соли, покрывающие частицы угля, отфильтровать, промыть горячей водой и снова сжечь фильтр с содержимым.



в платиновом тигле <sup>46</sup> до получения светлоокрашенного остатка. Добавляют 1—2 капли серной кислоты (1:1), затем 1—2 мл плавиковой кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, споласкивают стенки тигля водой, прибавляют 1—2 капли серной кислоты и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Добавляют в тигель 1—2 мл воды, нагревают и раствор сливают в мерную колбу. Если раствор в тигле после разбавления водой не совсем прозрачен, то его фильтруют.

Раствор в мерной колбе разбавляют до метки и в аликвотной части его (в 10 мл из 25 при количествах железа 10 — 20 γ на 1 г пробы) определяют железо при помощи *o*-фенантролина (или *α,α'*-дипиридила), следуя общим указаниям, приведенным на стр. 223 <sup>47</sup>.

Необходимо ставить слепой опыт.

Окисление мокрым путем. 1—2 г пробы, содержащей не менее 20 γ железа, помещают в небольшую колбу Кьельдаля <sup>48</sup>, смачивают водой и добавляют 5 мл концентрированной азотной и 2 мл концентрированной серной кислот. Осторожно нагревают и, когда смесь начнет обугливаться, добавляют время от времени малыми порциями — по несколько капель — азотную кислоту <sup>49</sup> до тех пор, пока после выпаривания до появления паров серной кислоты не получится бесцветная или едва желтоватая жидкость. Охлаждают, добавляют 2—3 мл воды и выпаривают до образования паров серной кислоты; добавление воды и

<sup>46</sup> Для удаления железа тигель перед употреблением несколько часов нагревают с соляной кислотой (1:1).

<sup>47</sup> Если в анализируемом веществе содержится много алюминия и фосфатов, то при анализе по этому методу для железа получаются пониженные результаты вследствие захватывания его осадком фосфата алюминия, выпадающего в слабокислой среде. Этого можно избежать, добавляя 2 мл 10%-ного цитрата аммония до того, как pH раствора доведен до 3,5. Для восстановления железа в присутствии цитрата нельзя вместо гидрохинона применять гидроксиламин. Большие количества пиродифосфата (50 мг Р при 0,1 мг Fe) не мешают определению, если только золу нагревают с соляной кислотой (1:1) в течение 15 мин. при 100°. При этих условиях после добавления фенантролина достаточно 15-минутного стояния для полного развития окраски. Cowling, Venpe, J. Assoc. Official Agr. Chem. 25, 555 (1942).

<sup>48</sup> Можно также воспользоваться конической колбой (250 мл); в горло колбы вставляют небольшую воронку.

<sup>49</sup> Окисление можно закончить хлорной кислотой. После предварительного окисления азотной кислотой добавляют 1 мл 60%-ной хлорной кислоты и нагревают до несколько более высокой температуры, чем это необходимо для появления белых паров. Если раствор при этом не обесцвечивается, то продолжают нагревание, добавляя, в случае надобности, еще хлорной кислоты. Затем продолжают обработку, как описано выше, добавляя воду и выпаривая до появления белых паров, чтобы разрушить нитрозилсерную кислоту, которая может образоваться.

выпаривание повторяют<sup>50</sup>. Наконец, охлаждают и разбавляют водой в мерной колбе до 25 мл<sup>51</sup>.

В аликвотной части (10 мл) разбавленного раствора определяют объем аммиака (1 : 1), требуемого для нейтрализации кислоты, для чего добавляют каплю раствора метилоранжевого и титруют аммиаком до тех пор, пока окраска не будет чуть отличаться от красной. Другие 10 мл разбавленного раствора помещают в мерную колбу (25 мл), добавляют найденный титрованием объем аммиака и затем 5 мл раствора гидрохинона в ацетатном буфере (100 г трехводного ацетата натрия, 400 мл ледяной уксусной кислоты и 2 г гидрохинона разбавляют водой до 1 л)<sup>52</sup>. Добавляют 1 мл 0,5%-ного о-фенантролина и разбавляют до метки<sup>47</sup>. Через час определяют прозрачность. Стандарты, служащие для построения калибровочной кривой, обрабатывают точно так же, как и анализируемый раствор. Следует ввести поправку на содержание железа в реактивах.

---

<sup>50</sup> Если при этом выделяется сульфат кальция, то нитрозилсерную кислоту разрушают, добавляя к горячей концентрированной серной кислоте 30%-ную перекись водорода в количестве 1 мл (или персульфат аммония, см. стр. 304).

<sup>51</sup> Если раствор содержит какие-либо нерастворимые вещества, его фильтруют, собирают фильтрат в мерную колбу. Промытый на фильтре осадок желательно исследовать на наличие в нем железа (стр. 28).

<sup>52</sup> Гидрохинон растворяют в смеси ацетата натрия и уксусной кислоты лишь по мере надобности, так как при стоянии раствор окрашивается и становится непригодным.

## ГЛАВА XIV

### ЗОЛОТО

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Методы, применяемые для отделения золота от большинства элементов, основаны на том, что его легко восстановить до металла<sup>1</sup>. Применяя подходящие коллекторы, золото легко осадить такими восстановителями, как хлорид олова (II), цинк и магний<sup>2</sup>. В качестве коллектора применяют ртуть, хлорид ртути (I), свинец и теллур. Особенно пригоден теллур; осадок теллура, получаемый при восстановлении хлоридом олова (II), содержит золото в виде теллурида. Осадок можно растворить в царской водке; переходящий в раствор теллур не мешает последующему определению золота посредством роданина. Если же золото определяют посредством хлорида олова (II), то теллур удаляют, например, сильным прокаливанием, причем двуокись теллура улетучивается. Указания, как проводить соосаждение с теллуром, будут даны позже — при описании роданинового метода определения золота<sup>3</sup>. С помощью этого метода золото можно отделить от больших количеств железа, меди, свинца и других металлов (см. ниже табл. 26). Палладий, платина, ртуть и частично серебро соосаждаются вместе с золотом. Малые количества других металлов могут также попасть в осадок, однако обычно они не мешают анализу, так как коллектор (теллур) берут в очень небольших количествах, и поэтому абсолютные количества металлов, увлекаемые в осадок, так малы, что ими можно пренебречь.

Золото можно осадить из горячего раствора в соляной кислоте (1:10) различными органическими веществами, как, например, метолом, *n*-фенилендиамином и гидрохиноном<sup>4</sup>. Палладий, пла-

---

<sup>1</sup> Можно попутно сослаться на хорошо известный метод выделения золота, применяемый в пробирном анализе, при котором пробу сплавляют со смесью окиси свинца, восстановителя и флюса. Золото при этом собирается в корольке свинца, из которого его после капелирования и разделения (квартования) выделяют в виде чистого металла. Хотя при этом методе золото определяют путем взвешивания, но ясно, что металл можно растворить и в полученном растворе определить золото колориметрически, если корольек настолько мал, что его нельзя точно взвесить.

<sup>2</sup> См., например, стр. 237.

<sup>3</sup> Используя теллур в качестве коллектора для золота при объемном определении, его осаждали сернистым газом из раствора в соляной кислоте (1:10). Этим путем можно было количественно выделить 0,01 мг золота из 10 л раствора, применяя всего 200 мг теллура. Pollard, *Analyst* 62, 597 (1937).

тина, теллур и селен при этих условиях не осаждаются, и соосаждение палладия и платины вместе с золотом почти не наблюдается. Возможность осаждения золота этим путем из очень разбавленных растворов не была исследована.

При определении золота в морской воде его осаждают сульфидом аммония при коллекторе сульфиде свинца<sup>5</sup>. Этим путем можно количественно выделить 1 γ золота из 1000 л воды. В качестве адсорбента для золота при его определении в речной воде применяют уголь<sup>6</sup>; уголь затем озоляют, золу растворяют и золото определяют хлоридом олова (II) или роданином (стр. 237).

Золотохлористоводородная кислота из солянокислой среды извлекается этиловым эфиром и этилацетатом<sup>7</sup>, и это дает возможность не только выделять малые количества золота, но и отделять

Таблица 24

Полнота извлечения золотохлористоводородной кислоты эфиром \*

Вытяжка	Золото в эфирном слое, г	
	из водного раствора	из раствора в 10%-ной HCl
Первая . . . .	0,4031	0,982
Вторая . . . .	0,197	0,017
Третья . . . .	0,108	0,0005
Четвертая . . .	0,067	—

\* Раствор, содержащий 1 г золота в виде золотохлористоводородной кислоты в 100 мл воды или соляной кислоты, взбалтывали с равным объемом этилового эфира, насыщенного водой.

их от платины, палладия и других элементов. Некоторые из результатов исследований, относящихся к извлечению эфиром<sup>8</sup>, приведены в табл. 24 и 25.

Отметим, что при понижении концентрации золота в водной фазе экстракция его этими растворителями становится более затруднительной.

<sup>4</sup> Beamish, Russel, Seath, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **9**, 174 (1937); Seath, Beamish, *ibid.* **9**, 373 (1937).

<sup>5</sup> Haber, Z. angew. Chem. **40**, 303 (1927); Haber, Jaenicke, Z. anorg. Chem. **147**, 156 (1925).

<sup>6</sup> Кропачев, Советская золотопромышленность № 8, 46 (1935).

<sup>7</sup> Lenher, Kao, J. Phys. Chem. **30**, 126 (1926).

<sup>8</sup> Mylius, Z. anorg. Chem. **70**, 203 (1911); Mylius, Hüttner, B. **44**, 1315 (1911).

## Извлечение эфиром различных металлов в виде хлоридов \*

Элемент	Концентрация HCl, %				
	1	5	10	15	20
	Количество металла, переходящего в эфирный слой, %				
As <sup>III</sup>	0,2	0,7	7	37	68
Au <sup>III</sup>	84	98	98	—	95
Cu <sup>II</sup>	Следы	—	0,05	—	0,05
Fe <sup>III</sup>	Следы	0,1	8	92	99
Hg <sup>II</sup>	13	—	0,4	—	0,2
Ir <sup>IV</sup>	Следы	—	0,02	—	5
Ni	Следы	—	Следы	—	Следы
Pd <sup>II</sup>	Следы	—	0,02	—	—
Pt <sup>IV</sup>	Следы	—	Следы	—	Следы
Sb <sup>III</sup>	0,3	8	22	13	6
Sb <sup>V</sup>	Следы	25	6	22	81
Sn <sup>IV</sup>	0,8	10	23	28	17
Te <sup>IV</sup>	Следы	0,2	3	12	34
Zn	Следы	—	0,03	—	0,2

\* Солянокислый раствор, в 100 мл которого содержалось 1 г металла в виде хлорида, взбалтывали с равным объемом этилового эфира, насыщенного водой. По другим данным (см. Гиллебранд, Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 129, М. Л., 1935) из солянокислого раствора также извлекаются следующие элементы; As<sup>V</sup> очень слабо; Ga 97%; Ge около 50%; Mo<sup>VI</sup> 80—90%; Sn<sup>II</sup> 15—30%; Ti<sup>III</sup> 90—95%. Почти не экстрагируются металлы: Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe<sup>II</sup>, Pb, Mn, Ni, Os, редкие земли, Ti, Th, U, W и Zr. В виде следов, повидимому, извлекаются V<sup>IV</sup> и V<sup>V</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Колориметрически золото можно определить: 1) восстановлением до металла, образующего при соответствующих условиях очень устойчивые коллоидные растворы; 2) по образованию труднорастворимого, окрашенного в красный цвет соединения с диметил- или диэтиламинобензилиденроданином, также образующего коллоидные взвеси, и, наконец, 3) при помощи некоторых органических соединений, образующих интенсивно окрашенные продукты окисления под действием солей золота (III). При всех

этих методах различные посторонние вещества мешают, и золото поэтому предварительно отделяют от других составных частей анализируемого вещества. Определение по окраске коллоидных растворов металла более специфично, но зато менее чувствительно, чем определение при помощи других методов<sup>9</sup>. Роданиновый метод рекомендуется при анализе веществ, не содержащих палладия и больших количеств серебра.

#### А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ ХЛОРИДА ОЛОВА(II)

Для применения в колориметрии пригодны различные реактивы, восстанавливающие растворы солей золота (III) с образованием коллоидных растворов металла.

Лучшим реактивом из числа предложенных для этой цели является, пожалуй, хлорид олова (II)<sup>10</sup>.

Как известно, окраска и устойчивость коллоидных растворов золота сильно зависят от концентрации электролитов в растворе.

Стандартные растворы, служащие для получения калибровочной кривой или применяемые для сравнения, должны иметь ту же кислотность и концентра-

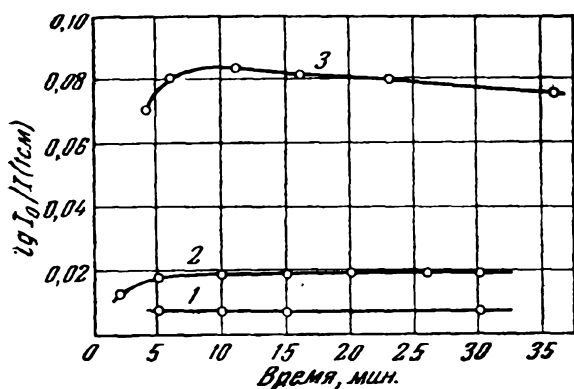


Рис. 31. Соотношение между временем стояния и оптической плотностью суспензий золота при определении его хлоридом олова (II) при различных концентрациях золота:

1 — 0,44 г/мл; 2 — 1,1 г/мл; 3 — 4,4 г/мл. Концентрация НС около 1 н.

цию солей, что и анализируемый раствор. Часто эти условия можно выполнить лишь после выделения золота и последующего его растворения. Большое значение имеет концентрация соляной кислоты при определении золота посредством хлорида олова (II)<sup>11</sup>. При низкой кислотности (0,1 н. или менее) коллоидный раствор имеет желтую окраску; при более высокой кислотности (около

<sup>9</sup> За исключением, может быть, метода, при котором золото восстанавливается на поверхности хлорида ртути (I).

<sup>10</sup> О применении хлорида α-нафтиламина в качестве реактива для колориметрического определения золота см.: Паульсен, Певзнер, ЖПХ 11, 697 (1938).

<sup>11</sup> Fink, Putnam, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 468 (1942).

0,5 н.) — пурпурную, переходящую в синюю в еще более кислой среде. При низкой кислотности окраска образуется быстрее и, кроме того, суспензии, полученные в слабокислых растворах, более устойчивы. Поэтому лучше производить реакцию при невысокой кислотности. Тем не менее удовлетворительные результаты можно получить и при относительно высокой кислотности. На рис. 31 и 32 изображена зависимость между интенсивностью окраски, временем стояния растворов и концентрацией золота в 1 н. соляной кислоте.

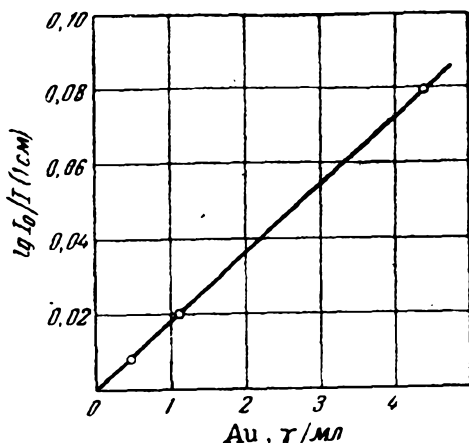


Рис. 32. Определение золота хлоридом олова (II).

К 20 мл раствора золота в 1 н. соляной кислоте добавлено 2 мл 10%-ного хлорида олова (II), разбавлено до 25 мл водой и через 20 мин. определена экстинкция без светофильтра.

Для определения золота посредством хлорида олова (II) необходимо отсутствие платины, палладия, рутения, теллура, селена, серебра (в очень малых концентрациях серебро может присутствовать), ртути и некоторых других металлов (например, вольфрама), образующих в условиях опыта интенсивно окрашенные продукты восстановления.

### Специальные реактивы

**Хлорид олова (II)**, 10%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 1 н. соляной кислоте. Раствор готовят каждую неделю.

**Стандартный раствор золота**, 0,001%-ный (в пересчете на металл) раствор золотохлористоводородной кислоты в 0,1 н. соляной кислоте. Этот раствор лучше готовить свежим, разбавляя 0,01%-ный или 0,1%-ный раствор золота. Последние получают, растворяя чистое золото в нескольких миллилитрах царской водки, полученный раствор выпаривают почти досуха на водяной бане, добавляют 1—2 мл концентрированной соляной кислоты, снова выпаривают почти досуха и разбавляют до соответствующего объема 1 н. соляной кислотой.

### Ход анализа

Испытуемый раствор может содержать от 10 до 100 γ золота (III) в объеме 20 мл или менее и должен быть по возможности лишь слабокислым (0,05 н. по соляной кислоте). Однако, если необходимо, определение можно производить и в растворе 1 н. по

соляной кислоте. Разбавляют водой приблизительно до 20 мл в мерной колбе (25 мл) и добавляют за один прием 2 мл хлорида олова (II). Доводят до метки водой, перемешивают и оставляют на 20 мин., затем определяют прозрачность раствора. Применение светофильтра едва ли необходимо, хотя несколько меньшие величины прозрачности можно получить при зеленом светофильтре. Стандартные растворы, служащие для построения калибровочной кривой, должны иметь ту же кислотность, что и анализируемый, и должны содержать посторонние соли в такой же концентрации.

### В. РОДАНИНОВЫЙ МЕТОД

В слабокислых растворах *n*-диэтиламинобензилиденроданин (ср. стр. 126) образует труднорастворимые соединения с золо-

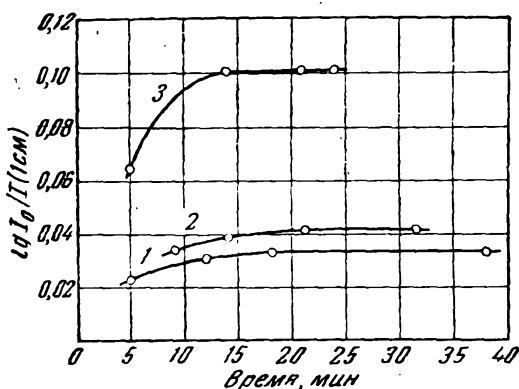


Рис. 33. Зависимость между временем стояния и оптической плотностью суспензий при определении концентрации золота роданином:

1— 0,44 г/мл; 2— 0,53 г/мл; 3—1,32 г/мл.

том (III), серебром, палладием (II), платиной, ртутью и медью (I), которые окрашены в красный или красно-фиолетовый цвет. На этом свойстве основан очень чувствительный метод определения золота<sup>12</sup>.

Коллоидные растворы соединений золота довольно устойчивы. Кислотность раствора при выполнении реакции должна быть 0,1 н. по соляной кислоте. Чувствительность реакции значительно понижается с увеличением

кислотности. Величина поглощения света суспензией становится постоянной через 15—20 мин. по добавлении реактива (рис. 33).

Реактив имеет очень бледную желтую окраску в кислой среде. При нанесении на график зависимости  $\lg I_0/I$  от концентрации получается прямая линия в области концентрации золота 0,1—0,9 г/мл, которая, однако, не проходит через начало координат.

Наиболее серьезную помеху при анализе представляет палладий, который реагирует с роданином чувствительнее, чем золото.

<sup>12</sup> Реактив был применен для определения золота в биологических материалах. Пропись, приводимая здесь, значительно отличается от указанной в статье: Мережковский, Bull. Soc. chim. biol. 15, 1336 (1933).



Поэтому, если возможно присутствие палладия, то золото очень тщательно отделяют от него. Платина мешает меньше. Раствор, содержащий 0,8  $\gamma$ /мл платины в 0,1 н. соляной кислоте, не дает окраски с реактивом после 20-минутного стояния. Однако более концентрированные растворы дают окраску, особенно после долгого стояния. Серебро в количествах, не превышающих количества золота, серьезно не мешает, если только оно не присутствует в такой концентрации, чтобы мог образоваться осадок хлорида серебра. Раствор, содержащий 5,5  $\gamma$  золота и 20  $\gamma$  серебра, по окраске соответствует 6,5  $\gamma$  золота. Реакция серебра подавляется соляной кислотой. Реакция ртути с реактивом также подавляется хлоридами, и, кроме того, ртуть можно удалить слабым прокаливанием.

Значительно мешают определению нейтральные соли, понижая интенсивность окраски. Железо, медь и свинец несколько понижают результаты (табл. 26).

Таблица 26

Определение золота диэтиламинобензилиденроданином  
(Осаждение с теллуром)

Посторонние элементы . .	—	—	—	Cu <sup>II</sup>	Fe <sup>III</sup>	Pb
Количество, мг . . . . .	—	—	—	100	100	100
Взято Au, $\gamma$ . . . . .	0,3	5,5	11,1	11,1	11,1	5,5
Найдено Ag, $\gamma$ . . . . .	0,4	5,3	10,9	10,7	10,7	5,3

В приведенном ниже ходе анализа включены также указания о выделении золота соосаждением с теллуром посредством хлорида олова (II).

Специальные реактивы

*n*-Диэтиламинобензилиденроданин, 0,05%-ный раствор в этаноле. Реактив устойчив.

Хлорид олова (II), 10%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 1 н. соляной кислоте.

Двуокись теллура, 0,10%-ный раствор в 1 н. соляной кислоте.

Царская водка, смесь концентрированных азотной и соляной кислот в отношении 1 : 3.

Ход анализа

**Выделение золота.** К 25—100 мл раствора в 1—2 н. соляной кислоте, содержащим 1—25  $\gamma$  золота, добавляют 0,2 мл раствора двуокиси теллура и после перемешивания 2 мл хлорида

олова (II), или более, сколько требуется для восстановления железа, меди и т. д., и получения коллоидной коричневой взвеси теллура. Нагревают до кипения и выдерживают в горячем состоянии 5—10 мин. для коагуляции осадка. Отфильтровывают осадок через небольшой пористый фарфоровый или стеклянный тигель<sup>13</sup> и промывают соляной кислотой (1 : 20). Осадок растворяют в 1—2 мл царской водки, промывают тигель горячей водой и собирают фильтрат и промывные воды в стакан емкостью 20 мл. Раствор выпаривают досуха на водяной бане и с помощью палочки смачивают остаток, беря пипеткой 0,05 мл смеси царской водки и воды (1 : 1). Затем добавляют несколько миллилитров воды.

Определение золота. Добавляют к анализируемому раствору столько разбавленной соляной кислоты, чтобы кислотность раствора после разбавления до соответствующего объема составляла 0,10 н. Переносят раствор в мерную колбу (10 или 25 мл) и разбавляют водой соответственно до 8 или 20 мл. Добавляют 0,20 мл роданина, перемешивают и разбавляют до метки. Через 20 мин. определяют прозрачность раствора с зеленым светом-фильтром. Стандартные растворы для построения калибровочной кривой лучше всего получать, добавляя по 0,2 мл раствора двуокиси теллура к каждому взятому объему раствора золота, выпаривая досуха и обрабатывая затем точно так же, как и анализируемый раствор. Для получения точных результатов важно, чтобы стандарты и анализируемый раствор имели одинаковую кислотность.

Если количество золота очень мало (меньше 1 γ), сравнение окрасок лучше производить визуально в узких пробирках с диаметром меньше 10 мм. В этом случае для конечного объема раствора следует брать 3 или 5 мл; добавлять кислоты, кроме 0,05 мл царской водки (1 : 1), не нужно.

#### *В. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ОБРАЗОВАНИИ ИНТЕНСИВНО ОКРАШЕННЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ДЕЙСТВИИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЗОЛОТА*

Различные органические вещества способны окисляться солями золота (III) с образованием интенсивно окрашенных продуктов.

В литературе описан ряд методов определения золота, основанных на этом принципе. Такие методы не специфичны, и другие сильные окислители могут образовывать такие же окрашенные соединения, однако в некоторых случаях эти методы могут быть пригодны.

---

<sup>13</sup> Для фильтрования также пригодна маленькая воронка с плотно вставленным комочком стеклянной ваты.

## 1. Определение посредством *o*-толидина<sup>14</sup>

Золотохлористоводородная кислота превращает *o*-толидин в кислых растворах в желтое соединение. Определению мешает свободный хлор, четырехокись осмия, соли рутения, железа (III), ванадаты, вольфрамы и нитриты. Для определения анализируемый раствор, слабо подкисленный соляной кислотой, смешивают с 0,1%-ным раствором *o*-толидина в 1 н. соляной кислоте (1 мл реактива на 25 мл раствора) и через 5 мин. сравнивают окраску со стандартом, приготовленным в то же время. Окраска через полчаса ослабевает.

## 2. Определение посредством лейкооснования малахитовой зелени<sup>15</sup>

Лейкооснование малахитовой зелени  $C_6H_5CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$  в слабокислой среде окисляется золотом (III) до малахитовой зелени, и вначале бесцветный раствор становится сине-зеленым. Иридий при этом должен отсутствовать. Для обесцвечивания ионов  $Fe^{3+}$  можно добавить фториды. Все определение производят следующим образом. К анализируемому раствору, pH которого предварительно доводят до 3,6 добавлением ацетатного буфера, приливают 1 мл реактивного раствора и кипятят 2 мин. Реактивом служит раствор 0,05 г лейкооснования малахитовой зелени в смеси 15 мл этанола и 35 мл ацетатного буфера с  $pH = 3,6$ . После охлаждения сравнивают со стандартом, применяя желтый светофильтр. При определении очень малых количеств золота образовавшуюся малахитовую зелень можно извлечь хлороформом. С помощью этого метода можно было определить до  $3 \cdot 10^{-6}\%$  золота в медной монете.

## 3. Определение посредством *o*-дианизида

*o*-Дианизидин в слабокислом растворе окрашивается золотом (III) в красный цвет и поэтому его применяют как индикатор при объемном определении золота<sup>3, 16</sup>. Его можно также применить и для колориметрического определения. Около 50 мл анализируемого раствора, содержащих лишь несколько капель минеральной кислоты, смешивают с 0,5 мл 5%-ного бифторида калия (буфер) и 0,1 мл 0,1%-ного раствора *o*-дианизида в 0,05 н. соляной кислоте. Образующуюся окраску сравнивают через 10—15 мин. с окраской аналогично приготовленного стандартного раствора. Если в первоначальном растворе присутствуют хлор, бром или хлорид нитрозила, то их удаляют, например, пропуская

<sup>14</sup> Pollard, Analyst 44, 94 (1919).

<sup>15</sup> Кульберг, Зав. лаб. 5, 170 (1936).

<sup>16</sup> Jamison, Watson, Analyst 63, 702 (1938).

ток воздуха через раствор, который должен иметь возможно меньший объем (несколько миллилитров). *o*-Дианизидин был применен для определения золота в биологических жидкостях после разрушения органических веществ серной кислотой и перекисью водорода и окисления золота царской водкой <sup>17</sup>.

#### Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ КАЛОМЕЛИ <sup>18</sup>

Если хлорид ртути (I) встряхивать с раствором соли золота, то золото восстанавливается на поверхности частичек каломели и осадок становится розовым или пурпурным. При сравнении с серией стандартов этим путем можно определять от 0,1 до 100  $\gamma$  золота. Золото восстанавливается как в сильноокислой, так и в слабоокислой среде. Палладий также восстанавливается в широких пределах кислотности; платина восстанавливается каломелью при комнатной температуре лишь в слабоокислой среде. Оба металла окрашивают осадок в серый цвет. Селен и теллур реагируют при концентрации соляной кислоты от 6% и выше, а мышьяк (III) — при концентрации соляной кислоты выше 27%. Иодиды также окрашивают каломель. Окислители, в том числе железо (III) и медь (II), мешают выделению золота. Сама по себе каломель может окрашиваться в серый цвет при встряхивании с соляной кислотой. Это действие соляной кислоты можно устранить, если ее сначала прокипятить с каломелью и затем отфильтровать.

#### Ход анализа

К 1—2 мл анализируемого нейтрального или слабоокислого раствора, содержащего 0,1—10  $\gamma$  Au, добавляют 5 мл 0,5 н. соляной кислоты, предварительно прокипяченной с небольшим количеством каломели, профильтрованной и охлажденной. Прибавляют 0,10 г каломели и встряхивают 2—3 мин. в пробирке, закрывающейся стеклянной пробкой. Дают осесть каломели и сравнивают с серией стандартов, обработанных таким же образом.

#### ★ Д. ЭКСТРАКЦИОННЫЙ РОДАНИНОВЫЙ МЕТОД

Определение золота посредством роданина по приведенному методу не является строго специфичным, так как подобно золоту реагирует палладий и другие металлы. Поэтому должен представлять интерес разработанный Полуэктовым метод определения золота посредством роданина <sup>18а</sup>, при котором используется специфическая способность соединения золота с роданином раство-

<sup>17</sup> Block, Buchanan, J. Biol. Chem. 136, 379 (1940).

<sup>18</sup> Pierson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 437 (1934); 11, 86 (1939).

<sup>18а</sup> ★ Полуэктов, Труды 1-й Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 393 (1943).★

ряться в смеси хлороформа и бензола, в то время как роданиновые соединения палладия и других металлов этой способностью не обладают. Метод был применен к определению золота в металлической сурьме<sup>186</sup> и в висмуте, а также в сурьмяных и висмутовых рудах и позволяет определять золото в количестве до 0,1 г/т после выделения его соосаждением с металлической ртутью. Приводим описание метода определения золота в сурьмяных рудах, который, без сомнения, можно применить, изменяя его в деталях, для определения золота и в других объектах.

### Специальные реактивы

*Роданин (n-диметиламинобензилиденроданин)*, насыщенный (0,03%-ный) раствор в этаноле. Запасный раствор.

*Роданин*, реактивный раствор. 1 мл запасного раствора смешивают с 13 мл бензола и разбавляют до 50 мл хлороформом.

*Раствор хлорида олова (II)*. 100 г металлического олова растворяют при нагревании в 250 мл соляной кислоты уд. веса 1,19 и по охлаждении фильтруют.

*Стандартный раствор золота для титрования*, 0,001%-ный (10 γ/мл). 0,5 мл 0,1%-ного раствора золота (стр. 235) разбавляют водой до 50 мл; годен в течение суток.

### Ход анализа

**Разложение образца.** От 1 до 5 г руды (в зависимости от предполагаемого содержания золота) обжигают в фарфоровом тигле. Обожженную массу растирают в ступке и переносят в коническую колбу (100—150 мл). Добавляют 30 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл концентрированной азотной кислоты и кипятят 0,5 часа. По охлаждении разбавляют 20—30 мл воды и фильтруют. Осадок промывают разбавленной соляной кислотой. Фильтрат выпаривают почти досуха, добавляют 5—10 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают. Остаток растворяют в 25 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл воды, добавляя немного бромной воды (до желтой окраски).

**Выделение золота.** Добавляют 5 мл 1,3—1,4%-ного раствора сулемы (соответствует 50 мг ртути), нагревают раствор до кипения и приливают раствор хлорида олова (II) до образования не исчезающего черного осадка. Жидкость кипятят 5 мин., дают отстояться и фильтруют; осадок промывают разбавленной соляной кислотой. Фильтр с осадком высушивают и сжигают

<sup>186</sup> \*Для сурьмы метод принят в качестве стандартного и приведен в ГОСТ 1367—42.\*

в небольшом фарфоровом тигле. В случае, если ртуть выпадает мелкораздробленной и при фильтровании проходит через фильтр, добавляют перед фильтрованием 0,1—0,2 г активного угля.

**Определение золота.** К остатку после сжигания добавляют 2 капли азотной кислоты (уд. вес 1,4) и 6 капель соляной кислоты (уд. вес 1,19) и ставят на край кипящей водяной бани на 15 мин. После этого содержимое тигля нагревают до кипения на пламени горелки, охлаждают,

смывают в мерную пробирку емкостью 10 мл и разбавляют водой до метки. Перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в другую пробирку, отбрасывая первую порцию фильтрата.

В 2 пробирки одинакового диаметра, снабженные притертыми пробками, помещают по 0,5—1,0 мл роданина и по 2 капли разбавленной (1:10) азотной кислоты. В одну из них приливают 0,5—1,0 мл испытуемого раствора и, разбавив несколько водой, сильно встряхивают в течение 30—45 сек. После отстаивания наблюдают окраску слоя хлороформа. Если окраска из желтой сделалась розовой, то приступают к титрованию второй пробы

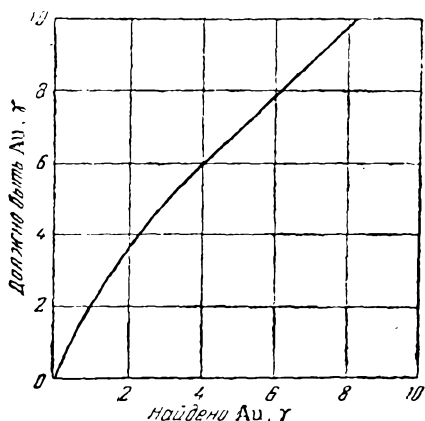


Рис. 34. График для введения поправки при определении золота роданином с извлечением смесью хлороформ — бензол.

роданина; если розовый оттенок бледен или отсутствует, то добавляют еще 1—2—4 мл анализируемого раствора, каждый раз сильно встряхивая (30 сек.), пока слой хлороформа не приобретет яснорозовый оттенок.

Если после введения 6—7 мл испытуемого раствора окраска слоя хлороформа не приобрела розового оттенка, то заключают, что золото в растворе отсутствует (его меньше 0,2—0,1 γ). Если от добавления 0,5—1,0 мл испытуемого раствора уже появляется сильная розовая окраска, повторяют опыт с меньшими количествами испытуемого раствора.

Чтобы определить количество золота во взятом объеме испытуемого раствора, добавляют в другую пробирку с роданином из микробюретки стандартный раствор золота порциями в 0,01—0,02 мл, каждый раз споласкивая стенки пробирки 1—2 мл воды и сильно встряхивая 30—45 сек., пока розовый оттенок не станет одинаковым с оттенком хлороформа в пробе с испытуемым раствором.

Расчет содержания золота  $A$  производят по формуле

$$A = \frac{10a \cdot c}{b}$$

где  $a$  — количество израсходованного стандартного раствора в мл;

$b$  — объем израсходованного на пробу с роданином анализируемого раствора в мл;

$c$  — общий объем анализируемого раствора (10 мл).

Более точные результаты получают, если в найденное количество золота вводят поправку: при количествах от 9  $\gamma$  и выше — умножением на 1,14; при количествах, меньших 9 $\gamma$ , — по графику (рис. 34). \*

## ГЛАВА XV

### ИНДИЙ

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Сульфид индия (III) можно количественно осадить лишь из слабокислого раствора (например, содержащего ацетат и уксусную кислоту), но в сильноокислом растворе он увлекается в осадок различными металлами сероводородной группы, так что осаждение их сероводородом не может служить методом отделения этих металлов от индия.

От кадмия, никеля, кобальта, марганца и, менее удовлетворительно, от цинка и меди индий можно отделить, осаждая его аммиаком в присутствии аммонийных солей при pH 5—6. Подобное же отделение можно произвести посредством бисульфита натрия, цианата калия<sup>1</sup> и других реактивов, с помощью которых pH раствора доводится до такого значения, при котором осаждается гидроокись индия или его основная соль. В сильнощелочных растворах гидроокись индия немного растворима.

Для выделения индия из руд (сфалерит, пирит и т. п.) его часто осаждают в виде металла цинком, добавленным к слабокислomu раствору. При этом также осаждаются свинец, медь и пр.; железо, алюминий, галлий и другие элементы остаются в растворе. Однако пригодность этого метода для предварительного концентрирования очень малых количеств индия еще нуждается в проверке.

Оксихинолат индия, подобно оксихинолатам многих других металлов, можно извлечь хлороформом из водного раствора при соответствующем pH его. Систематическое изучение методов разделения, возможных при экстрагировании оксихинолатов хлороформом путем изменения кислотности, введения комплексобразователей и т. д., до сих пор не было произведено. Известно, однако, что таким путем можно произвести некоторые разделения (стр. 117).

Возможность отделения галлия от индия посредством оксихинолина уже указана (стр. 198). Весьма вероятно, что, применяя оксихинолин, можно разработать метод отделения индия от больших количеств железа, восстановленного до двухвалентного состояния (стр. 199).

---

<sup>1</sup> Индий можно отделить от кадмия, цинка, меди, никеля и кобальта, добавляя избыток цианида калия и кипятя с цианатом калия для осаждения гидроокиси индия. Moser, Siegm ann, Monatsh. 55, 14 (1930).



## II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ о-ОКСИХИНОЛИНА

Колориметрический метод определения малых количеств индия основан на интенсивно желтой окраске растворов оксихинолата индия в хлороформе<sup>2</sup>. Такие растворы имеют максимум поглощения света приблизительно при 400 мμ. При условиях определения индия в хлороформе до 20 γ/мл; индий извлекается полностью или почти полностью при pH 3,2—4,5. При pH меньше 1,0 оксихинолат не переходит в хлороформ. При pH=3,5 следующие металлы мешают, образуя окрашенные хлороформенные экстракты: алюминий, галлий, таллий (III), олово (II), висмут, медь, железо (III), ванадий (V), молибден (VI), никель, и мало мешает кобальт. Не экстрагируются при таком pH магний, кальций, стронций, цинк, кадмий, ртуть (II), олово (IV), свинец, марганец, хром (III) и серебро. Было показано, что этим методом индий можно определять в присутствии небольших количеств цинка, свинца и кадмия.

Хлороформенные растворы оксихинолата индия интенсивно флуоресцируют, и поэтому при очень малых количествах индий можно определить по флуоресценции (ср. метод, описанный для определения галлия, стр. 198).

### *Ход анализа*

Отбирают 25 мл анализируемого раствора и доводят pH его до 3,5, затем экстрагируют 5 раз порциями по 5 мл 0,01M раствора о-оксихинолина в хлороформе.

Соединенные экстракты разбавляют хлороформом до 20—25 мл и определяют экстинкцию полученного раствора при 400 мμ.

---

<sup>2</sup> Moeller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 270 (1943).

## ГЛАВА XVI

### ИРИДИЙ

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Иридий можно осадить в виде гидрата двуокиси, если довести рН раствора до 6 добавлением бикарбоната натрия к кипящему кислому раствору, содержащему бромат<sup>1</sup>. Палладий и родий при этом также осаждаются, но платина (IV) не выделяется. Перед гидролитическим осаждением осмий и рутений должны быть удалены из раствора в виде их летучих четырехокисей. Затем выделяют палладий в виде соединения с диметилглиоксимом и из фильтрата осаждают родий посредством хлорида титана (III). Часть иридия при этом увлекается родием в осадок, поэтому осадок растворяют в горячей концентрированной серной кислоте и переосаждают. Иридий, таким образом, остается в растворе вместе с титаном, который осаждают купферомом (необходимо переосаждение); органические вещества в фильтрате разрушают азотной и серной кислотами.

Описанный ход анализа применяли лишь для больших количеств; не установлено, в какой степени он пригоден для разделения очень малых количеств элементов. В качестве коллектора для гидрата двуокиси иридия, вероятно, пригодна гидроокись железа, так как радиусы ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ir}^{4+}$  очень близки (стр. 37).

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Прямые методы колориметрического определения не так чувствительны, как это желательно. При умеренно низких концентрациях иридий можно определять по интенсивной красно-коричневой окраске иона  $\text{IrCl}_6^{2-}$ . Чувствительность реакции — около  $2 \text{ } \gamma/\text{см}^2$ . Иридий (III) можно окислить до четырехвалентного состояния небольшим избытком хлорной воды. Интенсивность окраски одинакова в 0,1 и в 2 н. соляной кислоте. Помехи со стороны платины и родия устраняют, определяя прозрачность раствора как перед добавлением, так и после добавления подходящего восстановителя, способного превратить  $\text{IrCl}_6^{2-}$  в значительно менее интенсивно окрашенный хлороиридит-ион без воздействия на хлорокомплексы других металлов.

<sup>1</sup> Gilchrist, J. Research 12, 291 (1934); 9, 547 (1932). Gilchrist, Wichers, J. Am. Chem. Soc. 57, 2565 (1935).

Характерная цветная реакция на иридий — получение синей окраски при выпаривании анализируемого раствора с серной кислотой до появления паров ее, добавлении азотной кислоты или периодата калия и последующем нагревании. При разбавлении азотной кислотой окраска переходит в фиолетовую, от воды она исчезает. Подобная же окраска получается, если раствор, содержащий иридий, выпаривать с хлорной кислотой до появления паров ее. К сожалению, чувствительность этой реакции не особенно велика, она не выше чувствительности реакции образования хлороиридат-иона.

Непрямое колориметрическое определение иридия основано на довольно сильной окислительной способности хлороиридат-иона, который может превращать различные органические соединения в интенсивно окрашенные продукты. В качестве реактивов для этой цели применяли бензидин<sup>2</sup> и лейкооснование малахитовой зелени<sup>3</sup>. Определение производят<sup>2</sup>, добавляя 0,10 мл раствора бензидина<sup>4</sup> к 10 мл приблизительно нейтрального раствора хлороиридата (5 γ или больше Ir) и сравнивая получаемую при этом синюю окраску с окраской стандартов, имеющих тот же состав, что и анализируемый раствор.

<sup>2</sup> Хлопин, Изв. Института платины 1, 324 (1926).

<sup>3</sup> См. стр. 239.

<sup>4</sup> 1 г бензидина растворяют в 10 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 50 мл водой.

## ГЛАВА XVII

### КАДМИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Для выделения кадмия из раствора, содержащего небольшие количества тяжелых металлов, как медь, серебро, цинк и т. п., лучше всего пользоваться дитизоном. Дитизонат кадмия можно количественно извлечь из сильнощелочного раствора. Он легко разлагается при взбалтывании его раствора в органическом растворителе с разбавленной кислотой (0,01 н. соляная кислота достаточна для разложения раствора в четыреххлористом углеводе). Таким способом можно отделить кадмий от меди, ртути, серебра и других металлов, дитизонаты которых лишь с трудом разлагаются разбавленными минеральными кислотами. Отделение кадмия от кобальта таким путем проходит вполне удовлетворительно, но отделить от никеля не удастся вследствие заметного разложения дитизоната никеля разбавленной кислотой. Устойчивость дитизоната кадмия в сильнощелочных растворах дает возможность отделить его от свинца, цинка и висмута. Кадмий можно экстрагировать раствором дитизона в четыреххлористом углеводе из водного раствора 1 н. по едкому натру. При такой высокой щелочности перечисленные выше металлы почти совсем не извлекаются, даже если присутствуют в относительно больших концентрациях (см. дальше табл. 27). Большие количества цинка понижают количества извлекаемого кадмия. В этих условиях вместе с кадмием извлекаются медь, серебро, ртуть, кобальт и никель.

Во многих случаях для отделения кадмия его осаждают в виде сульфида. Для полного выделения раствор должен быть очень слабо кислым и необходимо применять коллектор<sup>1</sup>. Большие концентрации галонидных солей в кислой среде мешают выделению кадмия в виде сульфида. Сероводород при низкой кислотности, повидимому, отделяет малые количества кадмия от больших количеств никеля и кобальта. Фракционным осаждением сульфида кадмия можно отделить его от больших количеств цинка. К раствору, содержащему цинк и кадмий, добавляют немного сульфида натрия (\*недостаточное для полного осаждения цинка\*). выпадающий сульфид цинка содержит фактически весь

<sup>1</sup> Для выделения кадмия из раствора после кислотного разрушения органического материала применяли осаждение сероводородом при  $\text{pH} = 3$  в присутствии приблизительно 2% цитрата натрия и небольшого количества соли меди. Fairhall, Prodan, J. Am. Chem. Soc. 53, 1321 (1931).

кадмий, находившийся в растворе. В осадке, обогащенном таким образом кадмием, последний можно отделить от цинка дитизином.

Кадмий в виде пиридинроданидного комплекса можно экстрагировать из раствора хлороформом и, таким образом, отделить от серебра, ртути и меди (I)<sup>2</sup> (стр. 251).

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ДИТИЗОНОВЫЙ МЕТОД<sup>2</sup>

Определение можно выполнить непосредственно в присутствии свинца, висмута, олова (II) и умеренных количеств цинка ( $Zn : Cd < 3000 : 1$ ), извлекая кадмий дитизином из раствора, содержащего около 5% едкого натра. В присутствии цинка применяют раствор дитизона в четыреххлористом углероде, но не в хлороформе. Если присутствуют медь, ртуть и серебро, кадмий сначала отделяют от этих металлов пиридинроданидным методом. Этот ход анализа не предусматривает присутствия никеля и кобальта. Данные, приведенные в табл. 27, дают некоторое представление о точности метода<sup>2</sup>.

#### Р е а к т и в ы

*Дитизон*, 5 мг в 100 мл четыреххлористого углерода.

*Едкий натр*, 10%-ный раствор. Раствор испытывают на чистоту, разбавляя равным объемом воды и взбалтывая с дитизином. Слой четыреххлористого углерода должен обесцветиться или стать лишь слабожелтоватым.

*Едкий натр*, 2%-ный раствор. Раствор не должен давать реакции с дитизином.

*Сегнетова соль*, 20%-ный раствор. После смешения с равным объемом 10%-ного едкого натра раствор не должен давать реакции с дитизином.

*Роданид аммония*: а) 25 г в 100 мл воды; б) 2 г в 100 мл воды

*Пиридин* — хлороформ. Смесь 5 мл пиридина и 100 мл хлороформа.

*Сернистая кислота*, 1%-ный раствор  $SO_2$  в воде.

*Азотная кислота*, концентрированная.

*Ацетат натрия*, 5%-ный раствор.

*Стандартный раствор кадмия*, 0,001% Cd в 0,1 н. соляной кислоте. Готовят свежим, разбавляя более концентрированный раствор (0,01% или 0,1%). Последний готовят из металлического кадмия.

<sup>2</sup> Fischer, Leopoldi, Mikrochim. Acta 1, 30 (1937).

## Определение кадмия дитизоном \*

Посторонние элементы	Взято Cd $\gamma$	Найдено Cd $\gamma$	Ошибка $\gamma$	Примечания
—	5,6	5,8	+0,2	5 мл 25%-ной сегнетовой соли
—	7,4	7,4	0,0	
—	18,5	18,2	-0,3	
—	33,3	33,0	-0,3	
50 мг Fe <sup>III</sup>	7,4	7,8	+0,4	1 мл 25%-ной сегнетовой соли
200 мг As <sup>V</sup>	5,6	5,3	-0,3	
100 мг Sb <sup>III</sup>	5,6	5,3	-0,3	
75 мг Pb	5,6	5,3	-0,3	
50 мг Bi	7,4	7,0	-0,4	
25 мг Sn <sup>II</sup>	5,6	5,3	-0,3	Cd отделен путем извлечения пиридинроданидного комплекса хлороформом
30 мг Zn	7,4	7,0	-0,4	
60 мг Zn	7,4	5,5	-1,9	
30 мг Ag	7,4	7,8	+0,4	
30 мг Hg <sup>II</sup>	7,4	7,8	+0,4	
30 мг Cu	7,4	8,2	+0,8	Предварительное концентрирование Cd в виде CdS. Определение в аликвотной части, соответствующей 1 г
30 мг Cu	7,4	7,8	+0,4	
25 г Zn	0,030%	0,031%	+0,001%	
	0,0074%	0,0071%	-0,0003%	
	0,0022%	0,0021%	-0,0001%	

\* По данным, относящимся главным образом к серии опытов с низким содержанием кадмия.

## Ход анализа

В чистых растворах или в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, марганца, железа, мышьяка, сурьмы, цинка, свинца, висмута и олова. Раствор должен иметь объем от 5 до 10 мл и содержать от 3 до 30  $\gamma$  кадмия. Почти нейтральный раствор обрабатывают таким количеством сегнетовой соли, чтобы удержать в растворе металлы, осаждаемые едкими щелочами (5 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли доста-

точные для удержания в растворе 50 мг железа). К полученному раствору добавляют равный объем 10%-ного едкого натра и экстрагируют в делительной воронке малыми порциями раствора дитизона до получения бесцветного экстракта (см. примечание 3). Собирают экстракты в делительную воронку и промывают экстрагированный водный раствор несколькими миллилитрами четыреххлористого углерода, которые затем присоединяют к основным экстрактам.

Взбалтывают полученный раствор дитизоната кадмия с двумя последовательными порциями 2%-ного едкого натра, равными приблизительно половине объема органического растворителя; промывают затем один раз небольшим количеством воды и сливают слой четыреххлористого углерода в маленькую мерную колбу (например, 25 мл). Жидкость в колбе доводят до метки тем же растворителем. Раствор дитизоната кадмия в четыреххлористом углероде не очень устойчив, и потому превращают комплекс в свободный дитизон, взбалтывая раствор с 0,5 н. соляной кислотой<sup>3</sup>. Сравнивают с серией стандартных растворов, полученных таким же путем, как и испытуемый раствор, или определяют прозрачность в фотометре при 620 мμ.

В присутствии серебра, ртути и меди. При наличии серебра и ртути к слабокислому раствору добавляют достаточное количество роданида аммония (25%-ный раствор) до растворения вначале образовавшегося осадка роданида серебра. Если присутствует ртуть, необходим большой избыток роданида (приблизительно 5 мл раствора роданида аммония на 10 мг ртути). Добавляют раствор ацетата натрия только до перехода синего цвета бумажки конго в красный (рН = 5). Экстрагируют несколькими небольшими порциями пиридин-хлороформенной смеси, имеющими общий объем 15 мл, и промывают соединенные экстракты один раз равным объемом 2%-ного роданида аммония.

Хлороформенный экстракт выпаривают досуха на водяной бане, добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 2—3 мл 1%-ной серной кислоты, переносят в делительную воронку раствор и небольшое количество воды, которой споласкивали чашку для выпаривания. Раствор экстрагируют несколькими небольшими порциями дитизона для удаления следов серебра и ртути, затем разбавляют водный раствор до 10 мл водой и определяют кадмий, как описано выше.

В присутствии меди поступают следующим образом. К кислому исследуемому раствору добавляют раствор карбоната на-

<sup>3</sup> Для определения очень малых количеств кадмия колориметрирование в виде дитизоната допустимо и даже предпочтительно (стр. 255). Прозрачность измеряют в фотометре при 520 мμ.

трия до появления мути, которую затем устраняют добавлением нескольких капель сернистой кислоты. Нагревают почти до кипения, добавляют 5—6 мл раствора сернистой кислоты (для 30 мг Си), кипятят короткое время и охлаждают до комнатной температуры. При этом большая часть меди восстанавливается до Си (I). Уменьшают кислотность, добавляя раствор ацетата натрия, как описано выше, приливают раствор роданида аммония в количестве, достаточном для растворения осадка роданида меди, и извлекают пиридин-хлороформенной смесью. Далее поступают, как уже описано. Так как некоторое количество меди извлекается пиридин-хлороформенной смесью, то перед определением кадмия медь удаляют из раствора, извлекая ее дитизонном в кислой среде.

**Примечания.** 1. Дитизонат кадмия лишь ограниченно растворим в четыреххлористом углероде. Поэтому при больших количествах кадмия в органическом растворителе могут выпасть желтые хлопья дитизоната. Растворимость дитизоната кадмия в хлороформе значительно больше, и поэтому следует применять хлороформенный раствор дитизона, за исключением тех случаев, когда присутствуют заметные количества цинка. Дитизонат кадмия более устойчив в хлороформе, чем в четыреххлористом углероде.

2. В присутствии заметных количеств марганца необходимо добавлять хлорид гидроксиламина, чтобы предупредить окисление дитизона и получение вследствие этого низких результатов для кадмия.

3. В присутствии большого количества цинка последний извлекается вместе с кадмием, так что при последовательном извлечении дитизином нельзя достигнуть момента, при котором четыреххлористый углерод становится бесцветным. В таком случае дитизиновый экстракт перед добавлением его к предыдущим экстрактам взбалтывают с 2%-ным едким натром. Исчезновение красной окраски растворителя — признак того, что окраска была обусловлена дитизонатом цинка и что весь кадмий полностью извлечен из раствора.

4. Удаление благородных металлов и меди из раствора осаждением их подходящим восстановителем (хлоридом гидроксиламина, фосфорноватистой кислотой) недопустимо из-за соосаждения кадмия с осадком этих металлов.

5. При употреблении колориметрических пробирок с притертыми пробками, описанных на стр. 58, и при извлечении малым объемом раствора дитизона можно определить значительно меньше 1 γ кадмия (ср. стр. 255), а с 1 мл четыреххлористого углерода можно открыть 0,03 γ кадмия.

### **Б. СУЛЬФИДНЫЙ МЕТОД**

Этот метод основан на образовании коллоидного раствора сульфида кадмия и уступает дитизиновому методу по чувствительности и специфичности. Если сравнивать коллоидные растворы не в дневном, а в ультрафиолетовом свете, получаемом от ртутной лампы, чувствительность метода повышается в 10 раз<sup>4</sup>. Иногда применяют желатину для стабилизации коллоидного рас-

<sup>4</sup> Fairhall, Prodan, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1321 (1931).



твора и выполняют определение фотометрически; установлено, что закон Бера в данном случае применим<sup>5</sup>. В присутствии цианида определению не мешают медь и кобальт в количестве, превосходящем количество кадмия в 10 раз, никель — в 100 раз и цинк — в 1000 раз.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИЗОНОВОГО МЕТОДА

#### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ<sup>6</sup>

Навеску породы разлагают плавиковой и хлорной кислотами, кислоты удаляют выпариванием и аммиачно-цитратный раствор остатка экстрагируют раствором дитизона в четыреххлористом углероде для выделения кадмия, цинка, свинца, меди и т. п. Затем органический растворитель взбалтывают с очень разбавленной кислотой, чтобы перевести кадмий, цинк и т. п. в водную фазу; медь и кобальт остаются в четыреххлористом углероде. Кадмий в водной фазе можно определить дитизоном после доведения раствора до сильнощелочной реакции едким натром.

Содержание кадмия в изверженных породах имеет величину порядка  $10^{-5}\%$ . Описанный ниже метод позволяет открывать  $5 \cdot 10^{-6}\%$  кадмия в образце весом 0,5 г. Вероятно единственным металлом, мешающим определению кадмия, является никель. Если анализируемая порода содержит более 0,03—0,04% никеля, некоторое количество его попадет в конечный раствор и сообщит буроватую окраску четыреххлористому углероду.

Концентрации реактивов, применяемых при определении кадмия в породах, отличаются от концентраций реактивов, указанных выше в общем ходе анализа, так как приходится считаться с составом анализируемого вещества. Колориметрируют по методу стандартных серий, но можно также применять фотометр и определять прозрачность при 520  $m\mu$  в подходящей кювете.

#### Специальные реактивы

*Дитизон*, 0,02%-ный раствор в четыреххлористом углероде.

*Дитизон*, 0,001%-ный раствор в четыреххлористом углероде. При взбалтывании 1 мл этого раствора с 10 мл дважды дистиллированной воды и 2—3 мл 25%-ного едкого натра слой четыреххлористого углерода должен стать бесцветным. Этот раствор готовят непосредственно перед употреблением, добавляя более концентрированный раствор дитизона.

*Цитрат натрия*, 10%-ный раствор. Для очистки этого раствора от тяжелых металлов к 100 мл добавляют несколько

<sup>5</sup> Juza, Langheim, Angew. Chem. 50, 255 (1937).

<sup>6</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 364 (1939).

капель концентрированного аммиака и взбалтывают несколько раз с небольшими порциями 0,01—0,02%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока последняя порция не будет окрашена лишь в очень бледный розовый цвет.

*Едкий натр*, 25 г в 100 мл раствора.

*Соляная кислота*, приблизительно 0,01 н. 1 мл концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1 л дважды дистиллированной водой. Раствор взбалтывают с несколькими миллилитрами 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и перед употреблением сливают с последнего.

### *Ход анализа*

Навеску 0,5 г растертой в порошок породы помещают в платиновую чашку и добавляют несколько миллилитров воды, 1 мл 70%-ной хлорной кислоты и 5 мл плавиковой кислоты. Выпаривают досуха, к остатку добавляют 0,5 мл хлорной кислоты и несколько миллилитров воды и снова выпаривают досуха для удаления избытка хлорной кислоты. Остаток смачивают 1 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 5 мл воды и нагревают почти до кипения, пока все растворимые соли не перейдут в раствор.

Добавляют 10 мл раствора цитрата натрия и 0,1 г хлорида гидроксилamina, нейтрализуют концентрированным аммиаком (по лакмусовой бумажке) и добавляют избыток его в 2 капли. Если при этом в растворе появляется заметная муть, ее отфильтровывают через маленький бумажный фильтр, промывают небольшим количеством воды и озолотят фильтр с осадком при низкой температуре. Остаток смешивают в агатовой ступке с 0,15—0,20 г соды, переносят в платиновый тигель и сплавляют. Сплав выщелачивают водой, раствор фильтруют через бумажный фильтр, промывают остаток на фильтре несколькими миллилитрами воды, смывают остаток с фильтра обратно в стакан и нагревают с разбавленной соляной кислотой до возможно полного его растворения. К раствору добавляют 2—3 мл раствора цитрата натрия и кристаллик хлорида гидроксилamina, нейтрализуют аммиаком и добавляют избыток последнего в 2 капли. Экстрагируют главный раствор (фильтрат после отделения нерастворимого остатка) следующим образом. Добавляют 5 мл 0,02%-ного раствора дитизона и взбалтывают в делительной воронке в течение 0,5—1 мин.; дают четыреххлористому углероду отстояться и сливают его в другую делительную воронку. Если слитый четыреххлористый углерод не имеет зеленоватой окраски, приливают к главному раствору еще 2—3 мл раствора дитизона, взбалтывают, сливают и повторяют экстрагирование до тех пор, пока

Слой четыреххлористого углерода после взбалтывания в течение 1 мин. не будет оставаться зеленоватым.

Подобным же образом экстрагируют раствор остатка, полученного после сплавления с содой, применяя раствор дитизона порциями в 1 мл.

Соединяют все дитизоновые экстракты, взбалтывают их с 5 мл воды и выливают водный слой. Промытые экстракты 2 мин. сильно взбалтывают с 5 мл 0,01 н. соляной кислоты. Отделяют слой четыреххлористого углерода и повторно взбалтывают его со свежей порцией в 5 мл 0,01 н. соляной кислоты. Кислотные экстракты соединяют и взбалтывают с небольшим количеством четыреххлористого углерода для удаления из раствора мелких окрашенных капелек последнего. Водный слой должен быть совсем освобожден от капелек четыреххлористого углерода. Необходимо следить также за тем, чтобы на поверхности водного раствора не было пленки четыреххлористого углерода. Потеря 1—2 капель водного раствора при удалении четыреххлористого углерода значения не имеет.

Раствор переносят в плоскодонную пробирку с притертой пробкой размером  $18 \times 150$  мм и споласкивают делительную воронку 1—2 мл воды. В таких же пробирках готовят стандартные растворы, содержащие, например, 0; 0,05; 0,1; 0,15 . . . γ Cd, и, разбавив 0,01 н. соляной кислотой до объема испытуемого раствора, перемешивают. Добавляют в каждую пробирку 2,5 мл 25%-ного едкого натра и снова перемешивают, затем приливают 1,0 мл 0,001%-ного раствора дитизона и сильно встряхивают 10—15 раз. Окраски четыреххлористого углерода сравнивают на белом фоне, рассматривая их сбоку. Окраски бледнеют при стоянии и изменяют свой оттенок; поэтому сравнивать их надо немедленно после взбалтывания. Оттенок испытуемого раствора должен быть идентичным с оттенками стандартов.

Ставят слепой опыт для проверки реактивов, употребляя двойное количество их по сравнению с количеством, взятым для определения кадмия.

Примечания. 1. Хлорид гидроксилamina добавляют, чтобы марганец не окислился воздухом до четырехвалентного; такое окисление препятствует полиоте извлечения кадмия.

2. Избыток аммиака, добавленный к раствору перед извлечением дитизоном, не должен быть слишком велик, так как иначе экстрагируется много никеля, который в дальнейшем затрудняет колориметрирование.

3. Точность метода можно иллюстрировать следующими данными:

Содержание Cd, $10^{-5}\%$	2	4	7	3	4	4
Содержание Ni, %	. . .	—	—	—	0,04	0,02 0,01 (и $0,2\%$ Mn)
Найдено Cd, $10^{-5}\%$	. .	1,5	5; 4,5	6,5	3	4,5 3

## Б. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ЦИНК

Для определения в металлическом цинке кадмия, при содержании последнего менее 0,01 %, необходимо предварительно сконцентрировать кадмий путем сульфидного осаждения. Следующий ход анализа позволяет определять в металлическом цинке 0,001—0,002% кадмия с точностью до 5—10%.

### *Ход анализа<sup>7</sup>*

Растворяют 25 г цинка в разбавленной азотной кислоте, раствор нейтрализуют аммиаком, нагревают и при помешивании добавляют разбавленный раствор сульфида натрия для осаждения части цинка и всего или большей части присутствующего кадмия. выпадающий вначале сульфид цинка обычно бывает окрашен, сульфидами других тяжелых металлов, присутствующих в металлическом цинке. Осаждение кадмия можно считать законченным, если при дальнейшем добавлении сульфида натрия образуется чисто белый осадок сульфида цинка.

Осадок отфильтровывают, растворяют в разбавленной азотной кислоте, раствор выпаривают до небольшого объема для удаления сероводорода и большей части кислоты, переливают в мерную колбу и доводят водой до метки. Для анализа отбирают аликвотную часть раствора, соответствующую 1—2 г образца. Кислый (приблизительно 0,05 н.) раствор взбалтывают с раствором дитизона для удаления меди и серебра и затем определяют кадмий так, как описано на стр. 250.

<sup>7</sup> Fischer, Leopoldi, Mikrochim. Acta 1, 37 (1937).

## ГЛАВА XVIII

### КАЛИЙ

Калий колориметрически определяется только непрямым путем.

При всех методах его колориметрического определения требуется выделение элемента в виде такого труднорастворимого соединения, составную часть которого можно превратить при действии соответствующих реактивов в интенсивно окрашенное соединение. Ниже описываются два таких, хорошо зарекомендованных метода. Третий метод, при котором калий осаждается кобальтинитритом натрия в виде  $K_2NaCo(NO_2)_6$ , обычно менее точен, так как соотношение между калием и натрием в осадке может меняться. В зависимости от различных факторов, как-то: способ осаждения, содержание натрия в растворе и состав реактива, соотношение  $K/Na$  может быть больше или меньше 2. Если условия осаждения всегда одинаковы и если в анализируемых растворах содержание калия и натрия не слишком сильно меняется, можно получить удовлетворительные результаты. Количество калия определяют по содержанию в осадке нитрита или кобальта<sup>1</sup>.

Если необходимо определить следы калия в присутствии больших количеств натрия, то требуется предварительное отделение от большей части последнего, что можно произвести осаждением кобальтинитритом натрия на холоду<sup>2</sup>. Отделение калия в виде перхлората, основанное на нерастворимости его в различных органических растворителях<sup>3</sup>, могло бы найти применение при выделении или концентрировании не очень малых количеств калия в присутствии больших количеств натрия и также для отделения от большинства других металлов, перхлораты которых при этих условиях растворимы.

При определении следов калия в солях некоторых тяжелых металлов пригодным методом для удаления последних является электролиз с ртутным катодом.

<sup>1</sup> О кобальтинитритном методе определения см.: F. Snell, C. Snell, *Colorimetric Methods of Analysis*, стр. 432, N. Y. 1936, а также: Hoffman, *Photometric Clinical Chemistry*, стр. 182, N. Y. 1941.

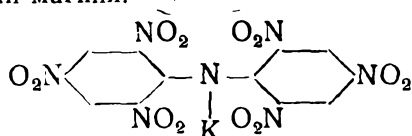
<sup>2</sup> Еще более трудно растворимый осадок можно получить, применяя для осаждения кобальтинитрит серебра; осаждается  $K_2AgCo(NO_2)_6$ .

<sup>3</sup> Растворимость перхлората калия в этаноле, пропаноле, бутаноле и этилацетате равна соответственно 12, 10, 4,5 и 1,5 мг на 100 г растворителя при 25°, Willard, Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 286 (1923).

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ДИПИКРИЛАМИНОВЫЙ МЕТОД<sup>4</sup>

Калий можно осадить в виде красной малорастворимой соли дипикриламина (гексанитродифениламин), если к нейтральному или слабощелочному раствору его добавить дипикриламинат лития, натрия или магния.



Осадок можно промыть ледяной водой и насыщенным водным раствором дипикриламината калия, растворить в ацетоне и раствор довести до определенного объема разбавленным едким натром (для подавления гидролиза соли). Полученный раствор имеет максимум поглощения света при длине волны менее 400 мμ и подчиняется закону Бера. Водный раствор очень устойчив, при стоянии интенсивность окраски почти не изменяется в течение недели.

Ионы рубидия, цезия, таллия (I) и аммония образуют малорастворимые дипикриламинаты. Некоторые металлы (свинец и ртуть) с дипикриламинатом натрия дают кристаллические осадки, а многие другие металлы могут, конечно, осаждаться в виде гидроокисей или основных солей, так как реактив имеет щелочную реакцию. Малые количества солей металлов, осаждающихся в щелочной среде, удаляют кипячением их раствора с небольшим

#### Определение калия дипикриламином

Таблица 28

Посторонние элементы .	—	—	—	—	Na		Li	Ca
Количество, мг . . . .	—	—	—	—	3	3	1	1
Взято К, γ . . . .	10	30	50	100	50	25	50	50
Найдено К, γ . . .	9	31	50	94	48	36	50	54
Ошибка, γ . . . .	— 1	+ 1	0	— 6	— 2	+ 11	0	+ 4

избытком окиси магния. Без отделения калий можно определить в присутствии умеренных количеств натрия и кальция<sup>5</sup> (табл. 28).

<sup>4</sup> Kolthoff, Bendix, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 94 (1939); Kiehl and, B. 71B, 220 (1938). ★ Дипикриламин как реактив на калий был впервые предложен Полуэктовым. Полуэктов, Калий, 1933; Mikrochem. 14, 265 (1934). ★

<sup>5</sup> Kolthoff, Bendix, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 94 (1939).

Барий заметно соосаждается. В присутствии фосфатов дипикрилами́нат магния как реактив не пригоден и его заменяют 3%-ным дипикрилами́натом натрия.

### Специальные растворы

*Дипикрилами́нат магния, 3%-ный.* Добавляют 100 мл воды к смеси 3 г дипикриламина и 1,3 г окиси магния, хорошо перемешивают, дают постоять при комнатной температуре 15—20 час. и затем фильтруют. *Предостережение:* дипикриламин и его соли при попадании на кожу вызывают ее раздражение.

*Промывная жидкость 1.* Вода, охлажденная до 0°.

*Промывная жидкость 2.* Избыток дипикрилами́ната калия добавляют к воде, имеющей комнатную температуру, погружают раствор в ледяную воду, временами перемешивают и через несколько часов сливают отстоявшуюся жидкость через фильтр.

### Ход анализа

Следующий ход анализа применим для определения калия в количествах от 0,01 до 0,1 мг.

Раствор выпаривают досуха в стакане из стекла пайрексом емкостью 20 мл, добавляют 3 капли дипикрилами́нового раствора, помещают стакан в ледяную воду и спустя 15 мин. отсасывают находящуюся сверху жидкость (стакан должен все время охлаждаться льдом) посредством фильтрующей трубки, которую в этом случае удобно иметь в форме, показанной на рис. 35, стр. 260. Перед применением фильтрующую трубку следует охладить до 0°. Осадок промывают 2 каплями промывной жидкости 1, затем 7—10 каплями промывной жидкости 2 (охлажденной до 0°) и, наконец, 1 каплей промывной жидкости 1.

Растворяют осадок, находящийся в фильтрующей трубке, наполняя часть ее выше асбеста ацетоном посредством пипетки с резиновым колпачком, и прогоняют растворитель в стакан, в котором производилось осаждение. Повторяют эту операцию до тех пор, пока ацетон не будет стекать бесцветным. Разбавляют ацетоновый раствор до 50—100 мл (или же до какого-либо другого подходящего объема) приблизительно 0,001 н. едким натром. Колориметрируют или определяют интенсивность окраски иным способом. При измерении прозрачности пользуются светом с длиной волны в 400 мμ или же применяют светофильтр, пропускающий узкий участок спектра в синей или фиолетовой части<sup>6</sup>. Стандартные растворы для сравнения или для построения

<sup>6</sup> Рекомендуют светофильтр, составленный из стекол Corning № 556 5,5 мм и Corning № 429 3,8 мм. При этом светофильтре получается практически линейное соотношение между экстинкцией и концентрацией в широких пределах концентрации дипикрилами́ната. A m d u r, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 721 (1940).

калибровочной кривой готовят так же, как и анализируемый раствор.

**Примечания.** 1. Некоторые считают<sup>7</sup>, что нет необходимости производить осаждение при 0°; работать можно и при комнатной температуре, если реактив и промывные воды насытить дипикриламином калия при той температуре, при которой производится осаждение. Осаждая при комнатной температуре и не промывая водой, определяли 100 γ калия с относительной ошибкой 0,0 и +1%, и 50 γ с ошибкой +1 и +2%.

2. Если количество калия не слишком мало, его можно определить непрямым путем по количеству дипикриламната, остающегося в растворе после осаждения<sup>8</sup>.

### Б. ХЛОРОПЛАТИНАТЫЙ МЕТОД<sup>7</sup>

Весовое определение калия в виде хлороплатината, основанное на очень малой растворимости этой соли в спиртовом растворе, давно рассматривалось как стандартный метод для макро- и микроопределений калия. Вместо взвешивания осадка его количество легко определить, растворяя в воде, добавляя хлорид олова (II) и измеряя интенсивность окраски, вызванной ионом  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Вместо хлорида олова (II) можно применять иодид калия (образуется ион  $\text{PtJ}_6^{2-}$  винно-красного цвета), однако в этом случае раствор перед колориметрированием должен постоять некоторое время, так как окраска иона  $\text{PtJ}_6^{2-}$  развивается медленно.

Растворимость хлороплатината калия в спиртово-водных растворах при 20° следующая<sup>8</sup>:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , вес. % . . . . .	100	90	80	70
$\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , мг/100 г раствора . . .	0,9	2,5	8,5	12,8

Если с осадка полностью удалить платинохлористоводородную кислоту, то осадок хлороплатината калия можно промывать 95%-ным этанолом, насыщенным этой солью. Температурный коэффициент растворимости хлороплатината калия в этаноле невелик.

**Приборы.** Осаждение и фильтрование хлороплатината калия лучше всего производить по методу, принятому в микроанализе. Осадок можно отделить центрифугированием или фильтрованием через фильтрующую

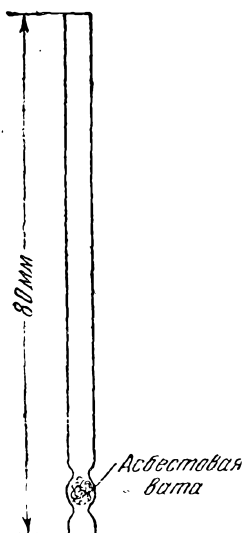


Рис. 35. Фильтрующая трубка, применяемая при определении калия в виде дипикриламиата.

<sup>7</sup> О применении хлороплатинатного метода для определения калия в биологических материалах см. Tenery, Anderson, J. Biol. Chem. 135, 659 (1940); Salit, ibid. 136, 191 (1940).

<sup>8</sup> Archibald, Wilcox, Buckley, J. Am. Chem. Soc. 30, 747 (1908).



шую трубку. Очень пригодна трубка из стекла пайрекс с асбестовым фильтром, показанная на рис. 35. Осаждение производят в стакане емкостью 5—10 мл из стекла пайрекс.

Для фильтрования рекомендуются прибор, показанный на рис. 36. Он состоит из широкогорлой банки без дна, для получения которой отрезают обычную широкогорлую склянку емкостью 250 мл на расстоянии 90 мм от верха и отшлифовывают кромку отреза. Банка без дна покоится на толстой стеклянной пластинке. Если поверхности хорошо притерты, то соединение между стенками и пластинкой непроницаемо для воздуха и без смазки. Правая трубка должна иметь узкий просвет и ее концы должны быть изогнуты, как показано на рисунке. Фильтрующую трубку присоединяют при помощи короткого куска узкой резиновой трубки.

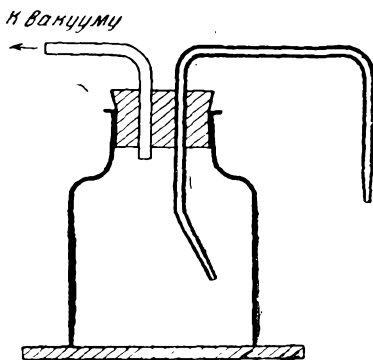


Рис. 36. Прибор для фильтрования при помощи фильтрующей трубки.

### Р е а к т и в ы

*Платинохлористоводородная кислота*, раствор, содержащий 5% платины.

*Этанол*, насыщенный хлороплатинатом калия. 95%-ный этанол встряхивают с небольшим количеством чистого хлороплатината калия при комнатной температуре (желательно, при той температуре, при которой будет производиться осаждение). Раствор готовят в количестве, необходимом на один день.

*Хлорид олова (II)*, 10%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 2 н. соляной кислоте.

*Стандартный раствор соли калия*, 0,100 мг К (0,191 KCl) в 1 мл.

### Ход анализа

Определение удобно производить при содержании в растворе калия от 0,02 до 0,3 мг. Раствор выпаривают до объема нескольких капель, добавляют 0,2 мл платинохлористоводородной кислоты и выпаривают до получения влажного остатка. Охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 2—3 мл 95%-ного этанола. Накрыв стакан, дают постоять при комнатной температуре 30 мин., временами перемешивая. Возможно полное отсасывание жидкости через фильтрующую трубку и, добавляя около 0,5 мл

этанол, насыщенного хлороплатинатом калия, споласкивают стенки стаканчика, в котором производилось осаждение. Отсасывают этанол и повторяют промывание еще 2—3 раза. Дают полностью испариться этанолу; испарение можно ускорить нагреванием приблизительно до 50°.

Для растворения осадка прибавляют 5 мл горячей воды в стаканчик, в котором производилось осаждение, и просасывают раствор через фильтрующую трубку в другой маленький стаканчик. Промывают горячей водой, пока не будет уверенности, что вся соль растворилась. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переводят его в мерную колбу (25 мл). Добавляют 5 мл соляной кислоты (1 : 10), если нужно разбавляют приблизительно до 20 мл и прибавляют 1 мл раствора хлорида олова (II). Разбавляют до метки и измеряют экстинкцию раствора при синем светофилтре. Калибровочную кривую строят, проводя известные количества калия через весь ход анализа.

Описанный метод можно применять для определения калия в присутствии количеств натрия, близких к количеству калия. Верхний предел количества натрия, которое может присутствовать, не установлен.

Примечание. Если для получения окраски с платиной вместо хлорида олова(II) хотят применить иодид калия, то водный раствор хлороплатината калия подкисляют 1 мл соляной кислоты (1 : 10), разбавляют приблизительно до 20 мл, добавляют 1 мл 5%-ного иодида калия, разбавляют до 25 мл и дают постоять в темноте 1 час. Затем определяют прозрачность с сине-зеленым светофилтром.

## ГЛАВА XIX

### КАЛЬЦИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Осаждение кальция в виде оксалата — общепринятый метод для выделения этого элемента. Вместе с оксалатом кальция соосаждается (или иногда наблюдается последующее осаждение) оксалат магния; если магний преобладает, то, вероятно, требуется переосаждение кальция. При количестве магния, сильно превышающем количество кальция, оксалатное отделение становится ненадежным из-за трудности полного осаждения кальция<sup>1</sup>. В этом случае полезно осадить кальций вместе с фосфатом магния и аммония, растворить осадок в серной кислоте и отделить кальций в виде сульфата в спиртовой среде<sup>2</sup>. Во многих материалах (биологические материалы, вода и т. п.) отношение кальция к магнию таково, что нет необходимости уделять особое внимание влиянию магния.

Если оксалат кальция осаждают при pH 3—4 вместо осаждения в слабоаммиачной среде, как это обычно делается, то можно отделить кальций от железа, титана и т. п., а также от большого количества фосфатов<sup>3</sup>. Можно рассчитать, что растворимость оксалата кальция в 0,1 М оксалатном растворе при pH = 4 меньше 0,1 мг кальция на 1 л.

Для отделения кальция от стронция необходимо извлекать безводные нитраты такими растворителями, как абсолютные этанол и эфир, ацетон<sup>4</sup> или азотная кислота (уд. вес 1,42), которые растворяют нитрат кальция и оставляют нерастворенным большую часть нитрата стронция (и бария). Этот метод часто применяли для отделения малых количеств стронция от больших количеств кальция, но имеется мало данных, свидетельствующих о его пригодности для отделения небольших количеств кальция от больших количеств стронция.

Барий значительно легче отделить от кальция, осаждая его в виде хромата (стр. 150).

<sup>1</sup> Рассмотрение оксалатного метода разделения кальция и магния, см.: Кольтгоф, Сендэл, Количественный анализ, стр. 372, М. 1948.

<sup>2</sup> Гиллебранд, Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 528, М.-Л. 1935.

<sup>3</sup> Hoffman, Lundell. J. Research 20, 607 (1938).

<sup>4</sup> Растворимость нитрата стронция в ацетоне равна 1:15000 при 35°. Tillu, Telang, J. Indian Chem. Soc. 19, 231 (1942).

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Кальций приходится определять непрямыми колориметрическими методами, используя реакционную способность аниона труднорастворимой кальцевой соли. Колориметрические методы определения кальция вследствие своего непрямого характера далеки от совершенства, но тем не менее пригодны для некоторых материалов, особенно биологических, в которых содержание кальция не слишком низко. Два наиболее удовлетворительных метода основаны на осаждении кальция в виде оксалата или в виде фосфата.

### А. ОКСАЛАТНЫЙ МЕТОД

Благодаря низкой растворимости оксалат кальция используют для колориметрического определения этого элемента особенно потому, что небольшие количества магния практически не мешают. Оксалаты не образуют окрашенных соединений, но легко восстанавливают окрашенные вещества или вещества, дающие сильно окрашенные продукты. Вероятно лучше всего для определения кальция по оксалатному методу подходят соли церия (IV). Растворы солей церия (IV) окрашены недостаточно интенсивно, чтобы пользоваться для данной цели определением их концентрации, но если к раствору соли церия (IV) прибавить иодид, то можно получить более сильно окрашенный раствор иода. Этим методом пользовались для микро- и ультрамикроразделения кальция<sup>5</sup>; метод является в высшей степени непрямым. Он основан на трех последовательных реакциях: 1) между ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  2) между оксалатом и церием (IV) и 3) между последним и иодидом.

Решающее значение имеет первая реакция, при которой весь кальций должен количественно прореагировать с оксалатом и осадок должен содержать оба иона в отношении 1 : 1 (если калибровочная кривая построена по известным количествам растворимого оксалата, например оксалата натрия). При выполнении этих условий другие две реакции не представляют больших затруднений, но если не принять мер предосторожности, то при реакции (3) окисление воздухом кислого раствора иодида может служить причиной ошибки.

Применительно к колориметрическому методу можно считать, что в осадке оксалата кальция, образованном в слабокислом растворе, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  находятся в теоретическом отношении друг к другу, хотя в действительности он содержит небольшой избыток оксалата (соосажденные оксалат аммония или щавелевую кислоту); осадок, образованный в первоначально аммиачном растворе, будет содержать меньше оксалата, чем следует (отно-

<sup>5</sup> Sendroy, J. Biol. Chem. 144, 243 (1942).

шение Са :  $\text{C}_2\text{O}_4$  порядка 1,01). Натрий довольно сильно соосаждается с оксалатом кальция и немного повышает результаты (около 1%), если присутствует в высоких концентрациях. Влияние магния может быть более значительным, и, в зависимости от его количества, ошибка может быть положительной или отрицательной, на что уже указывалось выше. Сульфаты в достаточных концентрациях понижают результаты из-за соосаждения сульфата кальция. Фосфаты почти не соосаждаются с оксалатом кальция, если осаждение последнего производится в среде, первоначально слабокислой.

Следующий ход анализа в основном описан для определения кальция в кровяной сыворотке<sup>5</sup>. Ошибка определения не должна превышать  $\pm 2\%$ .

## Р е а к т и в ы

*Раствор оксалата аммония*, насыщенный (4,5%) при комнатной температуре.

*Аммиак*, 6 н.

*Промывная смесь*. Смешивают равные объемы воды, абсолютного этанола (или перегнанного 95%-ного этанола) и реактивно чистого этилового эфира. Смесь после выпаривания не должна давать остатка, восстанавливающего кислый раствор четырехвалентного церия.

*Серная кислота*, 1 н.

*Сульфат четырехвалентного церия*, приблизительно 0,1 н. 29 г безводного 92%-ного  $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ , или эквивалентное количество  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , растворяют в 500 мл 0,1 н. серной кислоты. Концентрация раствора не должна слишком отличаться от 0,1 н. Его титр проверяют, добавляя подходящее количество разбавленного раствора (0,005 н.) к подкисленному раствору иодида калия и измеряя прозрачность (ср. стр. 267). Затем следует добавить рассчитанное количество воды или сульфата церия, чтобы титр раствора был более близок к 0,1 н.

*Сульфат четырехвалентного церия*, 0,005 н. в 0,2 н. серной кислоте. Готовят из 0,1 н. раствора сульфата церия незадолго перед употреблением.

*Оксалат натрия*, 0,1000 н. 3,350 г  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  растворяют в воде, добавляют 50 мл 1 н. серной кислоты и разбавляют водой до 500 мл. Раствор защищают от действия света. Он должен быть устойчив в течение 6 мес.

*Оксалат натрия*, 0,0025 н. Готовят свежим, разбавляя водой 0,1 н. раствор.

*Иодид калия*, 1%-ный. Готовят непосредственно перед употреблением путем растворения 1,0 г реактивно чистой соли в 100 мл воды.

*Иодат калия, 0,0005 М.* Готовят из чистого, сухого  $\text{KJO}_3$ , точно взвешенного. Этот раствор применяют для выделения иода при реакции с подкисленным раствором иодида калия для построения калибровочной кривой.

#### Ход анализа

Следующие указания можно применить для определения 0,05—0,15 мг кальция (для меньших количеств см. примечание 1) в отсутствие мешающих веществ, упомянутых выше.

К нейтральному анализируемому раствору, находящемуся в конической центрифужной пробирке<sup>6</sup> из стекла пайрекс емкостью 10—15 мл, добавляют воды до 5 мл, 1—2 капли концентрированной соляной кислоты, 1 мл насыщенного раствора оксалата аммония и затем достаточное количество разбавленного аммиака, чтобы сделать жидкость щелочной по метилоранжевому ( $\text{pH} = 4,5$  или выше). Таким же образом обрабатывают две «стандартные» пробирки, содержащие по 5 мл воды. Растворы оставляют стоять в течение ночи.

Центрифугируют каждую пробирку в течение 5 мин. и капилляром с загнутым концом отбирают всю отцентрифугированную жидкость, оставив около 0,2 мл. Промывают полностью стенки пробирки 3 мл воды, приливая ее из пипетки, обводя концом последней по внутренней поверхности верхней части пробирки. Промывную воду смешивают с оставшимся раствором, осторожно встряхивая пробирку до тех пор, пока осадок не будет больше взмучиваться. Затем центрифугируют и отбирают жидкость, как выше указано. После этого осадок промывают смесью воды, этанола и эфира следующим образом: приливают 1 мл смеси, хорошо перемешивают, приливают дополнительно 3 мл смеси и осторожно смешивают с первой 1-миллилитровой порцией так, чтобы возможно меньше осадка перешло в верхний слой. Центрифугируют и отбирают центрифугат. Повторяют промывание и удаление жидкости. Пробирки сушат 0,5—1 час при 100—110°, наклонив их под углом в 15°.

Затем приливают 1,00 и 3,00 мл 0,0025 н. раствора оксалата натрия в две стандартные пробирки. Добавляют по 2,0 мл 0,5 н. серной кислоты во все пробирки и нагревают их 5 мин. в стакане с водой, нагретой почти до кипения. Охлаждают до комнатной температуры и приливают по 2,00 мл 0,005 н. раствора церия, перемешивают, закрывают пробирки и оставляют стоять 30 мин. при комнатной температуре или же 10 мин. в водяной бане при 70°. Переливают растворы в мерные колбы (25 мл) и разбавляют приблизительно до 20 мл. Добавляют 1,5 мл 1%-ного иодида ка-

<sup>6</sup> Вместо центрифугирования можно также пользоваться фильтрующей пробочкой, применяя прибор, изображенный на стр. 261.

лия, перемешивают, доводят водой до метки и снова перемешивают. Немедленно определяют прозрачность растворов, используя светофильтр с максимумом прозрачности при 400 мμ. При сравнении в контрольную кювету фотометра помещают раствор, содержащий серную кислоту и иодид калия в тех же концентрациях, что и в анализируемом и в стандартных растворах, приготовленный одновременно с ними. Ошибка от выделения иода вследствие окисления воздухом будет погашаться применением такого раствора в качестве контрольной жидкости, прозрачность которой принимается 100%-ной.

Концентрация кальция в разбавленном анализируемом растворе будет равна

$$\frac{[C_2O_4^{2-}]_{c_1} + [C_2O_4^{2-}]_{c_2} + [J_2]_{c_1} + [J_2]_{c_2}}{2} - [J_2]_x,$$

где выражения, заключенные в скобки, означают эквивалентные концентрации в объемах растворов после разбавления (25 мл), а обозначения  $c_1$  и  $c_2$  относятся к стандартным, а  $x$  к анализируемому раствору.

Строят калибровочную кривую по иоду, смешивая от 1 до 10 мл 0,0005 М иодата калия с 10 мл 0,5 н. серной кислоты и 6 мл 1%-ного иодида калия и затем разбавляя каждый раствор водой до 100 мл в мерной колбе; измеряют прозрачность растворов, пользуясь для контроля (= 100% прозрачности) приготовленным одновременно подобным же раствором, содержащим серную кислоту и иодид калия. Строят график зависимости экстинкции от концентрации иода.

Примечания. 1. При соответствующем уменьшении объема и концентрации применяемых растворов можно определить значительно меньшие количества кальция, чем 0,1 мг. За деталями отсылаем к цитированной выше статье<sup>5</sup>. Если подлежат определению очень малые количества кальция, можно усилить окраску иод-иодидных растворов, добавляя этанол. Кроме того, к раствору иода можно добавить раствор крахмала и определить прозрачность синего раствора, пользуясь подходящим светофильтром, хотя синяя окраска менее устойчива, чем желтая окраска  $J_2^-$ , и более подвержена колебаниям от действия температуры.

2. Разбавленный (0,005 н.) раствор сульфата церии(IV) устойчив не более нескольких часов, но ошибка, вызываемая его разложением, устраняется, если применять оксалатные стандарты.

### Б. ФОСФАТНЫЙ МЕТОД<sup>7</sup>

Этот метод заключается в осаждении трехзамещенного фосфата кальция, растворении промытого осадка в кислоте и определении фосфата в растворе по образованию молибденовой сани.

<sup>7</sup> Briggs, J. Biol. Chem. 59, 255 (1924); Roe, Kahn, ibid. 81, 1 (1929); Kuttner, Cohen, ibid. 75, 517 (1927).

Для определения фосфата можно также принять описанный на стр. 341 ход анализа, основанный на применении сульфата гидразина в качестве восстановителя при определении мышьяка. Для восстановления фосфомолибдата до молибденовой сини иногда пользуются реактивом, содержащим аминафтолсульфокислоту и сульфит.

В ходе анализа, приведенном ниже, используется этот последний реактив.

### Р е а к т и в ы

*Оксалат аммония*, 4 г одноводной соли в 100 мл воды.

*Едкий натр*, 6 н. Готовят разбавлением 18 н. не содержащего карбонатов едкого натра. Раствор сохраняют в парафинированной посуде. 18 н. едкий натр получают, растворяя 500 г х. ч. твердого едкого натра в 450 мл воды при охлаждении; суспензии карбоната натрия (который практически нерастворим в этом растворе) дают осесть и затем отфильтровывают или сливают отстоявшуюся прозрачную жидкость, которую хранят в парафинированной склянке, защищенной от двуокси углерода.

*Трехзамещенный фосфат натрия*, 1%-ный водный раствор.

*Спиртовая промывная жидкость*. 58 мл этанола смешивают с 10 мл амилового спирта и разбавляют водой до 100 мл. Добавляют 1 каплю 6 н. едкого натра, чтобы сделать жидкость нейтральной или очень слабо щелочной.

*Молибдат аммония*, 2,5%-ный раствор в 6 н. серной кислоте.

*Аминафтолсульфокислота*. 15 г бисульфита натрия и 0,5 г сульфита натрия растворяют в 100 мл воды. Добавляют 0,25 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты и взбалтывают с промежутками в два-три часа. Если раствор не прозрачен, его фильтруют и сохраняют в темной склянке. Раствор годен 2—3 недели.

*Стандартный раствор фосфата*. 1,00 мг фосфора в 1 мл. 0,439 г чистого сухого  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  растворяют в воде и разбавляют до 100 мл. Этот раствор можно разбавить далее для получения растворов, содержащих 0,1 или 0,01 мг фосфора в 1 мл.

### Ход анализа

Анализируемый раствор может содержать 0,2—0,5 мг кальция. При наличии магния в количестве, превышающем ничтожные следы, требуется выделение кальция в виде оксалата. Можно пользоваться следующими указаниями для отделения кальция от магния, если последний не очень сильно преобладает и если отсутствуют такие металлы, как железо, алюминий, стронций и т. п., которые осаждаются аммиаком или оксалатом. К 5 или 10 мл раствора добавляют 1 каплю метилоранжевого и не-



сколько капель соляной кислоты в количестве, необходимом, чтобы раствор имел кислую реакцию. Нагревают почти до кипения, приливают 1 мл раствора оксалата аммония и затем по каплям аммиак (1 : 1) до тех пор, пока раствор не станет желтым. Дают раствору остыть до комнатной температуры, время от времени перемешивая, и через 1—2 часа фильтруют (или центрифугируют). Осадок промывают холодным 0,1%-ным раствором оксалата аммония, растворяют в нескольких каплях горячей разбавленной (1 : 1) соляной кислоты, промывают фильтр водой и солянокислый раствор с промывными водами выпаривают до объема в несколько капель. Разрушают оксалат, добавляя 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода и нагревая 30 мин. на водяной бане. Можно также превратить оксалат кальция в карбонат, прокаливая при слабом красном калении, и затем растворить карбонат в 1—2 каплях разбавленной соляной кислоты.

Раствор разбавляют водой до 3—5 мл и приливают 0,5 мл 6 н. едкого натра. Дают раствору постоять несколько минут, чтобы осели следы возможно присутствующего магния, и добавляют затем 0,5 мл раствора фосфата натрия. Раствору дают постоять в течение часа для полного осаждения. Осадок отфильтровывают через маленький фильтрующий фарфоровый или стеклянный тигель или центрифугируют и тщательно промывают спиртовой промывной жидкостью. Обычно бывает достаточно трех порций промывной жидкости по 2 мл. Большей части спирта дают испариться и растворяют осадок в 0,5 мл кислого раствора молибдата аммония, промывают фильтр, если последний был применен, небольшим количеством воды, добавляют 1 мл раствора аминафтаолсульфоокислоты и разбавляют водой до 10,0 мл. Перемешивают, оставляют стоять в темноте в течение 10 мин. и сравнивают с подходящим стандартным раствором фосфата, приготовленным подобным же образом.

Для получения более точных результатов стандартный раствор фосфата готовят из известного количества кальция, обработанного таким же образом, как и стандартный раствор.

#### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Среди других методов, предложенных для колориметрического определения кальция, можно отметить следующие:

1. Осаждение в виде пикролоната, растворение осадка в воде и образование красной окраски при обработке раствора бромом и едким натром<sup>8</sup>.

2. Осаждение в виде  $K_2CaNi(NO_2)_6$  и определение в осадке нитрита<sup>9</sup>.

<sup>8</sup> Alten, Weiland, Knippenberg, Biochem. Z. 265, 85 (1933); ср.: Cohn, Kolthoff, J. Biol. Chem. 147, 705 (1943).

<sup>9</sup> Mousseron, Bull. Soc. chim. biol. 12, 1014 (1930); 13, 831 (1931).

3. Осаждение в виде вольфрамата с последующим определением вольфрама посредством хлорида титана (III) <sup>10</sup>.

4. Осаждение в виде о-оксихинолата и определение в осадке о-оксихинолина посредством фосфорномолибденовольфрамовой кислоты <sup>11</sup>.

5. Осаждение в виде ализарината с последующим колориметрическим определением ализарина в осадке <sup>12</sup>.

★6. Осаждение в виде хлоранилата и последующее колориметрическое определение избытка хлораниловой кислоты в фильтрате <sup>12a</sup> ★.

Кальций можно определять нефелометрически в виде трудно-растворимого мыла, например в виде олеата <sup>13</sup> или стеарата кальция, а также в виде оксалата <sup>14</sup>.

---

<sup>10</sup> Mousseron, Boisson, Bull. Soc. chim. biol. **12**, 482 (1930).

<sup>11</sup> Youhimatsu, Tôhoku J. Exper. Med. **15**, 355 (1930).

<sup>12</sup> Laidlaw, Payne, Biochem. J. **16**, 494 (1922).

<sup>12a</sup> ★Barreto, Rev. quim. ind. **14**, № 163, 18 (1945); C. A. **40**, 4974 (1946). ★

<sup>13</sup> Gregoire, J. Soc. Chem. Ind. **42**, 427T (1923); Gregoire, Carpi-  
aux, Larose, Sola, Bull. Soc. chim. Belg. **32**, 123 (1923).

<sup>14</sup> Sharpe, Edinburgh Med. J. **33**, 27 (1926).

## ГЛАВА XX

### КОБАЛЬТ

Важная роль, которую играет кобальт в питании животных, привела к развитию методов анализа для определения незначительных количеств этого элемента в почвах, растительных и животных тканях. Большинство исследователей применяли метод определения кобальта посредством нитрозо-R-соли (II, А) ввиду его высокой чувствительности. Роданидный метод (II, Б) менее чувствителен, но дает очень удовлетворительные результаты для некоторых видов материала.

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Для определения посредством нитрозо-R-соли требуется отделение кобальта от железа и меди, а иногда и от других металлов, например хрома, которые нежелательны в относительно больших количествах. Железо можно отделить достаточно полно, экстрагируя хлорид железа (III) эфиром из солянокислого раствора<sup>1</sup>. Медь можно осадить сероводородом в кислой среде. Окислением перекисью натрия в горячем растворе пользуются для осаждения кобальта и перевода хрома в раствор в виде хромата.

Извлечение кобальта в виде дитизоната из аммиачного раствора, содержащего цитрат, является хорошим методом для отделения его от железа, хрома, ванадия и многих других металлов, не образующих дитизонатов. Экстрагирование дитизоном из разбавленного минеральнокислого раствора (стр. 306) отделяет медь, серебро, ртуть и т. п. от кобальта (который остается в водной фазе). Для всех отделений посредством дитизона необходимо, чтобы реагирующие металлы присутствовали в относительно малых количествах, так как иначе для экстрагирования потребуется чрезмерно большой объем раствора дитизона; это условие осуществимо для большинства материалов, в которых определяют кобальт.

Малые количества кобальта можно отделить от больших количеств никеля, экстрагируя амиловым спиртом раствор, содержащий роданид; никель при этом остается в водной фазе. Со-

<sup>1</sup> Большое количество железа отделяют от кобальта, осаждая железо в виде фосфата из уксуснокислого раствора при pH = 3,5. Осадок фосфата железа практически свободен от кобальта. Для дальнейшего отделения используют трудную растворимость  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолата кобальта в разбавленной соляной кислоте. North, Wells, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14. 859 (1942).

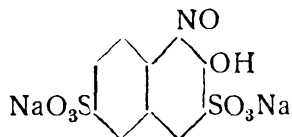
вместное с кобальтом извлечение железа можно предупредить, восстанавливая последнее до двухвалентного состояния (стр. 276).

Из растительных материалов и из вытяжек почв кобальт выделяют, осаждая о-оксихинолином при pH 5,1—5,2. Коллектором служит о-оксихинолат железа (III) или алюминия<sup>2</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### A. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ НИТРОЗО-R-СОЛИ

Кобальт реагирует с нитрозо-R-солью



(водный раствор которой окрашен в желтый цвет) с образованием растворимой красной комплексной соли, устойчивой в раз-

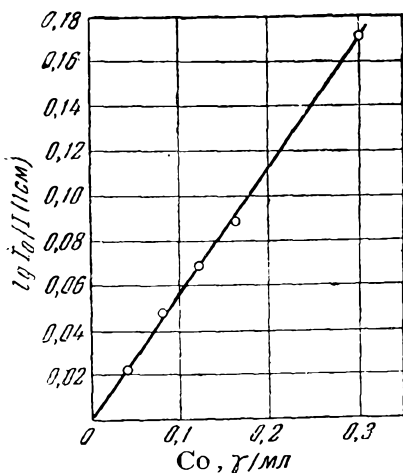


Рис. 37. Определение кобальта посредством нитрозо-R-соли; зеленый светофильтр (Сенсо № 2).

бавленном кислом растворе. Эта реакция положена в основу наиболее чувствительного метода определения следов кобальта, встречающихся в почвах, растениях и животных органах. Кобальтовый комплекс обыкновенно образуется в горячем растворе, содержащем уксусную кислоту. После развития окраски кобальтового комплекса добавляют минеральную кислоту (обычно соляную или азотную) для разложения комплексов большинства других тяжелых металлов.

Железо (особенно двухвалентное) и медь мешают, если они присутствуют не в очень малых количествах. Медь и железо (III) образуют бурую окраску, железо (II) — зеленую. Установлено, что 100 γ меди и 1000 γ железа (III)<sup>3</sup> не мешают опре-

<sup>2</sup> Scott, Mitchell, J. Soc. Chem. Ind. 62, 5 (1943).

<sup>3</sup> При изменении хода анализа, данного ниже, можно определять кобальт в присутствии большого количества железа (III). Так, для определения кобальта в стали посредством нитрозо-R-соли без предварительного удаления железа образец растворяют в смеси фосфорной и серной кислот

делению 1 γ кобальта<sup>4</sup>. Малые количества никеля, марганца, титана, ванадия и хрома не влияют. Цианиды, перекиси, персульфаты и восстановители должны отсутствовать.

### Специальные растворы

*Нитрозо-R-соль*, 0,1%-ный водный раствор.

*Стандартный раствор кобальта*, 0,0100% Со. 0,0404 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде, добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Из этого раствора готовят более разбавленные растворы.

### Ход анализа<sup>5</sup>

Если анализируемый раствор содержит заметные количества железа, удаляют большую часть последнего в виде  $\text{FeCl}_3$ , экстрагируя его эфиром из солянокислого раствора (1:1). Медь удаляют, осаждая ее сероводородом из достаточно разбавленного раствора или экстрагируя дитизоном (стр. 283). Раствор или его аликвотная часть должны содержать менее 20 γ кобальта.

Раствор выпаривают почти досуха и приливают 1 или 2 мл концентрированной азотной кислоты. Затем выпаривают досуха и остаток обрабатывают 10 мл воды, содержащей 0,5 мл соляной кислоты (1:1) и 0,5 мл азотной кислоты (1:1). Кипятят несколько минут для растворения всех твердых частиц. Добавляют 2,0 мл раствора нитрозо-R-соли и 2,0 г водного ацетата натрия. pH раствора должен быть близким к 5,5 (проба с бромкрезол-зеленым). Кипятят 45 сек., добавляют 1,5 мл концентрированной соляной кислоты и снова кипятят 45 сек. Раствор охлаждают и после разбавления до подходящего объема измеряют прозрачность при 510 мμ. Применяя метод стандартных серий и пользуясь пробиркой диаметром 10 мм, можно определить 0,05 γ кобальта.

★ Есть указания, что точность и чувствительность метода колориметрического определения кобальта нитрозо-R-солью зависят от выбора надлежащего светофильтра<sup>5а</sup>, но в литературе нет согласованности на этот счет. Так, одни рекомендуют зеленый

и железо окисляют азотной кислотой; избыток последней удаляют, выпаривая смесь до выделения паров серной кислоты. Затем добавляют реактив и необходимое количество ацетата натрия для образования комплекса кобальта. Наконец, комплексы других металлов разрушают добавлением азотной кислоты и кипячением. *Haywood, Wood, J. Soc. Chem. Ind.* **62**, 37 (1943).

<sup>4</sup> McNaught, *Analyst* **64**, 23 (1939).

<sup>5</sup> McNaught, *Analyst* **67**, 97 (1942); см. также: Kidson, Askew, *New Zealand J. Sci. Techn.* **21B**, 178 (1940); Macpherson, Stewart, *Biochem. J.* **32**, 763 (1938); Marston, Dewey, *C. A.* **35**, 3557 (1941).

<sup>5а</sup> ★ Willard, Kaufman, *Anal. Chem.* **19**, 504 (1947).★

фильтр (от 500 до 570  $m\mu$ )<sup>56</sup>, другие — синий<sup>5a</sup> или зеленый (510  $m\mu$ ).<sup>5r</sup> Специальные исследования показали<sup>5a</sup>, что максимум поглощения света находится при длине волны 420  $m\mu$ , следовательно свой выбор необходимо остановить на *фиолетовом* светофильтре. Кроме того, установлено, что окраска, вызываемая нитрозо-R-солью, подчиняется закону Бера только при концентрации кобальта не ниже 0,2  $\gamma/ml$ . ★

### Б. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД

В среде, имеющей достаточную концентрацию этанола или ацетона, роданиды щелочных металлов дают с кобальтом синюю окраску, которая является следствием образования комплексного роданида кобальта [возможно,  $Co(CNS)_4^{2-}$ ]. В водном растворе комплекс диссоциирует и окраска не появляется, если только не присутствует очень большой избыток роданида. Для образования окраски ацетон имеет преимущество перед этанолом, так как окраска образуется при более низкой концентрации первого. Интенсивность окраски достигает практически постоянной максимальной величины в среде, содержащей 50% (объемных) ацетона (конечная концентрация роданида аммония 5%)<sup>6</sup>. Интенсивность окраски зависит также от концентрации роданида; она увеличивается очень быстро до концентрации роданида аммония в 2% и более постепенно после этого, но не становится вполне постоянной даже при 10 или 12% (50%-ный ацетоновый раствор). Однако изменение интенсивности окраски при концентрации роданида в 5 или 6% настолько слабо, что можно работать без затруднений при этой концентрации, если одно и то же количество роданида добавлять к анализируемому и стандартному растворам.

Разница в концентрации кобальта в анализируемом и стандартном растворах не должна превышать 100%.

Из мешающих элементов следует назвать железо (III), медь, висмут и никель, а также металлы, дающие труднорастворимые роданиды или комплексные роданиды, на образование которых расходуется реактив. Окраски, образуемые железом (III) и медью (II), можно легко уничтожить, добавляя хлорид олова (II), если только железа и меди не слишком много. Малые количества железа можно обезвредить фосфатом.

Никель мешает только своей зеленой окраской, затрудняющей сравнение окрасок. Если количество никеля невелико, ко-

<sup>56</sup> ★ Hixon, McNabb, Metall Finishing 44, 208 (1946). ★

<sup>5a</sup> ★ Young, Pinkney, Dick, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 474 (1946). ★

<sup>5r</sup> ★ См. стр. 573. ★

<sup>6</sup> Tomula, Z. anal. Chem. 83, 6 (1931).

балът можно удовлетворительно определить, пользуясь желтым светофильтром (табл. 29). При очень низких концентрациях кобальта отношение никеля к кобальту может достигать 10 почти без помехи со стороны никеля. Так, 10 γ кобальта в 5 мл раствора можно точно определить в присутствии 100 γ никеля, даже не применяя светофильтр (сравнение окрасок в пробирках размером 10 × 80 мм).

Таблица 29

Определение кобальта роданидным методом в ацетоновой среде или при извлечении амиловым спиртом <sup>1</sup>

№ пп.	Посторонние элементы	Взято Со γ	Найдено Со γ
-------	----------------------	---------------	-----------------

В ацетоновой среде

1	—	3,0	2,5
2	—	12,0	12,0
3	—	34	35
4	—	70	70
5	—	340	350
6	50 γ Cu	12,0	12,0
7	35 γ Ni	35	33
8	117 γ Ni	35	39
9	125 γ Ni	12,0	11,3
10	210 γ Ni	70	93
11	350 γ Ni	350	330

С амиловым спиртом

12	200 γ Ni	5	5
13	500 γ Ni, 100 γ Cu	6	6

<sup>1</sup> Определения 3—5 и 7—11 произведены Томула (I. с.) (колориметр Дюбоска с зеленовато-желтым светофильтром); определения 1, 2, 6, 12, 13 — Сенделом и Перlichem <sup>6a</sup> (пробирки размером 10 × 80 мм; без светофильтра).

Если отношение никеля к кобальту неблагоприятно, синее соединение кобальта извлекают амиловым спиртом, причем никель остается в водном растворе. Спиртовый слой можно сравнивать с подобным же стандартом.

Специальные растворы

Роданид аммония, 50 г в 100 мл водного раствора.

Хлорид олова (II), 20 г двухводной соли в 100 мл 2 н. соляной кислоты.

<sup>6a</sup> Sandell, Perlich, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 309 (1939).

### Ход анализа

Определение в ацетоновой среде. К подходящему объему нейтрального или слабокислого анализируемого раствора добавляют достаточное количество раствора роданида аммония и х. ч. ацетона так, чтобы в конечном растворе концентрация роданида составляла не менее 5% и концентрация ацетона не менее 50% (объемных), после чего смесь разбавляют водой до нужного объема. После перемешивания сравнивают со стандартом, имеющим ту же концентрацию роданида и ацетона и сравнимое количество кобальта ( $\pm 50\%$ ), как и анализируемый раствор. Если пользуются фотометром, применяют светофильтр, дающий максимум прозрачности при 600—620 м $\mu$ .

В присутствии небольших количеств железа (III) и меди к анализируемому раствору приливают столько соляной кислоты, сколько необходимо, чтобы кислотность раствора была равна приблизительно 2 н., и затем на каждые 10 мл раствора добавляют 3 мл хлорида олова. Прибавляют роданид аммония и ацетон, как указано выше, и сравнивают со стандартом, содержащим такое же количество кислоты и хлорида олова, как и анализируемый раствор. В присутствии небольших количеств никеля (ср. табл. 29) пользуются желтым или желто-зеленым светофильтром.

Если применяют колориметр типа Дюбоска, концентрация кобальта в конечном растворе должна быть больше 2  $\gamma$ /мл. При пользовании узкими пробирками (10  $\times$  80 мм) можно определить количества кобальта порядка нескольких микрограммов.

Определение с извлечением амиловым спиртом. Если анализируемый раствор содержит столько никеля, что при пользовании ацетоном для определения кобальта появляется мешающая зеленая окраска, то синее роданидное соединение кобальта необходимо экстрагировать амиловым спиртом. Для этого к анализируемому раствору (обработанному хлоридом олова, как описано выше, если присутствуют небольшие количества железа и меди) прибавляют столько роданида аммония, чтобы концентрация последнего составляла 30 г/100 мл раствора. Если количество определяемого кобальта находится в пределах 1—10  $\gamma$ , конечный объем раствора должен равняться приблизительно 3 мл. Для экстрагирования следует применять пробирку размером 10  $\times$  80 мм с притертой пробкой. Добавляют 0,50 мл амилового спирта и 10—15 сек. сильно взбалтывают. Двум фазам дают разделиться и, наблюдая пробирки сбоку на белом фоне, сравнивают окраску спиртового слоя с окраской стандартов, приготовленных подобным же образом.

Таким путем можно определить 5—10  $\gamma$  кобальта с точностью до 10%. Большие количества кобальта следует экстрагировать последовательными количествами амилового спирта, соединен-



## Другие методы определения кобальта

Реактив и окраска	Условия выполнения реакции. Литература
Феррицианид калия и аммиак — красная	К 10 мл слабокислого или нейтрального анализируемого раствора приливают 10 мл $\text{NH}_4\text{OH}$ (1:1) и 5 мл 0,1%-ного $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Сравнение можно производить колориметрическим титрованием. Многие металлы мешают. Agnew, Analyst 53, 31 (1928); De Gray, Rittershausen, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 858 (1942)
Аммиак и перекись натрия — розовая	К раствору добавляют 2 мл 20%-ного $\text{NH}_4\text{Cl}$ и небольшой избыток аммиака, а затем 0,6 г $\text{Na}_2\text{O}_2$ (или $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Перемешивают и сравнивают с аналогично приготовленным стандартом. Evans, Analyst 50, 389 (1925); Heinz, Z. anal. Chem. 78, 432 (1929)
Диметилглиоксим — бурая	В почти нейтральном растворе. Braley, Hobart, J. Am. Chem. Soc. 43, 482 (1921)
Диметилглиоксим и бензидин — оранжево-красная	В нейтральном растворе. Chiarrotto, Industria chimica 8, 32 (1933); C. A. 27, 2396 (1933)
Перекись водорода и бикарбонат — зеленая	Вероятно образуется $[\text{Co}(\text{KCO}_3)_2]_2\text{O}$ . К 10 мл нейтрального раствора добавляют 0,5 мл 30%-ной $\text{H}_2\text{O}_2$ и разбавляют до 50 мл насыщенным раствором $\text{KHCO}_3$ или бикарбоната аммония. Можно определить 4 г/мл Co. Blanchetière, Pirlot, C. r. Soc. biol. 101, 858 (1929)
$\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтолат натрия — оранжево-красная	В аммиачном цитратном растворе. Можно пользоваться ходом анализа, описанным для $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолата натрия. Attack, J. Soc. Chem. Ind. 34, 641 (1915); Jones, Analyst 43, 317 (1918)
$\beta$ -Нитрозо- $\alpha$ -нафтолат натрия	Об определении кобальта в присутствии большого количества марганца посредством осаждения $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом и растворения нафтолата кобальта в хлороформе см.: Waldbauer, Ward, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 727 (1942)
	Приблизительно к 10 мл нейтрального раствора, содержащего до 10 г/мл Co, приливают 5 мл раствора цитрата аммония (60 г в 100 мл), 5,0 мл 3 М аммиака, 70 мл воды и 3,0 мл 5%-ного раствора реактива (0,1 г $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола, 1 мл 1 М едкого натра, 200 мл воды). Разбавляют до 100 мл и измеряют прозрачность при 550 м $\mu$ . Мешают: медь (особенно) и в меньшей мере никель, хром и железо (III); марганец должен отсутствовать. Yoe, Barton, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 405 (1940)

Реактив и окраска	Условия выполнения реакции. Литература
<p><i>o</i>-Нитрозофенол</p> <p>Мышьяковофосфорно-вольфрамовая кислота—синия</p> <p>Оксалат и перекись свинца</p> <p>Трипиридил (2,6-ди-2'-пиридил-пиридиин)</p>	<p>См. стр. 121</p> <p>Непрямой метод; реактив восстанавливается кобальтом в щелочной цианидной среде. Liebergson, J. Am. Chem. Soc. <b>52</b>, 464 (1930)</p> <p>Окисление в ацетатной буферной среде дает зеленый <math>\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}</math>. Реакция не чувствительна. Cartledge, Nichols, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. <b>13</b>, 20 (1941)</p> <p>К 25 мл анализируемого раствора, имеющего <math>\text{pH} = 2-10</math>, добавляют 5 мл 0,1%-ного раствора хлорида трипиридила; пользуются сине-зеленым светофильтром. Медь, железо и никель сильно мешают. Чувствительный метод. Moss, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. <b>15</b>, 74 (1943)</p>

ные экстракты довести до определенного объема и сравнивать со стандартами, приготовленными подобным же образом <sup>6а</sup>.

### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Другие методы определения кобальта приведены в табл. 30.

## III. ПРИМЕНЕНИЕ

### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ <sup>7</sup>

Метод заключается в разложении образца плавиковой и хлорной кислотами и в экстрагировании кобальта из аммиачного цитратного раствора раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Медь, цинк, свинец и большая или меньшая часть присутствующего никеля сопровождают кобальт при дитизоновом отделении, но обычно помехи со стороны этих металлов не наблюдаются. Раствор дитизонатов в четыреххлористом углероде выпаривают досуха и остаток прокалывают для разрушения

<sup>6а</sup> ★Приведенный метод колориметрического определения кобальта посредством роданида аммония изменяют, применяя для извлечения окрашенного комплекса кобальта смесь амилового спирта и этилового эфира (3:1), дающую максимальную интенсивность окраски. Применяемые ацетат аммония и винная кислота дают возможность определять кобальт в образцах с высоким содержанием железа и ванадия. Установлено важное значение оптимальной величины  $\text{pH}$  для развития окраски. Подробности см.: Young, Hall, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 264 (1946).★

<sup>7</sup> Sandell, Perlich., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **11**, 309 (1939).

органических веществ. Оставшиеся окислы растворяют в кислоте и кобальт определяют по роданидному методу (стр. 274).

### Специальные реактивы

*Цитрат натрия*, 10%-ный раствор. Обычно нет необходимости обрабатывать раствор дитизоном для удаления тяжелых металлов (стр. 318); содержание кобальта в цитрате натрия вообще ничтожно.

*Дитизон*, 0,01%-ный раствор (вес/объем) в четыреххлористом углероде.

### Ход анализа

Взвешивают в платиновом тигле 0,25 г тонко измельченной основной породы или 0,5—1,0 г кислой породы, приливают несколько миллилитров воды, 0,5 мл 70%-ной хлорной кислоты и 2,5 мл плавиковой кислоты (для навесок больше 0,25 г эти количества должны быть соответственно увеличены). Смесь выпаривают досуха, остаток обрабатывают 0,5 мл хлорной кислоты и 2—3 мл воды и снова выпаривают досуха. К остатку приливают 0,5—1,0 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл воды. Нагревают до переведения всего растворимого материала в раствор, добавляют 5 мл цитрата натрия, холодный раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком, применяя лакмусовую бумагу, и добавляют еще несколько капель аммиака. Если при этом образуется заметный осадок, его отфильтровывают через небольшой бумажный фильтр, промывают небольшим количеством воды, сжигают фильтр с осадком и прокаливают. Остаток сплавляют приблизительно с 0,1 г карбоната натрия, к охлажденному сплаву приливают избыток разбавленной соляной кислоты и нагревают до возможно более полного растворения сплава. Добавляют 2—3 мл 10%-ного цитрата натрия, раствор слабо подщелачивают аммиаком и сохраняют его.

К главному раствору (к фильтрату от нерастворимого осадка после разложения плавиковой кислотой), содержащему 5 мл 10%-ного цитрата натрия и не меньше 0,2—0,25 мл избытка концентрированного аммиака (эти количества рассчитаны на навеску образца в 0,25 г), приливают 5 мл дитизона. Сильно взбалтывают в течение полуминуты и сливают дитизоновый экстракт. К водному раствору добавляют 2 или 3 мл дитизона, взбалтывают, как указано выше, сливают дитизоновый раствор и продолжают эти операции до тех пор, пока последняя порция дитизона не перестанет окрашиваться в красный цвет после взбалтывания в течение 1 мин. Подобным же образом экстрагируют одним или двумя миллилитрами раствора дитизона аммиачный цитратный раствор карбонатного сплава. Соединенные экстракты

промывают 5 мл воды и переливают слой четыреххлористого углерода в маленькую кварцевую (но не фарфоровую) чашку, тщательно следя за тем, чтобы в чашку совершенно не попала водная фаза.

Выпаривают четыреххлористый углерод, смывают осадок с верхней части чашки на дно несколькими каплями четыреххлористого углерода, снова выпаривают и прокаливают при красном калении для разрушения органических веществ. Необходимо следить за тем, чтобы сгорели все органические вещества, но слишком продолжительного прокаливания или слишком высокой температуры следует избегать<sup>8</sup>. Добавляют по 2 или по 3 капли соляной и азотной кислот, палочкой распределяют жидкость по внутренней поверхности чашки и выпаривают до суха на водяной бане. После охлаждения добавляют в чашку 0,5 мл воды и 3 или 4 капли раствора хлорида олова ( $20 \text{ г SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл 2 н. соляной кислоты). Раствор переводят в небольшую плоскодонную пробирку ( $10 \times 80 \text{ мм}$ ) с притертой пробкой или в маленькую колбочку. Чашку споласкивают 0,5 мл раствора роданида аммония (50 г в 100 мл воды), затем 2 мл реактивно чистого ацетона и переносят эти промывные жидкости в ту же пробирку. Концентрация ацетона в конечном растворе должна быть не менее 50% (объемных). После перемешивания сравнивают окраску раствора с окраской серии стандартов, содержащих такие же количества хлорида олова, роданида аммония и ацетона, как и анализируемый раствор. Содержание кобальта в таких основных породах, как габбро и диабаз, составляет, вероятно, меньше 0,01%, и соответственно с этим можно готовить стандарты. В кислых породах содержание кобальта, вероятно, меньше 0,001%. Окраска анализируемого раствора должна быть чисто синей, мало отличающейся или не отличающейся совсем по оттенку от окраски стандартных растворов. Зеленоватый оттенок может быть следствием неполноты разрушения органических веществ, недостаточного количества хлорида олова для восстановления меди или присутствия большого количества никеля.

Определять кобальт можно также по способу экстрагирования амиловым спиртом. Этот способ применяют, если в образце много никеля, и его рекомендуют также для кислых пород. Раствор кобальта, обработанный хлоридом олова, как описано выше, переводят в маленькую пробирку ( $10 \times 80 \text{ мм}$ ) с притертой пробкой, добавляют 1,5 мл раствора роданида аммония (500 г/л) и 0,50 мл амилового спирта. Стандарты обрабатывают подобным же образом. Сильно взбалтывают 10—15 сек. и после

---

<sup>8</sup> Органические вещества можно разрушить смесью серной и хлорной кислот (стр. 320).

разделения фаз сравнивают окраски спиртовых слоев, наблюдая пробирки сбоку на белом фоне.

Проводят слепой опыт с реактивами и, если нужно, вносят соответствующую поправку (ср. табл. 31).

Таблица 31

Определение кобальта роданидным методом в силикатных породах

Посторонние элементы .	—	—	—	—	—	—	Cu	Cu + Ni	Ni
Количество, г/т . . . .	—	—	—	—	—	—	200	100 + 500	500
Содержится Co, г/т . .	3*	4	7,5*	9	100	250	48	6*	48
Найдено Co, г/т . . .	2	4	7	8	100	235	48	6	45

\* В этих опытах применен амиловый спирт. в остальных — ацетон.

## Б. ПОЧВЫ

Роданидный метод не всегда достаточно чувствителен для определения кобальта в почвах, и поэтому предпочитают метод определения посредством нитрозо-R-соли. Предварительную обработку образца выполняют различными способами. Ход анализа I с применением дитизона не был проверен, но им можно пользоваться по аналогии с ходом анализа, применяющимся для силикатных пород. Есть основания полагать, что этот ход анализа будет давать удовлетворительные результаты, но так как данные о его надежности отсутствуют, то дается также и другой ход анализа.

### Ход анализа I

0,5 г образца (или меньше при высоком содержании кобальта) осторожно прокаливают для разрушения органических веществ и затем разлагают смесью плавиковой и хлорной кислот (стр. 279). Остаток обрабатывают 1 мл соляной кислоты и 10 мл воды. Раствор экстрагируют 0,01%-ным раствором дитизона в четыреххлористом углероде для удаления меди (ср. стр. 306). Затем добавляют цитрат натрия и избыток аммиака, как описано на стр. 279, и извлекают дитизоном кобальт и другие реагирующие металлы. Дитизиновый экстракт выпаривают досуха и разрушают дитизонаты, окисляя их серной и хлорной кислотами, как описано на стр. 320.

Затем продолжают определение в соответствии с общим ходом анализа (стр. 273).

1 г (или больше при низком содержании кобальта) тонко измельченного образца сплавляют с содой в платиновом тигле в соответствии с обычно принятым разложением силикатов. Охлажденный сплав обрабатывают разбавленной азотной кислотой и жидкость выпаривают досуха. Остаток обрабатывают разбавленной азотной кислотой, нагревают, отфильтровывают кремнекислоту и промывают осадок небольшим количеством разбавленной азотной кислоты<sup>10</sup>.

Фильтрат упаривают до 100—150 мл, добавляют 4 н. едкий натр до почти нейтральной реакции и затем медленно вливают при помешивании в холодный водный раствор перекиси натрия (2 г в 100 мл). Смесь нагревают при 100° до полного осаждения осадка, охлаждают 15 мин., фильтруют и промывают осадок вначале 0,2—0,3 н. едким натром, содержащим немного сульфата натрия, а затем небольшим количеством воды. Осадок растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и разбавляют раствор в мерной колбе (100 мл) той же кислотой. Отбирают 25 или 50 мл раствора (или употребляют весь раствор, если содержание кобальта низко) и экстрагируют несколько раз равным объемом эфира, чтобы удалить практически все железо. Экстрагированный раствор выпаривают досуха, растворяют остаток в 0,5 мл соляной кислоты (1 : 1) и 5—6 каплях азотной кислоты, разбавляют водой до 10—15 мл, кипятят несколько минут, охлаждают и далее продолжают, как описано выше (стр. 273).

## В. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Ниже приводятся два хода анализа для определения кобальта в животных тканях, растительном материале и т. п., но у нас нет достаточных данных, чтобы рекомендовать один метод преимущественно перед другим. По первому методу было найдено от 90 до 105% добавленного кобальта при таких малых количествах его, как 0,2 γ<sup>11</sup>. Другой метод подобен методу, описанному для определения кобальта в пищевых продуктах<sup>12</sup>, но отличается тем, что здесь исключено предварительное выделение кобальта посредством осаждения α-нитрозо-β-нафтолом.

<sup>9</sup> Davidson, Mitchell, J. Soc. Chem. Ind. 59, 232 (1940).

<sup>10</sup> При очень точной работе кремнекислоту следует прокалить и обработать плавиковой кислотой для выделения кобальта, который может содержаться в кремнекислоте. Обычно кобальт не задерживается кремнекислотой.

<sup>11</sup> McNaught, Analyst 64, 23 (1939).

<sup>12</sup> Sylvester, Lampitt, J. Soc. Chem. Ind. 59, 57 (1940).

### *Ход анализа 1*

К 10 г сухого материала в кварцевой чашке приливают 20 мл воды и 10 мл концентрированной азотной кислоты. Осторожно кипятят, упаривая приблизительно до 15 мл, затем охлаждают и добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты. Происходит бурная реакция. Охлаждают несколько минут, добавляют несколько миллилитров азотной кислоты и нагревают сначала осторожно, а затем более сильно до прекращения выделения бурых паров и начала обугливания. Обработку азотной кислотой повторяют до тех пор, пока после выпаривания до выделения паров серной кислоты жидкость не станет бесцветной. Затем удаляют серную кислоту выпариванием и 5 мин. нагревают остаток в муфельной печи при 500°. Остаток обрабатывают 10—15 мл соляной кислоты (1 : 1) и нагревают короткое время при 100°. Железо удаляют экстрагированием эфиром из холодного солянокислого раствора. Экстрагированный раствор разбавляют водой для уменьшения кислотности приблизительно до 1 н. и осаждают медь сероводородом. Фильтрат после отделения осадка сульфида меди кипятят для удаления сероводорода, добавляют 1 мл азотной кислоты и осторожно выпаривают досуха. Определение кобальта посредством нитрозо-R-соли продолжают, как описано выше (стр. 273).

### *Ход анализа 2*

Берут такую навеску образца, чтобы она содержала от 1 до 10 γ кобальта, и подвергают ее мокрому озолению в платиновой или кварцевой чашке азотной и серной кислотами (см. выше); полученный остаток нагревают в муфельной печи до 500—550°. Зола растворяют в 15 мл соляной кислоты (1 : 1), выпаривают досуха и остаток обрабатывают 5 мл соляной кислоты (1 : 4). Отфильтровывают нерастворимые вещества, промывают водой и разбавляют фильтрат и промывные воды до 20 мл.

Экстрагируют раствором дитизона (0,01% в четыреххлористом углероде) порциями в 5 мл для удаления меди. После отделения всей меди зеленая окраска дитизона не будет изменяться при взбалтывании с ним экстрагируемого раствора. После этого добавляют 10 мл 10%-ного цитрата натрия и концентрированного аммиака до щелочной реакции по лакмусу и затем еще избыток аммиака в 0,25 мл. Раствор экстрагируют дитизоном порциями в 5 мл до тех пор, пока органический растворитель не перестанет окрашиваться в красноватый цвет. Дитионовые экстракты выпаривают досуха в небольшом стакане или колбе, добавляют 0,5 мл серной кислоты и 5 капель хлорной кислоты, нагревают до разрушения органических веществ и уда-

ляют большую часть кислоты, продолжая нагревание до сильного выделения ее паров. Остаток от выпаривания должен быть бесцветным.

Определяют кобальт посредством нитрузо-R-соли, в соответствии с общим ходом анализа (стр. 273), опуская, однако, предварительное выпаривание с азотной кислотой. Если пользуются фотометром, разбавляют до 20 или 25 мл. Если раствор не прозрачен, его фильтруют и измеряют интенсивность окраски каким-либо удобным способом.



## ГЛАВА XXI

### ЛИТИЙ

Следы лития лучше всего определять спектрографически, хотя количества больше 10 γ можно определить вполне удовлетворительно колориметрическим методом, описанным далее, в разделе II, А. Отделение от других металлов необходимо.

#### І. ОТДЕЛЕНИЕ

Растворимость хлорида лития в различных органических растворителях дает возможность отделять его без особых затруднений от хлоридов других щелочных металлов. Хорошие результаты получаются, если хлориды натрия и калия осаждают из малого объема водного раствора при добавлении смеси этанола и эфира (см. далее, стр. 287)<sup>1</sup>. Для такого отделения также должно быть полезно применение ацетона. Наилучший метод отделения лития от магния — осаждение последнего о-оксихинолином в аммиачной среде. При этом одновременно с магнием осаждаются и многие другие металлы. Кальций отделяют, осаждая его в виде оксалата, но вследствие соосаждения лития требуется переосаждение оксалата (иногда повторное). Возможно ли колориметрическое определение малых количеств лития в силикатах, еще не ясно. Известное свойство лития удерживаться в остатке от спекания и в осадках, полученных при разложении по методу спекания с карбонатом кальция и хлоридом аммония, может явиться причиной затруднений.

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

##### А. ФЕРРИПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД

Если к раствору соли лития добавить феррипериодат калия, растворенный в едком кали, то образуется труднорастворимое соединение<sup>2</sup>  $\text{LiKFeJO}_6$ . Осадок можно промыть раствором едкого кали и растворить в разбавленной кислоте. В полученном растворе можно определить железо колориметрически и количество лития вычислить из отношения  $\text{Fe} : \text{Li}$ . Кальций и магний также осаждаются этим реактивом и повышают результаты, присутствуя даже в очень малых количествах. Натрий образует с реак-

<sup>1</sup> Palkin, J. Am. Chem. Soc. 38, 2326 (1916).

<sup>2</sup> Объемное определение лития, основанное на периодатной реакции, см.: Procke, Slouf, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 11, 273 (1939).

тивом малорастворимую соль, хотя в небольших концентрациях не дает осадка. К сожалению, натрий сильно соосаждается с литием, поэтому натрий, присутствующий в виде примеси в едком кали, употребляемом для приготовления реактивного раствора, обычно является причиной повышенных результатов. Результаты определений лития, приведенные в табл. 32, были получены при работе с реактивом, приготовленным из едкого кали, содержавшего 0,25% Na (0,43% NaOH). Положительная ошибка, относительно большая при количествах лития порядка 0,01 мг, повидимому в значительной мере является следствием соосаждения натрия. Если построить калибровочную кривую, то присутствие малых количеств натрия в реактиве не будет служить причиной большой погрешности.

Таблица 32

Колориметрическое определение лития после выделения в виде  $\text{LiKFeJO}_8$ <sup>\*1</sup>

Взято Li γ	Найдено Li γ	Влияние посторонних элементов		
		добавлено	взято Li γ	найдено Li γ
5,0 <sup>*2</sup>	6,8	0,5 мг Na . . . . .	20	26,5
5,0 <sup>*3</sup>	7,0	0,5 мг Na . . . . .	50	59
10	13	0,5 мг Na . . . . .	100	108
10	14	1,0 мг Na . . . . .	0	0
20	24	0,2 мг Ca, 0,2 мг Mg .	50	87
20	22	200 мг Na <sup>*3</sup> . . . . .	20	25
50	55	200 мг Na <sup>*3</sup> . . . . .	50	55
50	55	160 мг Na <sup>*3</sup> . . . . .	100	100
100	107	100 мг Na, 100 мг K <sup>*3</sup>	20	24
100	105	100 мг Na, 100 мг K <sup>*3</sup>	50	50
100	105			

<sup>\*1</sup> Количество лития вычислено по содержанию железа в осадке (теоретический фактор  $\text{Li/Fe} = 0,124$ ). Едкое кали, применявшееся для приготовления осадителя, содержало 0,25% Na.

<sup>\*2</sup> Было взято 0,5 мл 1 н. КОН и 1 мл реактива вместо двойного количества, применявшегося в других определениях.

<sup>\*3</sup> Литий отделяли спиртово-эфирной смесью.

Железо в растворе тройного периодата удобно определять роданидным методом, но следует иметь в виду, что окраска роданового железа бледнеет при стоянии, особенно при действии света.

### Специальные растворы

*Реактивный раствор феррипериодата калия.* Медленно, при помешивании, приливают 12 мл 0,10М раствора хлорида железа (III) в 0,2 н. соляной кислоте к смеси из 10 мл

2 н. едкого кали (реактивного качества, содержащего менее 0,25% Na) и раствор 2,3 г парапериодата калия в 40 мл воды. Полученную смесь разбавляют до 100 мл 2 н. едким кали. Раствор, если нужно, фильтруют и сохраняют в парафинированной склянке.

*Стандартный раствор железа.* Готовят раствор, содержащий 0,100 мг Fe (III) и 0,59 мг периодата калия в 1 мл 0,5 н. соляной кислоты.

*Стандартный раствор лития, 0,01-ный.* Этот раствор можно готовить из сухого карбоната лития, растворенного в небольшом избытке соляной кислоты, или из прокаленного сульфата лития, растворяя его в воде ( $\text{Li}_2\text{CO}_3/2\text{Li} = 5,32$ ;  $\text{Li}_2\text{SO}_4/2\text{Li} = 7,92$ ).

### Ход анализа<sup>3</sup>

Отделение лития от натрия и калия. Испытуемый раствор может содержать от 20 до 100 γ лития. Щелочные металлы должны присутствовать в виде хлоридов, другие металлы должны отсутствовать. Раствор хлоридов выпаривают досуха и растворяют соли в минимальном объеме воды (0,5—0,6 мл на 20 мг хлоридов). Прибавляют 7—8 мл абсолютного этанола и 20 мл безводного эфира, хорошо перемешивают смесь и оставляют на 5 мин. Раствор фильтруют через маленький сухой фильтрующий тигель и соли промывают 5 мл смеси этанола и эфира (1 : 4). Соединенные фильтраты выпаривают досуха в маленьком стакане.

Осаждение и определение лития. Остаток после выпаривания растворяют в 1—2 каплях воды и добавляют 1 мл 1 н. едкого кали. Раствор нагревают до 90—100° и добавляют 2 мл реактивного раствора феррипериодата калия, также нагреваемого до кипения. Продолжают 5 мин. нагревать смесь до 90—100° при постоянном помешивании и затем охлаждают до комнатной температуры, погрузив стакан в холодную воду минут на 5. Фильтруют через маленький фарфоровый фильтрующий тигель и промывают 4 раза порциями в 0,75—1 мл 1 н. едкого кали. Осадок растворяют в 10 мл холодной 1 н. соляной кислоты и разбавляют точно до 25 мл водой. Перемешивают раствор и 5 мл его вливают в мерную колбу (25 мл), разбавляют водой приблизительно до 20 мл, добавляют 3 мл 2М роданида калия, доводят водой до 25 мл и немедленно определяют экстинкцию раствора (ср. стр. 218). Количество лития можно вычислить по теоретическому фактору  $\text{Li} : \text{Fe} = 0,124$ , однако его лучше найти по калибровочной кривой, построенной путем проведения известных количеств лития через весь ход анализа.

<sup>3</sup> Sandell, неопубликованная работа.

Этот способ особенно рекомендуется, если содержание натрия в реактивном едком кали неизвестно. При пользовании колориметром Дюбоска раствор для сравнения должен содержать от 0,5 до 1,5 мл стандартного раствора железа и 2 мл 2 н. соляной кислоты в конечном объеме 25 мл.

#### Б. СТЕАРАТНЫЙ МЕТОД (ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ)<sup>4</sup>

Если раствор стеарата аммония в амиловом спирте добавить к раствору хлорида лития в амиловом спирте, то образуется тонко диспергированный осадок стеарата лития, по которому литий можно определить турбидиметрически. Чувствительность этого метода несколько меньше чувствительности предыдущего, но по точности оба метода сравнимы. Кальций и магний должны отсутствовать.

#### Р е а к т и в

*Стеарат аммония.* Растворяют 2 г стеариновой кислоты в 100 мл эфира и пропускают через раствор газообразный сухой аммиак до прекращения образования осадка, временно пополняя убыль эфира от испарения. Дают эфиру испариться и растворяют 2 г остатка в 100 мл теплого (менее 50°) амилового спирта. Раствор готовят каждый раз свежий, так как он разлагается за несколько дней.

#### Ход анализа

К 2,0 мл амилового спирта, содержащим от 50 до 500 γ лития в виде хлорида<sup>5</sup>, добавляют 5,0 мл раствора стеарата аммония. Одновременно приливают по 5,0 мл раствора стеарата к серии стандартов, содержащих 50, 75... 500 γ лития в виде хлорида, растворенных в 2,0 мл амилового спирта. Пробирки для испытуемого и стандартных растворов должны быть совершенно одинаковы. Реактив необходимо добавлять с одинаковой скоростью ко всем растворам. Закрывают пробирки, оставляют на 30 мин., затем взбалтывают и сравнивают муть обычным путем.

Для определения концентрации суспензии по количеству проходящего света можно пользоваться фильтрофотометром (ср. стр. 88).

<sup>4</sup> Caley, J. Am. Chem. Sc. 52, 2755 (1930).

<sup>5</sup> Хлорид лития можно отделить от хлоридов других щелочных металлов амиловым спиртом по методу Гуча (Галлебранд, Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, стр. 570, М. 1935), но лучше пользоваться спиртовозфирной смесью. О применении 2-этилгексанола для отделения лития от натрия и калия см.: Caley, Axilrod, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 242 (1942). Этим растворителем можно заменить амиловый спирт в стеаратном методе определения лития.

## ГЛАВА XXII

### МАГНИЙ

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Для отделения магния от солей железа (III), алюминия и т. п. можно воспользоваться двукратным осаждением их аммиаком в присутствии аммонийных солей; одновременно также отделяются и фосфаты, если только железо или алюминий присутствуют в достаточных количествах. Марганец можно осадить сульфидом аммония; этим реактивом осаждают также цинк, никель, кобальт и др. Если кальций присутствует в таких количествах, что мешает определению магния, его обычно отделяют, дважды осаждая оксалатом. Для определения следов магния в кальциевых солях концентрированный раствор последних обрабатывают окисью кальция (около 0,2 г свежепрокаленной окиси на 100 мл нейтрального раствора). Магний при этом осаждается в виде гидроокиси. Если необходимо, избыток кальция в осадке отделяют по оксалатному методу<sup>1</sup>.

Иногда для отделения магния может быть полезен *o*-оксихинолин. Например, из раствора, содержащего тартрат натрия и едкий натр, *o*-оксихинолин осаждает магний, но не алюминий (см. далее, стр. 294).

Для выделения следов магния из некоторых веществ можно использовать растворимость хлорида магния в амиловом спирте, смеси эфира и этанола и в других органических растворителях.

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Прямой метод колориметрического определения магния основан на способности гидроокиси магния образовывать лаки с некоторыми органическими красителями (например, титановый желтый или хинализарин); при непрямом методе магний осаждают в виде оксихинолата и по количеству связанного *o*-оксихинолина, которое можно найти различными способами, определяют содержание магния. Для обоих методов необходимо отсутствие большинства других металлов.

В общем, следует предпочесть метод определения посредством титанового желтого — он очень чувствителен, легко вы-

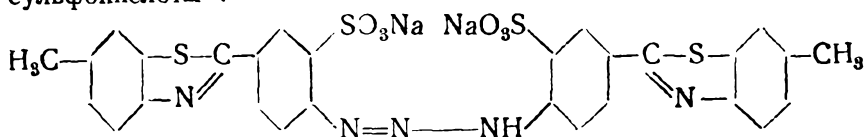
<sup>1</sup> В 100 мл 10%-ного раствора хлорида кальция при условиях, применяющихся при определении магния, гидроокись магния растворяется в количестве, меньшем 0,2 мг (в пересчете на MgO). Hostettler, J. Ind. Eng. Chem. 6, 392 (1914).

полним и его можно применять в присутствии относительно больших количеств кальция. При этом методе, однако, требуется отсутствие заметных количеств аммонийных солей.

#### А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ ТИТАНОВОГО ЖЕЛТОГО

При осаждении гидроокиси магния едким натром в присутствии различных органических красителей последние адсорбируются осадком с изменением окраски. Этим путем можно получить очень чувствительную реакцию на ион магния, так как растворимость гидроокиси магния в избытке едкого натра очень невелика и так как лаки или адсорбционные соединения имеют интенсивную окраску.

Подходящим реактивом является титановый желтый, натриевая соль (метил-бензотиазол-1,3)-4,4'-диазоаминобензол-2,2'-ди-сульфокислоты <sup>2</sup>:



Этот краситель образует в растворе едкого натра (рН больше 12) с солями магния красное окрашивание. В отсутствие магния раствор желто-бурого цвета. Довольно устойчивые коллоидные растворы лака получают

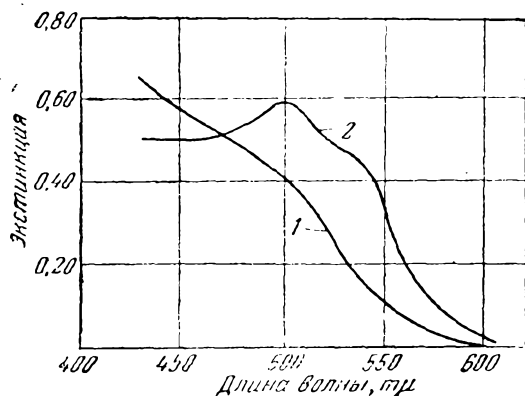


Рис. 38. Кривые поглощения света:

1 — щелочного раствора титанового желтого; 2 — щелочного раствора титанового желтого в присутствии магния <sup>3</sup>.

реактива (рис. 39). В добавлении защитного коллоида нет надобности.

<sup>2</sup> Kolthoff, Biochem. Z. 185, 344 (1927).

<sup>3</sup> Ginsberg, Z. Elektrochem. 45, 829 (1939).

Реакции мешают многие металлы<sup>4</sup>. Гидроокиси некоторых металлов (например, кадмия) адсорбируют краситель с изменением окраски. Другие металлы, образующие гидроокиси, растворимые в избытке едкого натра, в том числе алюминий и олово, серьезно мешают, уменьшая интенсивность окраски, которую дает магний. Соли алюминия уменьшают интенсивность окраски уже в концентрации 4  $\gamma/\text{мл}$  Al. Эти помехи, без сомнения, вызываются адсорбцией алюмината или станната гидроокисью магния, вследствие чего понижается адсорбция титанового желтого.

Если придерживаться хода анализа, описываемого ниже<sup>5</sup>, то ионы аммония не мешают при концентрации их не выше 500  $\gamma/\text{мл}$ .

Фосфат-ион при концентрации, превышающей 100  $\gamma/\text{мл}$ , разрушает окраску.

Кальций может присутствовать в концентрации до 100  $\gamma/\text{мл}$  (табл. 33). При анализе добавляют сахарозу, чтобы уменьшить

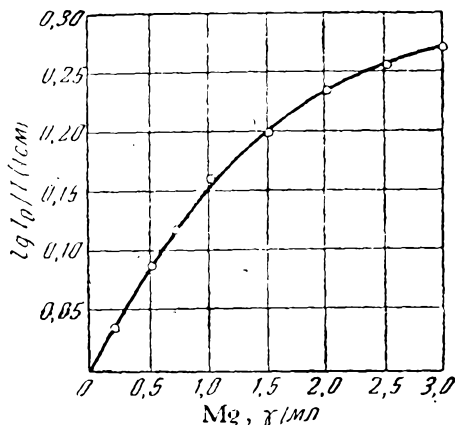


Рис. 39. Определение магния титановым желтым<sup>5</sup> (зеленый светофильтр Wratten 58<sup>1</sup>).

Таблица 33

Влияние кальция на определение магния с титановым желтым

Добавлено Са, мг . .	—	5	10	—	1	2,5	5	10	—	5	6,5	10
Взято Mg*1, $\gamma$ . . . .	25	25	25	50	50	50	50	50	100	100	100	100
Найдено Mg, $\gamma$ . . . .	25	24	18	50	52	52	45	38	100	100*2	100	83

\*1 Конечный объем 50 мл.

\*2 Было найдено 102  $\gamma$ , если прозрачность определяли не тотчас после смешения, а через 75 мин.

Влияние кальция, который иначе углубляет окраску, вызванную магнием.

<sup>4</sup> E. Otto, C. Otto, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13**, 65 (1941).

<sup>5</sup> Gillam, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13**, 499 (1941). Другие прописки для выполнения анализа см.: Hirschfelder, Series, J. Biol. Chem. **104**, 635 (1934); Ludwig, Johnson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **14**, 895 (1942); Urbach, Baril, Mikrochem. **14**, 343 (1934); Hauray, J. Lab. clin. Med. **23**, 1079 (1938).

## Специальные растворы

Титановый желтый А, 0,05%-ный водный раствор.

Хлорид гидроксилamina, 5%-ный водный раствор.

Сахароза, 5%-ный водный раствор.

Едкий натр, 1 н. раствор.

Стандартный раствор магния, 0,01%-ный. Наиболее удобно готовить его, растворяя чистый металлический магний в небольшом избытке соляной кислоты.

### Ход анализа

Соли железа и алюминия, фосфаты и т. п., если они присутствуют, удаляют из анализируемого раствора обычным путем,

осаждая дважды аммиаком, а кальций в количествах, превышающих магний в 50 раз, отделяют посредством оксалата. Также должны быть удалены соответствующими методами и такие металлы, как марганец, цинк, медь и другие, если количество их больше следов. Если производилось осаждение аммиаком, фильтрат выпаривают досуха и осторожно прокалывают до удаления аммонийных солей. Остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты (1:1), нагревают, добавляют воды

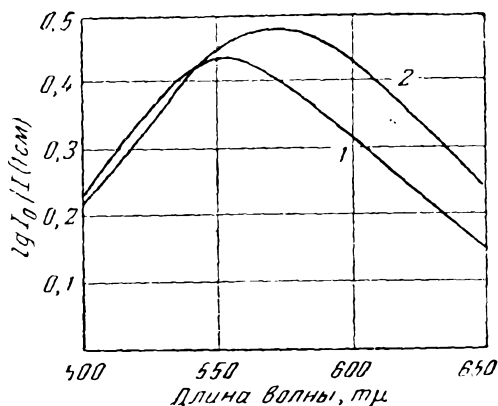


Рис. 40. Кривые поглощения света:

1 — 1 мг хиализарина в 100 мл 0,2 н. едкого натра;  
2 — 1 мг хиализарина + 0,2 мг магния в 100 мл 0,2 н. едкого натра<sup>6</sup>.

и разбавляют до определенного объема в мерной колбе. Аликвотную часть полученного раствора, выбранную так, чтобы конечная концентрация магния в колориметрируемом растворе была между 0,2 и 3  $\gamma$ /мл, помещают в мерную колбу (50 мл). Добавляют по 1 мл растворов сахарозы (последнюю можно не добавлять, если кальций был предварительно отделен или если его в растворе содержится очень мало), гидроксилamina и титанового желтого. Разбавляют до 30—40 мл, добавляют при помешивании 5 мл раствора едкого натра, доводят до метки, размешивают и помещают в кювету фотометра.

Для определения экстинкции пользуются светофильтром с максимальной прозрачностью приблизительно при 550 мкм. Другую кювету фотометра заполняют водой или раствором тита-



нового желтого в едком натре. Интенсивность окраски заметно не меняется в течение часа, однако экстинкцию раствора лучше определять непосредственно после образования цветного лака.

#### Б. ХИНАЛИЗАРИНОВЫЙ МЕТОД

Хинализарин образует с гидроокисью магния в растворе едкого натра синий лак (стр. 124); щелочные растворы самого хинализарина фиолетового цвета. До проведения цветной реакции магний должен быть отделен от большинства других металлов. Синее окрашивание с реактивом в щелочных растворах дают также соли бериллия (стр. 156), редких земель, циркония и тория (стр. 394).

Специальные растворы

*Гумми-арабик*, 5%-ный водный раствор, приготовленный из препарата, не содержащего магния.

*Хинализарин*, 0,01%-ный в 95%-ном этаноле.

#### Ход анализа<sup>6</sup>

Нейтральный или слабнокислый анализируемый раствор, содержащий до 0,3 мг магния, помещают в мерную колбу (50 мл) и добавляют 5 мл гумми-арабика, 5 мл хинализарина и воды до 35—40 мл. Гумми-арабик не добавляют при определении очень малых концентраций магния. Добавляют 5 мл 2 н. едкого натра, воды до метки и определяют экстинкцию при 600 мμ. Измерение необходимо производить немедленно после смешивания, так как избыток хинализарина в щелочной среде неустойчив; магниевый лак более постоянен.

#### В. о-ОКСИХИНОЛИНОВЫЙ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Для колориметрического определения магния после его осаждения в виде оксихинолата в аммиачной среде было предложено много методов. о-Оксихинолин в осадке определяют

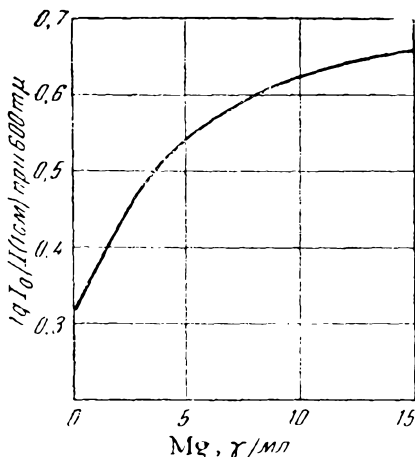


Рис. 41. Определение магния хинализарином (1 мг в 100 мл)<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Thiel, van Hengel, В. 71В, 1157 (1938).

посредством фосфорномолибденово-вольфрамовой кислоты, посредством солей железа (III) в уксуснокислой или очень слабо солянокислой среде [синие-зеленая окраска оксихинолата железа (III)]<sup>7</sup> или же превращением в азокраситель посредством диазобензолсульфокислоты<sup>8</sup>. Перед применением оксихинолинового метода из анализируемого раствора удаляют большинство посторонних металлов, так как они дают осадки с реактивом в аммиачной среде.

Небольшие количества солей алюминия, железа (III), меди и различных других металлов можно осадить *o*-оксихинолином в уксуснокислой среде, содержащей ацетат. Кальций, если только он не присутствует в очень малых концентрациях, отделяют в виде оксалата, так как растворимость оксихинолата кальция не особенно велика и он поэтому может осаждаться вместе с магнием. По некоторым данным магний можно отделить от алюминия, железа, марганца, свинца и цинка, осаждая оксихинолаты всех этих металлов в аммиачном растворе и затем обрабатывая осадок хлороформом; оксихинолат магния не растворяется и его можно отфильтровать<sup>7</sup>.

Этот метод отделения кажется многообещающим, однако в настоящее время нет достаточных данных о его пригодности для определения следов магния.

Из других методов определения малых количеств магния применяли следующие:

1. Осаждение в виде магний-аммоний фосфата с последующим определением фосфатов в осадке по одному из многочисленных колориметрических методов, предложенных для определения фосфора.

2. Образование оранжевого лака с куркумином в присутствии или в отсутствие фосфатов<sup>9</sup>.

3. Нефелометрический или турбидиметрический метод — образование муты с трехзамещенным фосфатом натрия или ферроцианидом аммония.

Приводим ход анализа для определения магния посредством *o*-оксихинолина<sup>7</sup>.

Промытый осадок оксихинолата растворяют в разбавленной соляной кислоте и концентрацию оксихинолина находят по интенсивности окраски, образующейся после добавления хлорида железа (III).

---

<sup>7</sup> См., например: Hoffman, J. Biol. Chem. 118, 37 (1937); Gerber, Claassen, Boruff, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 658 (1942); Sideris, *ibid.* 12, 232 (1940). Последний автор экстрагирует оксихинолат железа (III) хлороформом и разбавляет до определенного объема бутанолом.

<sup>8</sup> Alten, Weiland, Looftman. Angew. Chem. 46, 668 (1933).

<sup>9</sup> Thrun, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4, 426 (1932).

## Р е а к т и в ы

*о-Оксихинолин*, 5%-ный раствор в 2 н. уксусной кислоте. Устойчив в течение месяцев.

*Раствор аммиака для промывания* (1 : 25). При определении очень малых количеств магния этот раствор лучше насытить оксихинолатом магния.

*Раствор хлорида железа (III)*, 5%-ный раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 0,1 н. соляной кислоте.

*Соляная кислота*, 0,01 н.

## Ход анализа

Анализируемый раствор, содержащий около 100 γ магния, должен иметь объем около 5 мл. Осаждение удобно производить в маленьком стаканчике (10—15 мл). К нейтральному или слабокислому раствору прибавляют 0,2 мл оксихинолина и нагревают до 70—80°. Добавляют при помешивании раствор аммиака (1 : 1) до щелочной реакции и еще избыток его в 5—10 капель. Прекращают нагревание и 1 час дают раствору отстояться. Отфильтровывают, предпочтительно при помощи фильтрующей стеклянной трубки (стр. 260), и тщательно промывают 4 небольшими порциями (0,5 мл) аммиака (1 : 25).

Осадок растворяют в 1 мл горячей 0,01 н. соляной кислоты и промывают стакан и фильтрующую трубку малыми порциями теплой воды. Раствор охлаждают и переливают в мерную колбу (10—25 мл). Добавляют 0,1 мл раствора хлорида железа (III), разбавляют до метки водой и определяют экстинкцию раствора при оранжевом светофильтре с максимумом прозрачности при 650 мμ. Для получения калибровочной кривой берут соответствующие количества магния и продельвают с ними все операции по ходу анализа.

Соотношение между концентрацией магния и интенсивностью окраски представляет прямую линию или близкую к ней.

## ГЛАВА XXIII

### МАРГАНЕЦ

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Для выделения марганца из очень разбавленных растворов или для его отделения, например, от хлоридов, которые мешают при колориметрическом определении, полезно осадить его едким натром. При этом требуется наличие в растворе достаточного количества кислорода, чтобы могло пройти окисление до очень трудно растворимого гидрата двуокиси марганца. При осаждении можно добавить несколько миллиграммов соли железа (III); выпадающий гидрат окиси железа служит коллектором для марганца. Едкий натр добавляют к анализируемому раствору при комнатной температуре, перемешивают 1—2 мин. и для коагулирования осадка нагревают до кипения. После промывания осадок растворяют в разбавленной серной или азотной кислоте, к которой добавлено немного сульфита.

От хрома, как и от ванадия, молибдена и вольфрама, марганец можно отделить обработкой перекисью натрия в щелочном растворе или же сплавляя с перекисью натрия и нагревая полученный раствор со спиртом для восстановления манганата.

Менее часто требуется отделение марганца от железа, которое можно произвести путем экстракции хлорида железа (III) эфиром из раствора в соляной кислоте (1:1). Остающийся в водной фазе марганец перед колориметрическим определением отделяют от хлорид-иона, как выше указано; хлориды можно также удалить выпариванием с серной кислотой.

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

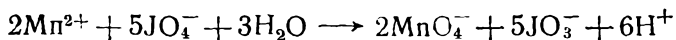
##### A. ПЕРМАНГАНАТНЫЙ МЕТОД

Колориметрическое определение марганца после окисления до перманганата в кислом растворе является настолько чувствительным и специфичным, что не оставляет желать ничего лучшего.

Для окисления иона марганца (II) до перманганата в кислом растворе можно применять целый ряд реактивов, как, например, двуокись свинца, висмутат натрия и персульфаты (в присутствии ионов серебра в качестве катализатора), но

наилучшим реактивом для этой цели является все же периодат калия или натрия<sup>1</sup>.

#### Реакция окисления марганца



протекает быстро в горячем растворе, содержащем азотную или серную кислоту. Периодат железа (III) труднорастворим в азотной кислоте, и потому при анализе растворов, содержащих много железа, добавляют серной или фосфорной кислоты. Фосфорная кислота обесцвечивает ион  $\text{Fe}^{3+}$  вследствие образования комплекса, и ее присутствие во всяком случае желательно, так как она также предотвращает возможное осаждение периодата или иодата марганца. Если количество марганца не очень мало, то концентрацию кислоты без вреда можно значительно увеличить сверх минимума, который необходим, чтобы предупредить осаждение марганца; в действительности скорость окисления марганца повышается при увеличении концентрации серной кислоты более 3,5 н. Однако при малых концентрациях марганца (несколько микрограммов в 10 мл) содержание кислоты должно быть меньше 15 мл концентрированной серной кислоты на 100 мл раствора<sup>2</sup>. При большей кислотности необходимая интенсивность окраски не достигается или же окраска бледнеет и приобретает желтый оттенок. Поэтому при малых количествах марганца рекомендуют<sup>2</sup> кислотность 2 н. (5—6% серной кислоты по объему); при этой кислотности окисление проходит более быстро, чем при 3,5 н. (10% серной кислоты по объему).

Если в растворе присутствуют восстановители, реагирующие с периодатом или перманганатом, их следует удалить или разрушить перед добавлением периодата. Хотя хлориды в малых количествах могут быть окислены периодатом, все же их лучше удалить выпариванием с серной кислотой, особенно если анализируемый раствор содержит мало марганца. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , сульфиды, нитриты, бромиды, иодиды, оксалаты и другие способные окисляться вещества можно удалить или разрушить выпариванием с азотной или смесью азотной и серной кислот. Из мешающих анионов можно отметить арсенат-, борат-, фторид-, перхлорат- и пиррофосфат-ионы.

Определению марганца не мешают, за немногими исключениями, посторонние металлы, если только они не окрашены. Влияние меди, никеля, кобальта и др. можно компенсировать, помещая аликвотную часть анализируемого раствора в контрольную кювету фотометра или же добавляя равное количество их к стандартным растворам. В последнем случае, напри-

<sup>1</sup> Willard, Greathouse, J. Am. Chem. Soc. **39**, 2336 (1917).

<sup>2</sup> Richards, Analyst **55**, 554 (1930).

мер, определение можно произвести посредством колориметрического титрования (стр. 59); стандартный раствор перманганата добавляют к раствору, содержащему столько же анализируемого вещества, как и раствор, окисленный периодатом. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  частично окисляются периодатом; при повышении кислотности количество окисленного хрома уменьшается. Церий (III) также окисляется периодатом в кислом растворе. Если в растворе имеется достаточно кислоты, то ионы серебра, свинца и ртути не образуют осадков, но висмут и олово дают муть даже в сильноокислых растворах<sup>3</sup>.

Точное подчинение закону Бера наблюдается при концентрациях марганца, не превышающих 150 мг/л. Изменения концентрации кислоты и избытка периодата не влияют на интенсивность окраски.

*Стандартный раствор марганца.* Этот раствор можно наиболее легко приготовить, растворяя чистый (99,9%) электролитический марганец в разбавленной азотной кислоте, кипятя до удаления окислов азота и разбавляя до концентрации 0,01%. При отсутствии металлического марганца исходят из раствора перманганата калия, концентрацию которого устанавливают обычным путем. Его восстанавливают небольшим количеством сульфита после подкисления серной кислотой и затем кипятят до удаления двуокиси серы<sup>4</sup>. Стандартный раствор перманганата получают, разбавляя соответствующим образом раствор соли марганца (II) и окисляя периодатом калия в таких же условиях, при которых окисляют анализируемый раствор.

#### *Ход анализа*

Если анализируемый раствор содержит хлориды, то добавляют серную кислоту и выпаривают до появления паров последней. В присутствии железа (II) и других восстановителей кипятят с азотной кислотой или же добавляют ее перед выпариванием с серной кислотой. В 100 мл подготовленного к анализу раствора в обычных случаях (при наличии 0,1—1 мг марганца) должно содержаться 10 мл концентрированной серной кислоты или же 15—20 мл азотной и, кроме того, 5—10 мл 85%-й фосфорной кислоты. Если же марганца имеется лишь несколько микрограммов, то раствор должен быть 2 н. по серной кислоте. Добавляют на каждые 100 мл раствора 0,3—0,4 г метаперио-

<sup>3</sup> Mehlig, Ing. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 274 (1939).

<sup>4</sup> Во многих случаях пригоден стандартный раствор, полученный растворением навески кристаллического перманганата калия и последующим восстановлением. 2,88 мг  $\text{KMnO}_4$  соответствуют 1,00 мг  $\text{Mn}$ .

дата калия или эквивалентное количество периодата другого щелочного металла, нагревают до кипения и выдерживают при этой или чуть меньшей температуре 5—10 мин., охлаждают, разбавляют до определенного объема и производят сравнение или измерение окраски. Растворы перманганата имеют максимум поглощения света при длине волны около 525 мμ<sup>5</sup>. Окисленные растворы, содержащие избыток периодата, устойчивы и могут сохраняться без изменения много месяцев (по крайней мере, при хранении в темноте).

### Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

В высших степенях окисления (IV и VII) марганец реагирует с различными органическими соединениями, образуя интенсивно окрашенные продукты реакции. В качестве реактивов применяют *o*-толидин<sup>6</sup>, тетраметилдиаминодифенилметан<sup>7</sup> и бензидин<sup>8</sup>. Эти методы неспецифичны, так как аналогично реагируют и другие сильные окислители. Продукты реакции неустойчивы, хотя настолько интенсивно окрашены, что уже 0,1 γ марганца (VII) в 100 мл можно обнаружить при применении, например, бензидина.

В щелочном растворе ионы марганца (II) дают коричнево-красную окраску с формальдоксимом, и на этом основан количественный метод определения марганца<sup>9</sup>. Определению мешают железо и большие количества фосфатов.

Марганец можно определить колориметрически по фиолетовой окраске комплексной пирофосфатномарганцовой кислоты; чувствительность этого метода не велика<sup>10</sup>.

## III. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРМАНГАНАТНОГО МЕТОДА

### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

В силикатных породах марганец обычно встречается в количествах, больших, чем следы (больше 0,01%); следующие указания даны именно из расчета таких количеств марганца, с определением которых обычно имеют дело.

<sup>5</sup> В присутствии хрома (VI) прозрачность определяют при 575 мμ. При этой длине волны растворы бихроматов очень слабо абсорбируют свет.

<sup>6</sup> Forman, J. Am. Water Works Assoc. **21**, 1212 (1929).

<sup>7</sup> Harry, J. Soc. Chem. Ind. **50**, 434 T (1931).

<sup>8</sup> Stratton, Ficklen, Hough, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **4**, 2 (1932); Clark, *ibid.* **5**, 241 (1933). См. также стр. 302.

<sup>9</sup> Sideris, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **9**, 445 (1937); **12**, 307 (1940). Wagenaar, Pharm. Weekblad **75**, 641 (1934).

<sup>10</sup> Tomula, Aho, Ann. Acad. Sci. Fennicae **A52**, № 4 (1939); **A55**, № 1 (1947).

### Ход анализа

0,5 г мелко измельченной пробы помещают в большой платиновый тигель или маленькую платиновую чашку и добавляют 5 мл серной кислоты (1:1) и 3—4 мл плавиковой кислоты. Размешивают и нагревают в радиаторе<sup>10а</sup> или на горячей плитке, сначала осторожно, затем сильнее, пока не начнут выделяться пары серной кислоты. Охлаждают, смывают стенки чашки или тигля небольшим количеством воды и добавляют 2—3 мл разбавленной серной кислоты и несколько капель азотной кислоты. Снова выпаривают до сильного выделения паров серной кислоты. Добавляют 10—15 мл воды и нагревают, пока все, что может раствориться, не перейдет в раствор. Отфильтровывают через небольшой фильтр и промывают его горячей водой так, чтобы объем фильтрата и промывных вод был меньше 50 мл.

Добавляют к раствору 3 мл концентрированной серной кислоты, 2 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 0,3 г периодата калия. Нагревают до кипения и выдерживают 5 мин. при этой температуре или близкой к ней, охлаждают и разбавляют до 100 мл или до большего объема, если интенсивность окраски велика. После перемешивания определяют экстинкцию раствора или же сравнивают со стандартом.

### Б. ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ

#### Ход анализа

Навеску руды, содержащую не больше 5 мг марганца, разлагают соляной кислотой. Отфильтровывают (в случае получения остатка) через бумажный фильтр, остаток с фильтром сжигают и нагревают с плавиковой и серной кислотами; выпаривают смесь до появления паров серной кислоты. Остаток растворяют в соляной кислоте и добавляют к основному раствору.

К раствору добавляют 5—10 мл серной и 20 мл азотной кислот и выпаривают до появления паров серной кислоты; таким путем удаляются хлориды. Затем добавляют приблизительно 50 мл воды и нагревают, пока весь сульфат железа (III) не растворится. При наличии взвешенных частиц раствор фильтруют, к фильтрату добавляют 5—10 мл 85%-ной фосфорной кислоты и перемешивают. Раствор должен быть практически бесцветным. Добавляют 0,3 г периодата калия или натрия, нагревают до кипения и выдерживают 5 мин. при тем-

<sup>10а</sup> ★ Радиатор — приспособление для быстрого выпаривания жидкости без потери от разбрызгивания; см.: Кольтгоф, Сендэл, Количественный анализ, стр. 196, М. 1948. ★



пературе, близкой к температуре кипения. Медленное образование окраски перманганата указывает на присутствие хлоридов, и тогда следует добавить еще периодата, чтобы окислить имеющиеся в растворе следы их. Раствор затем разбавляют до подходящего объема в соответствии с интенсивностью образовавшейся окраски (обычно 250 мл) и определяют экстинкцию его или же сравнивают со стандартом.

## В. СТАЛЬ

### Ход анализа

0,5—1 г стали растворяют в 50 мл азотной кислоты (1:3) и кипятят несколько минут для удаления окислов азота. Осторожно добавляют 1 г персульфата аммония и кипятят 10—15 мин. для окисления соединений углерода и разрушения избытка персульфата. Если замечается окраска перманганата или выделение окислов марганца, добавляют несколько капель раствора сернистой кислоты или разбавленного раствора сульфита натрия для обесцвечивания и получения прозрачного раствора. Кипятят 5 мин. для удаления двуокиси серы, разбавляют приблизительно до 100 мл, добавляют 10 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 0,5 г периодата калия, нагревают до кипения и продолжают кипятить еще 5 мин. Охлаждают и разбавляют до 250 мл (или до иного объема, в зависимости от интенсивности окраски). Определяют экстинкцию раствора или сравнивают со стандартом. Желательно, чтобы стандарты для сравнения или для построения калибровочной кривой содержали то же количество железа, что и анализируемый раствор.

При работе с фотометром окраску, вызванную наличием никеля, кобальта и др., а также и слабую окраску от железа можно компенсировать. Для этого в контрольную кювету фотометра помещают раствор той же пробы стали, обработанной таким же способом, но не окисленной периодатом. В присутствии хрома, как уже было сказано, экстинкцию раствора определяют при 575 мμ.

## Г. ВОДА

### Ход анализа

50—100 мл воды подкисляют серной и азотной кислотами, добавляя каждой по 3—4 капли, и выпаривают досуха. Выпаривать можно в стакане из стекла пайрекс. Затем определяют марганец в соответствии с общим ходом анализа (стр. 298), придерживаясь лишь меньших объемов.

Для выделения из воды очень малых количеств марганца (например, 10 γ/л) применяют осаждение едким натром,

используя в качестве коллектора гидроокись железа (стр. 296). Осадок гидроокиси железа, карбоната кальция и т. п. можно растворить в разбавленной азотной кислоте, содержащей немного сульфита для восстановления высших окислов марганца. При помощи периодата по прописи, указанной при описании общего хода анализа, легко определить несколько микрограммов марганца в объеме 5—10 мл.

#### Д. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Органические вещества можно разрушить либо мокрым путем, либо сухим (путем озоления). Озоление сухим путем имеет некоторые преимущества при определении очень малых количеств марганца, так как при работе по этому способу можно взять малый объем колориметрируемого раствора, чем достигается большая чувствительность. При надлежащих условиях озоления все-таки некоторое количество марганца задерживается кремнекислотой, остающейся после обработки кислотами (ср. некоторые данные для богатых кремнекислотой образцов, приведенные в табл. 2, стр. 28). Сжигание должно производиться в муфельной печи, а не на горелке, и температура при сжигании должна быть не выше 600°, чтобы предупредить или уменьшить образование нерастворимого в кислоте силиката марганца. Марганец, увлеченный нерастворимым в кислоте остатком, можно перевести в раствор обработкой плавиковой кислотой или сплавлением с карбонатом натрия.

Окисление мокрым путем производят обычными методами. Ниже указано, как окислять азотной и хлорной кислотами или же азотной и серной кислотами.

Для определения марганца в конечном растворе обычно наиболее пригоден перманганатный метод в том виде, как он описан в разделе II. Однако если в распоряжении имеется очень мало анализируемого вещества, то применяют более чувствительный непрямой метод, основанный на окислении бензидина перманганатом в азотнокислом растворе<sup>11</sup>. Для окисления марганца (II) применяют висмутат натрия; экстинкцию желто-зеленого раствора продуктов окисления бензидина измеряют при 420 мμ.

#### Ход анализа

Озоление сухим путем<sup>12</sup>. От 1 до 5 г вещества (5 г при содержании марганца 0,001%) помещают в платино-

<sup>11</sup> Wiese, Johnson, J. Biol. Chem. 127, 203 (1939).

<sup>12</sup> Ср., например: Coleman, Gilbert, Analyst 64, 726 (1939); Ray, J. Biol. Chem. 134, 677 (1940); Read, Analyst 64, 586 (1939); Richards, Analyst 55, 554 (1930).

вую или, что менее желательно, в кварцевую или фарфоровую чашку. Обугливают при невысокой температуре и затем нагревают в муфельной печи при 550—600° до получения белой золы. Смачивают золу несколькими каплями концентрированной соляной кислоты, добавляют 1—2 мл воды, нагревают и споласкивают раствор вместе с нерастворившимся остатком в небольшой стакан из стекла пайрекс. Добавляют 1—2 мл серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления густых паров последней. Если присутствует много кальция, то серной кислоты не добавляют, а выпаривают досуха 2—3 раза, добавляя каждый раз немного азотной кислоты. Разбавляют водой примерно до 25 мл, нагревают и, если раствор содержит взвешенные частицы, отфильтровывают через небольшой фильтр, предварительно промытый горячей 0,1 н. серной кислотой.

Осадок на фильтре промывают небольшим количеством разбавленной серной кислоты. Если количество нерастворившегося вещества относительно велико или если желают достичь большей точности, то фильтр с остатком сжигают в платиновом, тигле, добавляют 1—2 мл плавиковой кислоты и несколько капель серной кислоты и выпаривают до паров последней. Остаток растворяют в небольшом количестве разбавленной серной кислоты и прозрачный раствор присоединяют к основной части раствора. Добавляют по 3 мл концентрированной серной кислоты и 85%-ной фосфорной кислоты, разбавляют до объема около 75 мл, затем добавляют 0,3 г периодата калия, нагревают до кипения и выдерживают при температуре немного ниже точки кипения 10—15 мин. Разбавляют до 100 мл (или до большего объема при интенсивной окраске) и определяют экстинкцию раствора или же сравнивают в колориметре со стандартом.

Сжигание со смесью азотной и хлорной кислот<sup>13</sup>. От 1 до 4 г анализируемого вещества помещают в колбу Кьельдаля (500 мл), добавляют 40 мл концентрированной азотной кислоты и слабо кипятят с таким расчетом, чтобы почти вся кислота выпарилась за полчаса; обугливания вещества следует избегать. Добавляют 13 мл 60%-ной хлорной кислоты и осторожно кипятят, пока не появятся белые пары. Уменьшают нагревание так, чтобы жидкость едва кипела, и выдерживают при этой температуре еще 10—15 мин. Охлаждают, прибавляют равный объем воды и отфильтровывают через стеклянный пористый тигель или воронку. Осадок промывают водой и к фильтрату, если нужно, добавляют еще воды, чтобы общий объем составлял около 75 мл. Прибавляют 3 мл фосфорной кислоты и 0,3 г периодата калия или натрия.

<sup>13</sup> Cook, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 48 (1941).

нагревают до кипения и 15 мин. выдерживают при температуре немного ниже точки кипения. Охлаждают, разбавляют до 100 мл (если окраска интенсивная, то разбавляют до большего объема) и определяют экстинкцию полученного раствора или же сравнивают со стандартом в колориметре.

С жигание со смесью азотной и серной кислот<sup>14</sup>. 1—5 г вещества в колбе Кьельдаля (500 мл) смачивают концентрированной азотной кислотой и добавляют 5—10 мл концентрированной серной кислоты. Когда реакция, которая вначале может быть очень бурной, ослабевает, слабо нагревают и осторожно прибавляют малыми порциями (приблизительно по 1 мл) азотную кислоту. Как только окраска смеси становится светлее, нагревание усиливают и продолжают добавлять азотную кислоту до тех пор, пока при выпаривании до паров серной кислоты не получится практически бесцветный раствор. Добавляют 1 г персульфата калия, разбавляют равным объемом воды и затем снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают и переводят раствор в коническую колбу (250 мл), применяя для этого около 75 мл воды; кипятят 5 мин. Если раствор мутный, его фильтруют. Разбавляют затем до объема 100—125 мл, добавляют 3 мл 85%-ной фосфорной кислоты, 0,3 г периодата калия и нагревают до кипения. Выдерживают при этой температуре или при несколько более низкой 10—15 мин., затем охлаждают, разбавляют до подходящего объема и определяют экстинкцию раствора или сравнивают в колориметре с соответствующим стандартом.

---

<sup>14</sup> Coleman, Gilbert, Analyst **64**, 726 (1939).

## ГЛАВА XXIV

### МЕДЬ

Медь имеет большое значение как микроэлемент и поэтому методам определения ее минимальных количеств посвящено много работ. Применяющиеся в настоящее время методы, в общем, очень удовлетворительны и оставляют желать немногого.

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Медь часто приходится отделять от других компонентов образца перед определением ее методами, описанными ниже. Для отделения меди от железа, никеля, кобальта, марганца и т. п. и, вероятно, менее успешно, от цинка можно использовать осаждение ее сероводородом из разбавленного кислого раствора. До сих пор, однако, не было критического исследования выделения микроколичеств меди сероводородом. Хотя некоторые авторы сообщали о неполном выделении меди этим методом, другие применяли его с несомненно хорошими результатами<sup>1</sup>. При выделении меди путем осаждения из слабокислого раствора в виде сульфида свинец является лучшим коллектором, чем кадмий и олово (табл. 34)<sup>2</sup>. На полноту выделения меди значительно влияет время, протекающее между осаждением и фильтрованием осадка.

Таблица 34

Осаждение меди с различными коллекторами\*

Количество Cu, γ	Бумажная масса			Cd, 5 мг			Pb, 10 мг				Sn, 10 мг				
Взято . . . .	5,0	10,0	50,0	5,0	10,0	50,0	5,0	10,0	15,0	20,0	50,0	5,0	10,0	15,0	20,0
Найдено . . .	0,4	9,1	43,3	0,5	5,7	46	4,2	8,3	13,8	17,8	51,7	3,2	6,5	8,4	16,5
							3,5	11,3							

\* Объем раствора 50 мл; pH доводили до 2, пропускали сероводород и осадок немедленно отфильтровывали.

В рекомендуемом способе<sup>2</sup> выделения меди из растворов, полученных после разложения пищевых продуктов, сульфид меди

<sup>1</sup> См., например: Ansbacher, Remington, Culp, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **3**, 314 (1931); Coulson, J. Assoc. Official Agr. Chem. **19**, 219 (1936)

<sup>2</sup> Greenleaf, J. Assoc. Official Agr. Chem. **24**, 337 (1941).

осаждают из среды, имеющей  $pH = 2$  и содержащей около 4% цитрата аммония и 5 мг свинца в виде нитрата (объем 40—50 мл). После пропускания сероводорода в течение нескольких минут колбу закрывают и 1 час взбалтывают или же дают постоять в течение ночи. Осадок промывают 0,1 н. соляной кислотой, насыщенной сероводородом и содержащей 3% сульфата натрия.

Хорошим методом отделения меди от многих металлов является извлечение ее дитизоном из кислого раствора. Константа равновесия для кетодитизоната меди (II) точно не определена, но приближенное определение дало величину  $K = 1 \cdot 10^{10}$  для выражения:

$$K = \frac{[CuDz_2']_{CCl_4} \cdot [H^+]_{H_2O}^2}{[Cu^{2+}]_{H_2O} \cdot [Dz]_{CCl_4}^2}$$

Определение было выполнено приблизительно в 1 н. соляной кислоте и в уравнении активности были заменены концентрациями. Эту величину  $K$  можно использовать для вычисления приблизительной полноты извлечения меди из 1 н. солянокислого раствора. Предположим, что 50 мл 1 н. солянокислого раствора, содержащего 10 γ меди, взбалтывают с 10 мл 0,1%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Сколько меди останется в водной фазе после достижения равновесия? Отношение концентраций меди в четыреххлористом углероде и в водной фазе дается уравнением<sup>3</sup>

$$\frac{[CuDz_2']_{CCl_4}}{[Cu^{2+}]_{H_2O}} = K \cdot \frac{[Dz]_{CCl_4}^2}{[H^+]_{H_2O}^2} = 10^{10} (4 \cdot 10^{-4} - 3,2 \cdot 10^{-5})^2 = 1,35 \cdot 10^3$$

$$[Cu^{2+}]_{H_2O} = \frac{[CuDz_2']_{CCl_4}}{1350} = \frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{1350} = 1,2 \cdot 10^{-8}$$

Эта концентрация соответствует приблизительно 0,04 γ меди в 50 мл водной фазы. Даже учитывая неточность величины  $K$ , следует заключить, что медь в этих условиях можно практически полностью экстрагировать из 1 н. соляной кислоты, особенно, если производить двукратное извлечение. На практике кислотность равна обычно 0,1—0,2 н. вместо 1 н., так что степень надежности еще более возрастает.

Нельзя сказать, в какой степени извлекаются дитизоном из кислого раствора некоторые другие тяжелые металлы, как висмут, цинк, никель, кобальт, свинец и т. п., пока константы равновесия дитизонатов этих металлов не определены. Следует

<sup>3</sup> Для простоты вычисления предполагается, что вся медь переходит в фазу четыреххлористого углерода. Конечный результат показывает, что это предположение оправдано.

ожидать, что удастся точно отделить медь от марганца, никеля, кобальта (ср. стр. 283), свинца и, вероятно, от умеренных количеств цинка (стр. 513). Железо (III) не образует дитизоната, но немного окисляет дитизон. Однако умеренные количества железа не мешают (стр. 321).

Другими металлами, реагирующими с дитизоном в минерально-кислом растворе (0,1—1 н.), являются палладий, золото, серебро, ртуть и висмут; последний извлекается неполно, если только для извлечения применяется умеренный избыток дитизона, что является обычным случаем. Применение галоидоводородных кислот или их щелочных солей в качестве осадителей и комплексобразователей позволяет отделять медь от серебра, ртути и висмута; однако возможность эта не вполне изучена. Хотя это и не было проверено, но кажется возможно отделение меди (II) от большого количества серебра при осаждении последнего в виде хлорида. Незначительное количество серебра, остающееся в растворе, вероятно, будет очень неполно реагировать с дитизоном в кислом растворе, содержащем хлориды, и еще меньше в присутствии иодида. Ртуть (II) не реагирует с дитизоном в растворе, содержащем бромиды, при  $pH=1$ , вследствие образования слабо диссоциированного аниона  $HgBr_4^{2-}$ . На основании этого отношения к бромидам медь отделяли от небольших количеств ртути, взбалтывая хлороформенный раствор дитизонатов обоих металлов (20 мл) с 5 мл 40%-ного бромида калия и 50 мл 0,25 н. соляной кислоты<sup>4</sup>. Медь оставалась в хлороформенном слое, а ртуть переходила в водную фазу. Висмут, который может экстрагироваться из кислого раствора вместе с медью, можно удалить из органического растворителя путем взбалтывания последнего с равным объемом 2%-ного иодида калия в 0,01 н. соляной кислоте<sup>5</sup>. Водную фазу взбалтывают затем с 5 или 10 мл 0,001%-ного раствора дитизона для выделения небольшого количества меди, которое может перейти в водный раствор. Следующие результаты были получены при пользовании этим методом (ср. стр. 311)<sup>5</sup>:

Взято Cu, γ . . .	25	25	0
Взято Bi, γ . . .	0	500	500
Найдено Cu, γ .	24,6	24,5	0,0

О прямом извлечении меди из кислого иодидного раствора (содержащего восстановитель для связывания свободного иода), как о способе отделения от серебра, ртути и висмута, данные отсутствуют.

<sup>4</sup> Laug, Nelson, J. Assoc. Official Agr. Chem. 25, 399 (1942).

<sup>5</sup> Greenleaf, J. Assoc. Official Agr. Chem. 25, 385 (1942).

Перед определением выделенной меди надо разрушить дитизонат меди и избыток дитизона в экстрактах, например, путем выпаривания органического растворителя и нагревания остатка со смесью серной и хлорной кислот<sup>6</sup> до получения совершенно бесцветного раствора. Можно также выпаривать четыреххлористый углерод в кварцевой чашке и остаток прокаливать до окиси меди, которую затем растворяют в соляной кислоте. Последний способ более быстрый, но он дает несколько пониженные результаты<sup>7</sup>.

Другой возможный метод разрушения дитизоната и перевода меди в водный раствор заключается во взбалтывании четыреххлористого углерода с кислым раствором перманганата, избыток которого вместе с двуокисью марганца удаляют обработкой восстановителями (ср. стр. 417). Этот метод не был испытан для меди, но для ртути он дает хорошие результаты. Для разрушения дитизоната меди и перевода меди в водную фазу применялась также бромная вода (0,5 мл) с 5%-ной серной кислотой (10 мл)<sup>8</sup>.

Для отделения следов меди иногда пользуются электролизом<sup>9</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Существует огромное количество органических соединений, дающих чувствительные цветные реакции с медью, и описано много колориметрических методов для определения последней. Двумя наиболее важными колориметрическими реактивами являются дитизон и диэтилдитиокарбаминат натрия. Дитизон — более чувствительный реактив, но ртуть, серебро и большие количества железа препятствуют его прямому применению, и необходимо принимать специальные меры, если присутствуют эти элементы. Метод определения посредством диэтилдитиокарбамината применим в присутствии умеренных количеств железа так же, как и в присутствии ртути, а возможно и серебра. С другой стороны, марганец, никель и кобальт мешают при диэтилдитиокарбаминатном методе, но не мешают при дитизоновом. Висмут мешает в обоих методах, но в дитизоновом меньше, чем в диэтилдитиокарбаминатном. Дитизоном определяются меньшие количества меди, и потому при определении следов этот реактив часто имеет преимущество. Кроме того, дитизоновый метод можно применить к кислым растворам, и поэтому

<sup>6</sup> Sylvester, Lampitt, Analyst **60**, 377 (1935).

<sup>7</sup> Ошибка обычно не будет превышать 10%, но, несомненно, зависит от условий выполнения.

<sup>8</sup> J. Assoc. Official Agr. Chem. **25**, 390 (1942).!

<sup>9</sup> См., например: Grendel, Pharm. Weekblad **67**, 913, 1050, 1345 (1930), а также стр. 109.



отпадают осложнения, связанные с выпадением осадков фосфатов кальция и других металлов, которые наблюдаются в случае диэтилдитиокарбаминатного метода.

#### А. ДИТИЗОНОВЫЙ МЕТОД

Медь реагирует с дитизоном в разбавленной (0,1 н.) минеральной кислоте, образуя кетокомплекс (красно-фиолетового цвета). Палладий, золото, серебро и ртуть (I и II), как уже упоминалось, реагируют с дитизоном в этих условиях, и поэтому они должны отсутствовать. Висмут также реагирует в кислом растворе, хотя и не так полно, как медь, и приводит к ошибочным результатам, если присутствует в не очень малых количествах. Железо (III) немного окисляет дитизон и не должно присутствовать в заметных количествах; можно полагать, что фосфаты уменьшают вредное влияние большого количества железа. Такие металлы, как свинец, цинк, кадмий, никель и т. п., которые не реагируют заметно с дитизоном в 0,1 н. соляной кислоте, не влияют, если только концентрация их невелика (ср. стр. 101). Метод определения меди, имеющий наиболее общее применение, заключается в выделении ее из кислого водного раствора посредством предварительного извлечения раствором дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе (стр. 311 и сл.), иногда в присутствии бромидов или иодидов в качестве комплексообразователей. Такое предварительное выделение меди — необходимая предпосылка для пользования приводимыми ниже указаниями.

Если серебра, ртути и висмута немного, то можно применять более короткий ход анализа, без предварительного извлечения меди <sup>10</sup>.

Метод одноцветной окраски (стр. 104) мало пригоден для определения меди, так как промывка раствора дитизоната меди в четыреххлористом углероде разбавленным аммиаком или другой щелочью для удаления избытка дитизона сопровождается превращением некоторой части кетоформы дитизоната в энольную (окрашенную в бурый цвет) <sup>11</sup>. Метод смешанной

<sup>10</sup> Слабокислый раствор (при pH около 2; буфер: фосфат — лимонная кислота) экстрагируют отмеренным объемом 0,0015%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и затем взбалтывают экстракт с 2%-ным раствором иодида, калия в 0,01 н. соляной кислоте, чтобы разложить дитизонаты серебра, ртути и висмута. Медь остается одна в четыреххлористом углероде, где ее определяют фотометрически. Bendix, Grabenstetter, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 649 (1943).

<sup>11</sup> Различные авторы описывали методы одноцветной окраски. Если не стремиться к очень большой точности, такие методы могут быть более или менее удовлетворительными. См., например: Schwaibold, Bleyer, Nagel, Biochem. Z. 297, 324 (1938).

окраски дает хорошие результаты. Он очень быстр и прост. Для измерения прозрачности раствора, содержащего дитизонат меди и дитизон, можно пользоваться либо зеленым, либо красным светофильтром (рис. 42 и стр. 106, 107) <sup>12</sup>. При условиях,

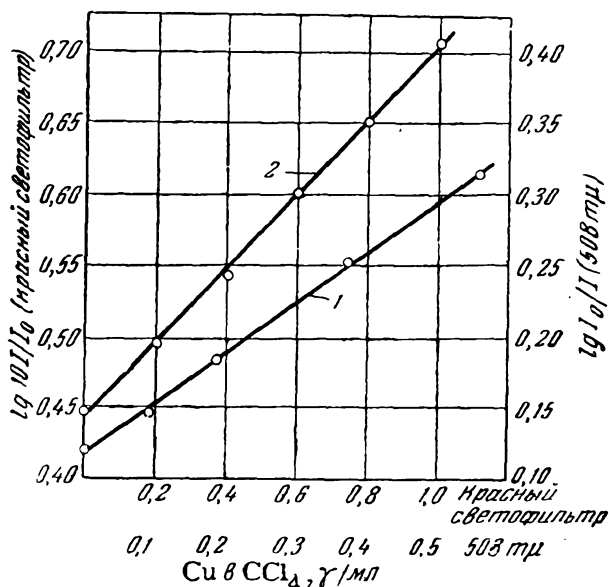


Рис. 42. Определение меди дитизоном:

1 — прозрачность, определенная при 508 мμ; 2 — прозрачность при красном светофильтре.

рекомендуемых в ходе анализа (см. ниже), отношение между экстинкцией и концентрацией меди является практически прямолинейным до содержания 1 г/мл меди в органическом растворителе.

Водный раствор может быть 0,05—0,1 н. по соляной кислоте, но не больше, особенно если избыток дитизона в смеси невелик (табл. 35). Очень важно, чтобы применяемый четыреххлористый углерод был чистым. Продукт невысокого качества может содержать вещества, которые мешают реакции между медью и дитизоном в кислом растворе, так что даже после 5-минутного взбалтывания эта реакция не протекает полностью.

<sup>12</sup> Кривые прозрачности смесей дитизона и дитизоната меди в четыреххлористом углероде см.: Liebhafsky, Winslow, J. Am. Chem. Soc. 59, 1968 (1937).

**Определение меди дитизоном по методу смешанной окраски  
(влияние некоторых посторонних ионов и высокой кислотности) \***

Добавлено . . . . .	0,5 н. HCl	1,0 н. HCl	0,5 мг Bi	10 мг Fe <sup>III</sup>	1 мг Zn
Взято Cu, γ . . . . .	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0
Найдено Cu, γ . . . . .	2,85	2,35	2,5	1,5	2,0

\* 10 мл водного раствора (0,1 н. по HCl) + 5 мл приблизительно 0,001%-ного раствора дитизона в CCl<sub>4</sub>.

### Р е а к т и в ы

**Дитизон**, 0,001—0,0012%-ный раствор (вес/объем) в четыреххлористом углероде. Последний должен быть реактивно чистым, не содержащим каких-либо веществ, препятствующих реакции меди в кислом растворе. Твердый дитизон можно не очищать. Продажный твердый продукт обычно содержит 85—90% дитизона.

**Вода**. В воде не должно быть меди, которая часто содержится в дистиллированной воде; воду перегоняют из прибора, изготовленного полностью из стекла пайрекс.

**Соляная кислота**. Реактивная кислота почти не содержит меди, хотя она может содержать следы ртути. Кислоту реактивного качества очищают перегонкой, особенно если определяют минимальные количества меди.

**Стандартный раствор меди**, 0,01%-ный раствор. 0,1964 г CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O (отбирают прозрачные неветрившиеся кристаллы) растворяют в воде, прибавляют соляной (или серной) кислоты до конечной концентрации ее приблизительно в 0,1 н. и затем разбавляют до 500 мл. Из этого раствора готовят более слабый (удобен 0,002%-ный) разбавлением 0,1 н. соляной кислотой. Стандартный раствор меди можно готовить также из чистой металлической меди, растворяя последнюю в небольшом избытке азотной кислоты (1 : 1); раствор затем разбавляют водой, кипятят для полного удаления окислов азота и доводят до определенного объема.

### Ход анализа

Объем анализируемого раствора может равняться приблизительно 10 мл и в нем должно содержаться не более 5 γ меди, если применяется 5 мл раствора дитизона. Кислотность раствора доводят до 0,05—0,1 н. по соляной (или серной) кислоте и 2 мин. взбалтывают в маленькой делительной воронке с точно отмеренными 5,0 мл 0,001%-ного раствора дитизона. Если четыреххлори-

стый углерод окрашивается в красно-фиолетовый цвет, заключают, что избытка дитизона нет; в таком случае добавляют другую порцию раствора дитизона (5 мл или меньше) и снова взбалтывают. Окраска конечного раствора должна отличаться от окраски раствора чистого дитизоната меди.

Дают нескольким каплям четыреххлористого углерода вытечь из воронки, чтобы заместить ими водный раствор в отверстии крана, и высушивают трубку воронки фильтровальной бумагой, обернутой вокруг тонкой стеклянной палочки. Сливают четыреххлористый углерод в подходящую кювету и закрывают последнюю, чтобы предохранить раствор от испарения. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Измеряют прозрачность при 510  $m\mu$  (пределы 500—550  $m\mu$ ) или при 625  $m\mu$  (пределы 600—650  $m\mu$ ). Для построения калибровочной кривой пользуются раствором меди приблизительно такого же объема и той же кислотности, что и анализируемый раствор. Необходимо учитывать возможность изменения концентрации разбавленного раствора дитизона при стоянии (медленное разложение, особенно при стоянии на свету и при повышенной температуре, а также возможное испарение четыреххлористого углерода). Если калибровочная кривая установлена, то для контроля ее достаточно проверить одну или две точки.

При определении меди можно также пользоваться методом стандартных серий; в этом случае применяют плоскодонные пробирки с притертыми пробками, размером 18 × 150 мм. Подходящую смешанную окраску с 5 мл 0,001%-ного раствора дитизона будут давать от 1 до 4  $\gamma$  меди; с меньшим объемом раствора дитизона получают более точные результаты и при меньших количествах меди. Так, при употреблении 1 мл раствора дитизона можно определить со значительной точностью несколько десятых долей микрограмма меди. Если приблизительное количество присутствующей меди неизвестно, добавляют только 0,5—1,0 мл раствора дитизона, взбалтывают и затем, если необходимо, добавляют больше, до получения подходящей смешанной окраски.

#### Б. ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТНЫЙ МЕТОД

При добавлении водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия  $N(C_2H_5)_2CS_2Na$  к слабокислому или аммиачному раствору соли меди (II) образуется бурый осадок очень трудно растворимого диэтилдитиокарбамината меди. В очень разбавленных растворах образуется коллоидная суспензия, подходящая для колориметрического определения меди<sup>13</sup>, особенно если суспензию стабилизируют гумми-арабиком<sup>14</sup> или другими защитными коллои-

<sup>13</sup> Callan, Henderson, Analyst 54, 630 (1929).

<sup>14</sup> Hoar, Analyst 62, 657 (1937).

дами. Диэтилдитиокарбаминат меди растворим в таких растворителях, как амиловый спирт, амилацетат, бромбензол и четыреххлористый углерод. Обычно соединение меди экстрагируют одним из этих растворителей; получающийся желто-бурый раствор сравнивают с подобным же раствором или же измеряют его прозрачность. В этом случае исключаются всякие затруднения, связанные с применением коллоидных суспензий, устраняются при надлежащих условиях помехи со стороны определенных окрашенных веществ, например железа, и, наконец, может быть повышена чувствительность реакции.

Многие из тяжелых металлов дают с диэтилдитиокарбаминатом труднорастворимые продукты, большинство которых более или менее растворимо в перечисленных выше органических растворителях. Растворы некоторых из них бесцветны или почти бесцветны [цинк, кадмий, ртуть (II), серебро, свинец, олово], в то время как другие сильно окрашены. Железо (III) в кислой или нейтральной среде образует буро-черный осадок<sup>15</sup>, но не реагирует в аммиачном растворе, содержащем цитрат при pH, который равен или больше 9. Главными металлами, мешающими определению меди, являются никель, кобальт и висмут<sup>16</sup>, которые в аммиачно-цитратном растворе дают соответственно зеленовато-желтый, бледнозеленый и желтый осадки и сообщают такие же окраски органическому растворителю, применяемому для их экстрагирования. Однако окраски, обусловленные соединениями этих металлов, значительно слабее (1/20—1/30 окраски, вызываемой соединением меди)<sup>16</sup>. Помехи со стороны никеля и кобальта можно устранить, добавляя к анализируемому раствору 1 мл 0,5%-ного раствора диметилглиоксима перед введением аммиака<sup>17</sup>. Осадок никель-диметилглиоксима лучше всего отделять центрифугированием. Кобальт остается в водном слое, которому он сообщает оранжевую окраску, не экстрагируемую четыреххлористым углеродом. Уран образует с диэтилдитиокарбаминатом интенсивную желто-бурю окраску в нейтральной среде, но не в цитратном растворе, содержащем аммиак. Марганец очень мешает при извлечении, сообщая красноватую окраску слою органического растворителя. Образование этой окраски связано с окислением марганца воздухом в щелочном растворе, поэтому окраска не появляется в присутствии хлорида гидроксил-

<sup>15</sup> Haddock, Evers, Analyst 57, 495 (1932).

<sup>16</sup> Окраска, образуемая висмутом, не разрушается цианидами, окраска же, образуемая медью, разрушается; поэтому для устранения влияния висмута рекомендуют измерять прозрачность двух растворов: одного после обработки цианидом и другого без такой обработки и, таким образом, находить количество меди по разности. Drabkin, J. Assoc. Official Agr. Chem. 22, 320 (1939).

<sup>17</sup> Butler, Allen, J. Assoc. Official Agr. Chem. 25, 567 (1942).

аминна. Эта окраска неустойчива, и раствор скоро становится фактически бесцветным, если только марганца немного. Пирофосфаты также подавляют окраску, вызываемую марганцем<sup>18</sup>.

pH раствора в пределах 5,7—9,2<sup>18</sup> лишь слабо влияет на интенсивность окраски диэтилдитиокарбамината меди в органическом растворителе.

Приведенный ниже метод извлечения диэтилдитиокарбамината меди применим в присутствии небольших количеств железа и марганца, а также очень малых количеств цинка, свинца, олова (IV), мышьяка, сурьмы и других металлов, не дающих окрашенных диэтилдитиокарбаминатов. Вредное влияние небольших количеств железа, как уже упоминалось, предупреждается выполнением реакции в аммиачном растворе, имеющем pH 9,0—9,2. Следует отметить, что железо допустимо лишь в ограниченном количестве. В литературе встречаются описания вариантов метода, к которым следует относиться с осторожностью, потому что при них помеха со стороны железа больше, чем указанная авторами.

Ход анализа, описанный здесь, допускает присутствие 5 мг железа (III) или немного более в 25—30 мл раствора, содержа-

Таблица 36

**Определение меди диэтилдитиокарбаминатом натрия после экстрагирования четыреххлористым углеродом \***

Посторонние металлы	Найдено Cu, γ	
	зеленый фильтр	синий фильтр
5 мг Fe <sup>III</sup> . . . . .	19,8	20,0
0 мг Fe . . . . .	21,5	—
0,5 мг Mn		
немедленный отсчет . . . . .	26	22,5
отсчет через 10 мин. . . . .	—	20,8
отсчет через 20—25 мин. . . . .	21,0	19,8
0,5 мг Mn + 5 мг Fe <sup>III</sup>		
немедленный отсчет . . . . .	31	23
отсчет через 15 мин. . . . .	23	21,0
0,5 мг Ni . . . . .	> 50	—
2 мг Zn . . . . .	17	16
0,5 мг Bi . . . . .	18	24
2 мг Hg . . . . .	—	21,0
20 мг Ca + 250 мг (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (мутный раствор) . . . . .	18,5	18,0

\* При каждом определении взято по 20,0 γ Cu. Водная фаза (30 мл) содержала 1 мг 0,1%-ного диэтилдитиокарбамината натрия, 1 г цитрата аммония и имела pH 9,0—9,2; для экстрагирования применялся 5 мл CCl<sub>4</sub>.

шего 1 г цитрата аммония. Пирофосфат, повидимому, был бы более эффективным в качестве комплексообразователя для устранения помехи со стороны железа, чем цитрат, но его применение приводит к затруднениям в присутствии кальция, который в аммиачном растворе дает осадок. В присутствии цитрата ( $pH = 9,0$ ) небольшие количества фосфата кальция не образуют осадка, но большие количества дают мутный раствор и результаты для меди получаются пониженные. Марганец может присутствовать в количестве до 0,5 мг, если прозрачность раствора диэтилдитиокарбамината меди в четыреххлористом углеороде измеряют при синем светофилтре через 20 мин. после его получения. Заметные количества цинка понижают результаты для меди, вероятно вследствие связывания им реактива. К сожалению, количество диэтилдитиокарбамината нельзя увеличить без увеличения ошибки, обусловливаемой присутствием железа.

В качестве экстрагирующих растворителей можно пользоваться четыреххлористым углеородом, бромбензолом или изоамилацетатом. Последний растворитель рекомендован из-за его низкой летучести и малого удельного веса, что дает возможность обходиться без делительной воронки<sup>19</sup>.

При пользовании монохроматическим светом график зависимости экстинкции от концентрации меди в органическом растворителе представляет прямую линию или очень близкую к ней (рис. 43). С зеленым светофилтром отношение было найдено практически линейным до концентрации меди 5  $\gamma/\text{мл}$  (в четыреххлористом углеороде), а с синим светофилтром — до 2,5  $\gamma/\text{мл}$ <sup>20</sup>. Применение синего светофилтра допускает более точное опре-

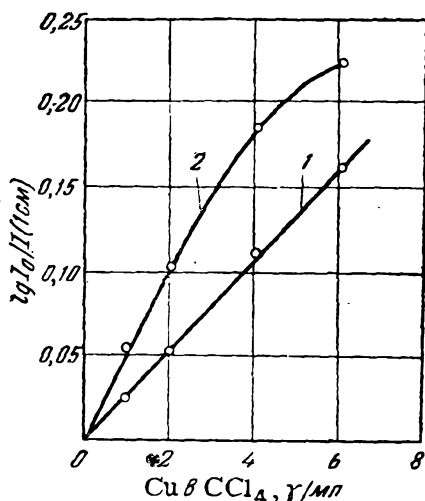


Рис. 43. Определение меди диэтилдитиокарбаминатом натрия при извлечении четыреххлористым углеородом (объем водной фазы 30 мл, четыреххлористого углеорода 5 мл):

1 — зеленый светофилтр; 2 — синий светофилтр.

<sup>19</sup> Drabkin, J. Assoc. Official Agr. Chem. 22, 320 (1939).

<sup>20</sup> Максимум поглощения света раствором диэтилдитиокарбамината меди в изоамилацетате лежит при 440  $m\mu$  и около этого — в четыреххлористом углеороде.

деление малых количеств меди, чем применение зеленого<sup>20</sup>, и, кроме того, первый является лучшим в присутствии железа и марганца.

Одна порция четыреххлористого углерода не извлекает всего диэтилдитиокарбамината меди, но это не имеет значения, если анализируемый и стандартные растворы меди для построения калибровочной кривой имеют приблизительно одинаковые объемы ( $\pm 5\%$ ).

Растворы диэтилдитиокарбамината меди в четыреххлористом углероде или изоамилацетате достаточно устойчивы и интенсивность окраски не изменяется в течение нескольких часов. Некоторые исследователи сообщали, что растворы устойчивы в течение 24 час., но другие нашли, что растворы за это время бледнеют.

### Реактивы

*Цитрат аммония*, 20 г в 100 мл раствора.

*Диэтилдитиокарбаминат натрия*, 0,1%-ный водный раствор. Сохраняют в коричневой склянке; раствор устойчив в течение нескольких недель.

*Стандартный раствор меди* (см. стр. 311).

### Ход анализа

Анализируемый раствор может иметь объем 10—20 мл и содержать до 40 γ меди<sup>21</sup>. В нем не должно присутствовать более 5 мг железа и 0,5 мг марганца. Добавляют 5 мл раствора цитрата аммония и доводят pH раствора аммиаком до 9,0—9,2. При этом к раствору добавляют 2—3 капли тимолсинего и для сравнения окрасок пользуются буферным раствором, имеющим pH 9,0—9,2. Если присутствует железо, то каплю анализируемого раствора помещают на капельную пластинку; когда уже приблизительно достигнут желательный pH, добавляют очень маленькую каплю индикатора и сравнивают с каплей буферного раствора. Если нужно, раствор затем охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 25 или 30 мл ( $\pm 1$  мл).

Раствор переносят в делительную воронку, добавляют 1,0 мл раствора диэтилдитиокарбамината и 5,00 мл четыреххлористого углерода и 2 мин. взбалтывают. Слою четыреххлористого углерода дают отстояться так, чтобы в нем не было капелек воды, высушивают трубку воронки кусочком фильтровальной бумаги, обернутой вокруг тонкой стеклянной палочки, и сливают органический растворитель непосредственно в подходящую кювету. Для измерения прозрачности полученного раствора пользуются синим или

<sup>21</sup> Если присутствует больше меди, то объем четыреххлористого углерода для последующего экстрагирования увеличивают, беря его более 5 мл.



зеленым светофильтром<sup>22</sup> или лучше монохроматическим светом с длиной волны 440  $\text{m}\mu$  (см. выше); кювету держат закрытой, чтобы предупредить испарение четыреххлористого углерода. Если известно или возможно присутствие марганца в анализируемом растворе, четыреххлористому углероду дают постоять перед определением прозрачности 20 мин.

Для построения калибровочной кривой применяют растворы меди, которые обрабатывают точно так же, как и анализируемый раствор; конечный объем этих растворов должен быть равным объему анализируемого раствора.

### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Перечисление всех колориметрических методов, предложенных для определения меди, здесь излишне<sup>23</sup>. Многие из этих методов практически не имеют значения, но о нескольких, более или менее пригодных методах следует упомянуть.

Синяя окраска, образуемая аммиаком с солями меди (II), недостаточно интенсивна, чтобы иметь большое значение при определении следов меди<sup>24</sup>. Более чувствительной является реакция с концентрированной соляной кислотой (желтая окраска) или бромистоводородной кислотой (красно-фиолетовая окраска)<sup>25</sup>, но железо дает еще более сильную окраску. Ферроцианид калия с медью (II) дает реакцию умеренной чувствительности; коллоидный красно-бурый раствор можно стабилизировать желатиной<sup>26</sup>.

Медь с этилксантогенатом калия дает реакцию, подобную реакции с диэтилдитиокарбаминатом, но менее пригодную для определения следов.

В последнее время часто применялся метод, заключающийся в извлечении роданидного пиридиново-медного комплекса  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$  хлороформом или другим растворителем, которые приобретают зеленую окраску<sup>27</sup>.

О применении этих и других реактивов, как салициловой кислоты, *m*-бензаминосемикарбазида, дитиооксамида и т. п., см. соответствующую литературу<sup>28</sup>. Дифенилмочевина-*n,n'*-диазо-бис-

<sup>22</sup> Для нейтрального клинвеевого фотометра рекомендуют комбинацию Corning 511 и 038 Noviol A.

<sup>23</sup> Сравнительный обзор многих колориметрических методов определения меди см.: Müller, Burstell, Mikrochem. 28, 209 (1940); C. A. 34, 7776 (1940).

<sup>24</sup> Фотометрическая чувствительность соответствует приблизительно 1,5  $\gamma$  Cu на 1  $\text{cm}^2$  для  $E = 0,001$  с желтым светофильтром.

<sup>25</sup> Denigès, Simonot, J. pharm. chim. 11, 186 (1915).

<sup>26</sup> Hahn, Juzar, Langheim, Z. anal. Chem. 110, 270 (1937).

<sup>27</sup> Biazzo, Ann. chim. appl. 16, 96 (1926).

<sup>28</sup> F. Snell, C. Snell, Colorimetric Methods of Analysis, т. I, стр. 143, N. Y. 1936.

салициловая кислота (краситель «Прочный желтый», Colour Index 546) рекомендована в качестве очень чувствительного реактива на медь (0,1  $\gamma$ /мл Cu можно открыть спектрофотометрически); однако этот реактив неспецифичен <sup>29</sup>.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИЗОНОВОГО И ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТНОГО МЕТОДОВ

#### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

Приведенный ниже ход анализа для определения меди основан на методе <sup>30</sup>, разработанном для одновременного определения в силикатных породах меди, цинка и свинца. Метод заключается в том, что эти и другие тяжелые металлы выделяют, экстрагируя дитизоном щелочной раствор разложенного образца. Раствор дитизонатов в четыреххлористом углероде взбалтывают затем с разбавленной (0,01—0,02 н.) соляной кислотой, которая разлагает дитизонаты свинца и цинка и переводит эти металлы в водную фазу, оставляя в четыреххлористом углероде дитизонат меди с некоторым количеством дитизонатов никеля и кобальта.

Если надо определять только медь, то более удобно экстрагировать ее дитизоном непосредственно из кислого (0,2—0,3 н.) раствора разложенного образца. О надежности этого метода данных нет, но можно ожидать, что он окажется удовлетворительным. Единственным фактором, вызывающим опасения, является возможность значительного окисления дитизона железом (III). Железо (III) не мешает выделению меди из сернокислого раствора (стр. 321), но неизвестно, верно ли это для солянокислого раствора, который получается после разложения силикатной породы по методу, приведенному ниже.

#### Специальные растворы

*Дитизон*, 0,01 и 0,001% в четыреххлористом углероде (см. стр. 311).

*Соляная кислота*, 6 н. Лучше пользоваться перегнанной кислотой.

*Соляная кислота*, 0,02 н. Для разбавления необходимо пользоваться водой, не содержащей меди.

*Аммиак*, уд. вес 0,9. Перегоняют концентрированный аммиак или насыщают воду газообразным аммиаком из баллона. Сохраняют в закрытой воском склянке.

*Цитрат натрия*, 10%-ный раствор. 10 г трехзамещенного цитрата натрия растворяют в 100 мл воды, добавляют 0,5 мл аммиака и взбалтывают с небольшими порциями 0,01%-ного раствора дитизона до тех пор, пока четыреххлористый угле-

<sup>29</sup> Stearns, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 568 (1942).

<sup>30</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 464 (1937).

род не станет окрашиваться лишь в бледнорозовый цвет. Сохраняют раствор в покрытой воском склянке.

#### *Ход анализа*

0,25 г измельченного до 100 меш порошка породы помещают в платиновую чашку и прибавляют 0,5 мл 70%-ной хлорной кислоты, 3 мл воды и 2—3 мл плавиковой кислоты. Нагревают на теплой плитке при невысокой температуре, временами помешивая массу платиновой проволокой, если происходит спекание. Выпаривают жидкость досуха и удаляют избыток хлорной кислоты. Приливают 0,5 мл хлорной кислоты и 1—2 мл воды, снова выпаривают досуха и удаляют избыток кислоты. К остатку добавляют 2 мл 6 н. соляной кислоты и 5 мл воды и нагревают, если необходимо, до растворения всех растворимых веществ. Затем приливают 5 мл раствора цитрата натрия, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют по каплям аммиак до получения щелочной реакции на лакмус и, наконец, добавляют 0,25 мл избытка аммиака. Если после добавления аммиака раствор становится мутным, рекомендуется дать ему постоять 10 мин. перед фильтрованием.

Раствор фильтруют через маленький бумажный фильтр средней плотности, переносят осадок на фильтр и промывают 3 или 4 раза порциями в 1 мл воды, содержащей каплю раствора аммиака и цитрата натрия. Если фильтрат при стоянии мутнеет, его снова фильтруют. Полученный отфильтрованный раствор сохраняют (раствор 1). Фильтр с содержимым прокаливают в платиновом тигле, избегая излишне высокой температуры. Остаток смешивают с 0,15 г карбоната натрия и сплавляют. К сплаву приливают 2—3 мл воды и нагревают, чтобы ускорить его распадение. Фильтруют через небольшой бумажный фильтр, оставляя большую часть остатка в тигле, и промывают 8—10 мл воды. Фильтрат сохраняют (раствор 2). Фильтр помещают в тот же тигель, прокаливают и к остатку добавляют 0,5—1 мл плавиковой кислоты и 2 капли хлорной кислоты. Выпаривают досуха, удаляя избыток хлорной кислоты, добавляют несколько капель воды и 1 каплю хлорной кислоты и снова выпаривают досуха. К остатку приливают 0,5—1 мл 6 н. соляной кислоты и несколько миллилитров воды и нагревают (если определяют также свинец и в этой стадии хода анализа остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и сплавляют с карбонатом натрия). Добавляют 0,5 мл раствора цитрата натрия и подщелачивают раствор избытком в несколько капель аммиака (раствор 3).

Главный раствор (раствор 1) помещают в делительную воронку и взбалтывают 0,5 мин. с 5 мл 0,01%-ного раствора дитизона; если в конце взбалтывания четыреххлористый углерод остается зеленым, продолжают взбалтывать еще 0,5 мин. Сли-

вают четыреххлористый углерод в другую делительную воронку, оставив несколько капель его в первой воронке для того, чтобы не потерять водной фазы. Если отделенный четыреххлористый углерод не явно зеленого цвета, добавляют новую порцию в 5 мл дитизона и взбалтывают в течение  $1\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  мин. Спускают четыреххлористый углерод и продолжают экстрагирование до тех пор, пока последняя порция дитизона не останется явно зеленой. После этого раствор остатка от выщелачивания содового сплава (раствор 3) экстрагируют дитизоном, который берут порциями в 2 мл, и соединяют эти экстракты с первыми. Наконец, для уверенности экстрагируют фильтрат от выщелачивания содового сплава (раствор 2) после добавления к нему 0,5 мл раствора цитрата натрия и соляной кислоты до появления зеленоватой окраски с каплей тимолсинего.

Все соединенные экстракты в четыреххлористом углероде взбалтывают несколько секунд с 3 мл воды, к которой добавлена небольшая капля аммиака (для удаления капелек раствора, содержащего железо, которое будет мешать, если определяется также и свинец). После этого сливают четыреххлористый углерод в чистую делительную воронку и сильно взбалтывают в течение 1 мин. с 10 мл 0,02 н. соляной кислоты. Если четыреххлористый углерод при взбалтывании остается красным и не становится зеленоватым или пурпурным, добавляют достаточное количество раствора дитизона, чтобы придать смеси пурпурный оттенок, и снова взбалтывают в течение 1 мин. Сливают четыреххлористый углерод в другую делительную воронку и взбалтывают 2 мин. со свежими 10 мл 0,02 н. соляной кислоты. Соединяют кислые экстракты, добавляют несколько капель четыреххлористого углерода, чтобы собрать все капельки окрашенного четыреххлористого углерода и слить их, а водный раствор сохраняют для определения в нем свинца (стр. 443) и цинка (стр. 520).

Четыреххлористый углерод, содержащий дитизонат меди, выпаривают досуха в конической колбе из стекла пайрекс емкостью 50—100 мл, приливают 0,75 мл концентрированной серной кислоты и 0,2 мл 70%-ной хлорной кислоты и нагревают при 200—250° до полного обесцвечивания раствора. Охлаждают, разбавляют 10 мл воды, нейтрализуют разбавленным (1 : 1) аммиаком (индикатор метилоранжевый), добавляют каплю 6 н. серной кислоты и после охлаждения разбавляют в мерной колбе до 25 мл.

Определяют медь по общему ходу анализа, данному на стр. 311. При содержании меди от 0,001 до 0,01% достаточна аликвотная часть раствора в 5 мл, если употребляют 5 мл 0,001%-ного раствора дитизона (фотоэлектрический фотометр); при большем содержании меди объем аликвотной части уменьшают или же применяют больший объем дитизона.

Примеры см. в табл. 37.

Таблица 37

**Определение меди дитизоном по методу смешанной окраски  
(в кислых и умеренно кислых силикатных породах)**

Содержится Cu, г/т .	30	80	120	140	260
Найдено Cu, г/т . . .	25	85	110	150	240

**Б. СТАЛЬ**

Медь можно выделить, осаждая ее сероводородом в кислом растворе<sup>31</sup> или экстрагируя дитизоном. Последний метод более удобен, и поэтому он описан ниже. Выделенную медь можно определить дитизоном или диэтилдитиокарбаминатом натрия; первый реактив применен в ходе анализа.

**Ход анализа**

0,2—0,25 г стали (0,01—0,1% меди) растворяют при осторожном нагревании в смеси из 4 мл 6 н. серной кислоты и 10 мл воды. Когда реакция прекратится, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и кипятят 1—2 мин. для удаления окислов азота. Охлаждают и разбавляют раствор в мерной колбе до 100 мл. Затем 20 мл раствора помещают в маленькую делительную воронку и взбалтывают 1 мин. с 5 мл 0,01—0,015%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. По окраске экстракта судят о количестве присутствующей меди. Сливают экстракт в другую делительную воронку и экстрагируют раствор следующими 5 мл дитизона. Второй экстракт должен иметь практически ту же окраску, что и первоначальный раствор дитизона; если этого нет, экстрагируют третий раз новой порцией (5 мл) дитизона для уверенности в полноте выделения меди.

Соединенные экстракты взбалтывают несколько секунд с 5 мл воды, к которым добавлено 1—2 капли 6 н. серной кислоты, и сливают четыреххлористый углерод в коническую колбу из стекла пайрекс (50—100 мл). Делительную воронку споласкивают несколькими миллилитрами четыреххлористого углерода, который присоединяют к основному экстракту. Четыреххлористый углерод выпаривают досуха и к остатку добавляют 0,75 мл концентрированной серной кислоты и 0,25 мл 70%-ной хлорной кислоты. Нагревают приблизительно при 250° до полного обесцвечивания

<sup>31</sup> Лендель, Гофман, Брайт, Анализ черных металлов, стр. 266, М. 1934.

кислоты (около 15 мин.). Охлаждают, разбавляют 10 мл воды, добавляют каплю раствора метилоранжевого и приблизительно нейтрализуют разбавленным аммиаком (1 : 1), после чего добавляют 1 каплю 6 н. серной кислоты. Охлаждают и разбавляют в мерной колбе до 25 мл.

В зависимости от предполагаемого содержания меди помещают 10 мл (0,01% меди) или 1—2 мл (0,1% меди) раствора в маленькую делительную воронку, добавляют 0,20 мл 6 н. серной кислоты и, если нужно, разбавляют водой приблизительно до 10 мл. Из закрытой бюретки прибавляют 5,0 мл 0,001—0,0012%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и взбалтывают 2 мин. Если четыреххлористый углерод принимает чистую красно-фиолетовую окраску дитизоната меди, прибавляют новые 5 мл (или 10 мл) раствора дитизона, чтобы после 2-минутного взбалтывания образовалась смешанная окраска. Высушивают трубку воронки, сливают четыреххлористый углерод в подходящую кювету и определяют прозрачность раствора (стр. 312). Слепой опыт проводят через весь ход анализа.

Примеры см. в табл. 38.

Таблица 38

**Определение меди в стали дитизоном**

Содержится Cu, ‰ .	0,020	0,010	0,114	0,122	0,0055*
Найдено Cu, ‰ . .	0,020	0,010	0,116	0,126	0,0050

\* Синтетический образец: 56‰ Fe, 33‰ Ni, 11‰ Co.

**В. ВОДА**

Диэтилдитиокарбаминатный метод обычно непосредственно применим к определению меди в естественных водах, так как присутствие в них мешающих веществ мало вероятно.

**Ход анализа**

50 мл воды (Cu больше 0,1 γ/мл) подкисляют кислотой (индикатор — метилоранжевый), чтобы перевести медь в ионную форму<sup>32</sup>. Приливают 5 мл 20%-ного цитрата аммония и избыток концентрированного аммиака (2 мл). Прилив затем 1 мл 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, взбалты-

<sup>32</sup> Если необходимо определять медь при концентрации ее ниже 0,1 γ/мл, образец подкисляют и концентрируют упариванием. Для определения самых незначительных следов металла концентрируют в кварцевой чашке, выделяют и определяют медь по дитизоновому методу, придерживаясь хода анализа, изложенного на стр. 319.

вают с 5 мл четыреххлористого углерода, после чего определяют прозрачность экстракта (стр. 316).

Применяя метод стандартных серий, пользуются плоскодонными пробирками (18 × 150 мм) с притертыми пробками. В них вливают 10—15 мл воды, обработанной пропорциональным количеством упомянутых выше реактивов, и взбалтывают с 1—2 мл четыреххлористого углерода.

Объем стандартов должен быть таким же, как и объем анализируемого раствора.

#### Г. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Органические вещества можно разрушить сухим или мокрым путем, но предпочтительно последним. В первом методе для лучшего окисления после обугливания часто добавляют азотную или серную кислоту или нитрит магния. Температура прокаливании не должна превышать 500°; иногда рекомендуют более низкую температуру. Неполное выделение всей меди после сухого озоления является, вероятно, следствием не улетучивания, а скорее частичного превращения меди в нерастворимую в кислотах форму из-за реакции с другими компонентами золы или с материалом сосуда, в котором вели прокаливание. Найдено<sup>33</sup>, что при озолении органического вещества с серной кислотой в старой разведенной кварцевой чашке терялось заметное количество меди, особенно если золы было мало.

Для увеличения объема золы рекомендуют добавлять к образцу нитрат магния и перед растворением в кислоте переносить золу в колбу из стекла пайрекс.

Для мокрого озоления часто применяют хлорную кислоту в соединении с серной или азотной или совместно с той и другой<sup>34</sup>, но обычно бывает достаточно только двух последних. Выделение всей меди, находящейся в образце, более надежно при мокром разложении, чем при сухом озолении. Но поправка на слепой опыт, вероятно, будет больше при пользовании кислотами, хотя при реактивах хорошего качества с ними вводится очень немного меди.

Следует пользоваться перегнанными кислотами. Серную кислоту не следует применять, если в образце много кальция, так как сульфат кальция, не переведенный окончательно в раствор, вероятно удерживает медь.

<sup>33</sup> Conerie, Analyst 60, 377 (1935).

<sup>34</sup> О применении хлорной кислоты для разложения органических веществ см.: Kahane, L'action de l'acide perchlorique sur les matières organiques. I. Généralités. II. Applications, Paris 1934, а также брошюры: Smith, Mixed Perchloric, Sulfuric and Phosphoric Acids and their Applications in Analysis, Ohio.

Если в образце немного железа, марганца, фосфата кальция и т. п., то медь можно определять диэтилдитиокарбаминатным методом непосредственно в растворе после разложения материала<sup>35</sup>. Однако более надежное выделение меди дитизоном. Такой метод разработан для определения меди в молоке и молочном порошке<sup>36</sup>. Этот ход анализа, немного измененный, приведен ниже.

Для конечного определения меди применяли диэтилдитиокарбаминат натрия<sup>36</sup>, но с таким же успехом можно применить дитизон; он даже более пригоден для образцов с очень низким содержанием меди.

### *Ход анализа*

Разложение органического вещества. Величина отобранного для анализа образца должна быть такова, чтобы в нем или в аликвотной части его содержалось не менее 1 γ меди, если конечное определение выполняют с дитизоном. При конечном определении с диэтилдитиокарбаминатом натрия образец должен содержать не менее 5 γ меди. Для разложения применяют метод (а) или метод (б), но следует предпочесть метод (б), если только образец не имеет такого характера, что вся медь может быть выделена сухим озолением.

а) *Сухое окисление*. Точный способ озоления зависит от природы образца<sup>37</sup>. Обыкновенно помещают образец в кварцевую чашку<sup>38</sup> и высушивают или выпаривают материал на водяной бане (в случае молока добавляют несколько капель 6 н. серной кислоты). Затем осторожно нагревают на горелке или на горячей плитке до обугливания материала. Обуглившуюся массу часто бывает полезно увлажнить азотной кислотой или 20%-ным раствором нитрата магния; последний особенно полезен в случае трудно озоляемых материалов или таких, в которых очень мало золы. После выпаривания чашку помещают в муфельную печь и медленно повышают температуру до 500°, продолжая нагревание до полного озоления. Если зола получается не белой, остаток снова увлажняют азотной кислотой или раствором нитрата магния, выпаривают на горячей плитке и прокаливают, как прежде. Золу растворяют в 5 мл (или больше, если необходимо) 6 н. соляной

<sup>35</sup> Eden, Green, *Biochem. J.* **34**, 1202 (1940).

<sup>36</sup> Sylvester, Lampitt, *Analyst* **60**, 377 (1935). Дитизон применяли также: Elvehjem, Schultze, *J. Assoc. Official Agr. Chem.* **19**, 227 (1936).

<sup>37</sup> Указания об озолении различных органических материалов см.: *Methods of Analysis*, Association of Official Agricultural Chemists, стр. 397, 5-е изд., 1940, а также стр. 445 этой книги.

<sup>38</sup> Можно пользоваться также платиновой или фарфоровой чашкой. Перед употреблением каждого из этих сосудов в него наливают горячую разбавленную (1:1) соляную кислоту и оставляют на 1—2 часа.



кислоты, нагревая на водяной бане, и разбавляют 5—10 мл воды. Остаток, если он есть, отфильтровывают через маленький бумажный фильтр, предварительно промытый соляной кислотой, промывают небольшим количеством разбавленной соляной кислоты, а затем водой и прокаливают остаток с фильтром в платиновом тигле. Остаток от прокаливания обрабатывают плавиковой кислотой и 1—2 каплями хлорной кислоты и выпаривают до появления паров последней; добавляют 1—2 капли хлорной кислоты и немного воды и повторяют выпаривание до появления паров хлорной кислоты. Остаток обрабатывают несколькими миллилитрами воды и соединяют полученный раствор с главным раствором.

б) *Мокрое окисление* <sup>39</sup>. К 5 мл крови, 1—5 г влажных тканей или 1 г сухих пищевых продуктов, находящихся в пробирке из стекла пайрекс или в небольшой конической колбе, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и нагревают до обугливания. Затем приливают 3 мл 60—70%-ной хлорной кислоты и нагревают до тех пор, пока потемневшая смесь не начнет пузыриться и подниматься в пробирке. Добавляют 2—3 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревание до полного или почти полного обесцвечивания раствора и уменьшения объема приблизительно до 1 мл. Охлаждают, приливают несколько миллилитров воды, выпаривают до появления паров серной кислоты и после охлаждения разбавляют 10 мл воды.

Выделение меди. Раствор, полученный по (а) или по (б), приблизительно нейтрализуют чистым аммиаком, применяя метилоранжевый в качестве индикатора, и добавляют столько соляной или серной кислоты, чтобы кислотность раствора была 0,1 н. Раствор помещают в маленькую делительную воронку (объем раствора не больше 50 мл). Приливают 5 мл 0,001%-ного раствора дитизона в реактивно чистом четыреххлористом углероде и сильно взбалтывают в течение 2 мин. Сливают четыреххлористый углерод в другую воронку и экстрагируют водный раствор другими 5 мл дитизона.

Если вторая порция дитизона остается зеленой (тот же оттенок, как и перед взбалтыванием), то заключают, что вся медь уже извлечена; иначе экстрагируют дитизином до тех пор, пока окраска последнего не перестанет изменяться.

Соединенные экстракты взбалтывают с 5—10 мл 0,01—0,02 н. соляной кислоты и переводят их затем в коническую колбу из стекла пайрекс (50—100 мл). Выпаривают досуха, добавляют к остатку 0,75—1 мл концентрированной серной кислоты и 0,2 мл 70%-ной хлорной кислоты и нагревают приблизительно при 200°

---

<sup>39</sup> Eden, Green, Biochem. J. 34, 1202 (1940). О разложении серной и азотной кислотами см., например, указания на стр. 229.

до обесцвечивания раствора, добавляя, если нужно, еще хлорной кислоты.

**О п р е д е л е н и е м е д и .** Остаток после нагревания с кислотами разбавляют 10—15 мл воды (или разбавляют до определенного объема и берут аликвотную часть). Раствор приблизительно нейтрализуют чистым аммиаком и определяют медь по дитизиновому (стр. 311) или по диэтилдитиокарбаминатному методу (стр. 316). Пользуясь последним, прибавляют только 1 мл 20%-ного цитрата аммония, так как в данном случае возможно присутствие лишь следов железа.

Слепой опыт проводят через весь ход анализа.

## ГЛАВА XXV

### МОЛИБДЕН

Малые количества молибдена в веществах сложного состава легко определить колориметрически по многим хорошим методам. Из них роданидный метод (II, А) считается наилучшим вследствие большой чувствительности и отсутствия при нем помех.

#### І. ОТДЕЛЕНИЕ

К специальным методам отделения молибдена редко приходится прибегать, если его определяют посредством роданида и хлорида олова (II) с последующим извлечением эфиром; здесь метод определения является одновременно и методом отделения. Многие металлы можно отделить от молибдена, осаждая их аммиаком или едким натром. Молибден (VI) при этом остается в растворе; о степени соосаждения молибдена имеется мало данных. Сплавления с карбонатом натрия вещества, содержащие кремнекислоту, молибден можно перевести в раствор без увлечения его остатком.

От металлов, не образующих нерастворимых в кислоте сульфидов, молибден отделяют, осаждая его сероводородом. Этим путем отделяют молибден от вольфрама в присутствии винной кислоты. В качестве коллектора можно применять сульфид меди.

Купферонат молибдена можно извлечь хлороформом<sup>1</sup>. При соответствующих условиях молибден можно количественно осадить вместе с двуокисью марганца и таким путем отделить его от больших количеств меди<sup>2</sup>.

Об отделении молибдена от рения см. стр. 396.

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

##### А. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД

В кислом растворе в присутствии восстановителей, как, например, хлорида олова (II), роданид с молибденом образует янтарно-или оранжево-желтую окраску. Окрашенное соединение — роданидный комплекс молибдена (V)<sup>3</sup> — извлекается такими растворителями, как, например, этиловый эфир, бутилацетат или циклогексанол.

<sup>1</sup> Bertrand, Bull. Soc. chim. **6**, 1676 (1939).

<sup>2</sup> Park, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **6**, 189 (1934).

<sup>3</sup> Отношение CNS:Mo в окрашенном комплексе равно 3. Hiskey, Melosche, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1565 (1940).

Интенсивность окраски зависит от ряда факторов — кислотности, концентрации роданида и времени стояния. Изучая влияние этих факторов, нашли <sup>4</sup>, что кислотность раствора по соляной кислоте должна составлять 5%. При этой кислотности интенсивность окраски довольно постоянна в течение часа, уменьшаясь лишь немного в течение первых 5 мин. после добавления реактивов (при концентрации роданида калия в 1%). При кислотности выше или ниже указанной окраска слабее, и обесцвечивание раствора наступает быстрее. Ослабление окраски при стоянии особенно заметно в сильнокислых растворах.

Концентрация роданида калия должна составлять 0,6% или выше; при более низких концентрациях окраска бледнеет. Концентрация хлорида олова (II) имеет меньшее значение: при 0,04% и 0,8% его получаются практически одинаковые результаты. Хлорид олова (IV), образующийся при наличии в растворе иона  $\text{Fe}^{3+}$ , вызывает слабое побледнение окраски.

В различных органических растворителях роданидный комплекс более устойчив, чем в водных растворах. В этиловом эфире или в смеси из 2 частей этилового и 1 части петролейного эфира, которые предварительно встряхивались с роданидом и хлоридом олова (II), интенсивность окраски остается практически постоянной или же слабо падает после часового стояния, а затем очень медленно повышается. Предварительно насыщенный реактивами циклогексанол дает раствор, в котором интенсивность окраски практически не меняется несколько часов, но при более долгом стоянии медленно увеличивается. Растворы комплекса в бутилацетате при стоянии довольно быстро темнеют, особенно если растворитель сначала встряхивался со смесью роданида, хлорида олова (II) и кислоты. Иногда рекомендуют выполнять реакцию в водно-ацетоновой среде, так как «ацетон стабилизирует окраску и предотвращает ее изменение с течением времени» <sup>5</sup>. Если определение производят при экстрагировании молибденово-роданидного комплекса эфиром или другими органическими растворителями, то большинство элементов не мешает. Среди немешающих элементов отметим железо, алюминий, титан, марганец, никель, кобальт, уран и тантал.

Хром практически не влияет, хотя в больших концентрациях может сообщить эфиру очень бледное зеленоватое окрашивание. Ванадий в относительно высоких концентрациях слабо окрашивает эфир. Фосфаты в умеренных количествах не влияют. Фториды в больших количествах понижают результаты, но в умеренных количествах (100 F : 1 Mo) не мешают. Вольфрам изменяет оттенок эфирного раствора в зеленовато-желтый,

<sup>4</sup> Hurd, Allen, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, 396 (1935).

<sup>5</sup> Grimaldi, Wells, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 315 (1943).

но влияние малых количеств вольфрама (50W : 1Mo) невелико. Тартраты или цитраты предотвращают помехи со стороны вольфрама как при определении молибдена с извлечением эфиром, так и при методах, в которых извлечение не производится (III, Б, стр. 333).

Платина восстанавливается хлоридом олова (II) до платинистохлористоводородной кислоты, извлекающейся эфиром с желто-коричневой окраской. Количество платины, переходящее из платинового тигля при сплавлении с карбонатом натрия, слишком мало, чтобы вызвать заметный эффект. Родий также окрашивает эфирный слой. Золото, теллур и селен восстанавливаются хлоридом олова (II) до элементарного состояния и в малых количествах не мешают. В присутствии не очень малых количеств меди образуется осадок роданида меди (I).

Рений реагирует практически так же, как и молибден, однако его влияние редко учитывают<sup>6</sup>. Кривая прозрачности роданида молибдена в эфире сходна с кривой прозрачности роданида рения (рис. 55, стр. 398) и имеет минимум приблизительно при 475  $m\mu$ .

### Специальные растворы

Роданид калия, 5%-ный.

Хлорид олова (II), 10 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл 2 н. соляной кислоты. Олово при стоянии окисляется, и поэтому раствор довольно часто готовят вновь.

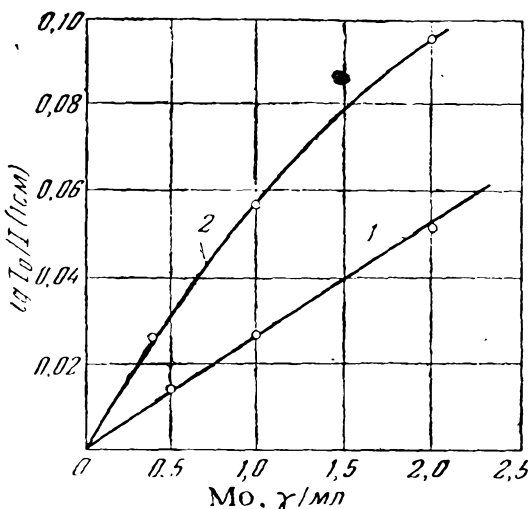


Рис. 44. Определение молибдена роданидом и хлоридом олова (II) (стр. 330; синий свето-фильтр):

1 — водный раствор; 2 — эфирный раствор.

С водным раствором, содержащим 1,000  $\gamma/\text{мл}$  Mo, была получена одна и та же величина экстинкции через 2 и через 30 мин по добавлении реактивов. В растворе, содержащем 2  $\gamma/\text{мл}$  Mo, через 30 мин. найдено 1.90  $\gamma/\text{мл}$ . В эфирном растворе, содержащем 2,00  $\gamma/\text{мл}$  Mo, через 90 мин. интенсивность окраски была такая, как при 2,12  $\gamma/\text{мл}$ .

<sup>6</sup> Об определении молибдена в присутствии больших количеств рения см.: Hoffman, Lundell, J. Research **23**, 497 (1939).

*Этиловый эфир.* В день применения реактивный эфир встряхивают со смесью из равных количеств растворов роданида калия и хлорида олова. Объем этой смеси должен составлять  $\frac{1}{10}$  объема эфира.

*Стандартный раствор молибдена,* содержащий 0,01% Мо. Растворяют 0,075 г чистой  $\text{MoO}_3$  в нескольких миллилитрах разбавленного едкого натра, разбавляют водой, слабо подкисляют соляной кислотой и доводят до 500 мл водой. В случае надобности аликвотную часть этого раствора можно разбавить до концентрации 0,001% молибдена.

#### *Ход анализа*

Без извлечения эфиром<sup>7</sup>. Анализируемый раствор, имеющий объем около 25 мл и содержащий до 200 γ молибдена, подкисляют 5 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют 6—7 мл роданида калия, перемешивают, затем добавляют 2 мл хлорида олова и разбавляют водой в мерной колбе до 50 мл. Если присутствуют соли железа (III) или другие восстанавливающиеся вещества, хлорида олова добавляют больше. Не позднее чем через 15 мин. определяют прозрачность раствора, пользуясь синим светофильтром (максимум прозрачности около 475 мμ). Стандарты готовят так же, как и анализируемый раствор; если последний содержит железо, то лучше приблизительно такое же количество его добавить к стандартам.

С извлечением эфиром. Этот ход анализа применяют в тех случаях, когда требуется большая чувствительность, или же когда в анализируемом растворе имеются окрашенные вещества.

При количествах молибдена около 25—50 γ добавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют в делительной воронке до 45—50 мл<sup>8</sup>. Раствор охлаждают до 15°, добавляют 6—7 мл роданида калия, перемешивают и добавляют 2 мл (или, если требуется, больше) хлорида олова. Чтобы хорошо перемешать, раствор встряхивают и через 1 мин. добавляют 15 мл эфира. Встряхивают с обычными предосторожностями в течение  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  мин. и дают жидкостям разделиться. Выпускают водный слой в стакан, осушивают внутри трубку воронки свернутой полоской фильтровальной бумаги и сливают эфир в сухую мерную колбу (25 мл). Водный раствор переводят обратно в делительную

<sup>7</sup> При наличии больших количеств вольфрама придерживаются хода анализа, изложенного на стр. 333.

<sup>8</sup> Желательно отметить уровень жидкости в воронке подоской бумаги или восковым карандашом для того, чтобы стандарты для построения калибровочной кривой можно было разбавлять приблизительно до такого же объема. Этим путем устраняют ошибки, вызываемые тем, что незначительная часть молибдена, присутствующего в растворе, не извлекается. Если объем водного раствора можно взять меньший, чем 50 мл, то это следует сделать, соответственно уменьшив количества кислоты и роданида.

воронку и экстрагируют еще 10 мл эфира. Вторую эфирную вытяжку соединяют с первой и разбавляют эфиром до 25 мл. После перемешивания раствор помещают в кювету, закрывают и определяют прозрачность с синим светофильтром (пригоден светофильтр с максимумом прозрачности при 450—500 мμ). Стандартные экстракты готовят таким же образом, как при анализе.

Если определяют очень малые количества молибдена (1—2 γ), то можно с успехом применить методы стандартных серий или же колориметрического титрования (стр. 333).

Примеры см. в табл. 39.

Таблица 39

Определение молибдена роданидом и хлоридом олона (II)  
(в горных породах)

Образец	Содержится MoO <sub>3</sub> г/т	Найдено MoO <sub>3</sub> г/т
Гранит * + 10% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	70	80
Гранит * + 0,5% F . . . . .	70	70
Диорит . . . . .	3	3,5
Диорит . . . . .	3	2,5
Синтетическая кислая горная порода	7	7,5
Синтетическая кислая горная порода + + 0,05 % WO <sub>3</sub> . . . . .	7	9

\* Вес образца 0,1 г; в остальных случаях 0,5 г.

### Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

В горячем минеральнокислом растворе молибдаты дают красную окраску с фенилгидразином<sup>9</sup>. Окраска устойчива. Чувствительность реакции довольно велика. Вольфрам не дает окраски; растворы, содержащие ванадий, окрашиваются в зеленый цвет. Реакцию применяли для определения молибдена в силикатных породах<sup>10</sup> и в марганцевых рудах<sup>11</sup>.

Этилксантогенат калия  $\text{SC} \begin{matrix} \text{SK} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  в слабокислом растворе реагирует с молибденом, образуя окрашенное в красный

<sup>9</sup> Spiegel, Maas, B. 36, 512 (1903); Montignie, Bull. Soc. chim. [4], 47, 128 (1930). Установлено, что фенилгидразин окисляется молибдатом до диазониевой соли, которая сочетается с избытком фенилгидразина и молибдатами.

<sup>10</sup> Hevesy, Hobbie, Z. anorg. Chem. 212, 134 (1933).

<sup>11</sup> Hauptmann, Balconi, Z. anorg. Chem. 214, 380 (1933).

цвет соединения<sup>12</sup>, которое можно экстрагировать хлороформом<sup>13</sup>. Различные тяжелые металлы (медь, железо и т. п.) также дают окрашенные соединения с ксантогенатом.

В число других реактивов, применявшихся для колориметрического определения молибдена, входят сероводород<sup>14</sup> (образование коллоидного  $\text{MoS}_3$ ), таннин<sup>15</sup>, перекись водорода<sup>16</sup> и тиосульфат натрия<sup>17</sup> (в кислых растворах образуется окрашенный в лиловый цвет продукт восстановления, который можно извлечь эфиром или этилацетатом).

### III. ПРИМЕНЕНИЕ РОДАНИДНОГО МЕТОДА

#### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

Следующий ход анализа позволяет определить 0,0001% молибдена.

#### Ход анализа<sup>18</sup>

1 г мелко измельченной породы сплавляют с карбонатом натрия и сплав выщелачивают, как описано на стр. 503. 50 мл фильтрата, разбавленного до 100 мл, помещают в делительную воронку и медленно добавляют при помешивании 8 мл концентрированной соляной кислоты. Осторожно встряхивают раствор для удаления углекислоты из пересыщенного ею раствора и охлаждают до 15—20°. Добавляют 3 мл 5%-ного роданида калия, перемешивают и затем вводят 3 мл 10%-ного хлорида олова (II) в 2 н. соляной кислоте. Смешивают и дают постоять  $1\frac{1}{2}$ — $3\frac{1}{4}$  мин. Добавляют 6—7 мл эфира, насыщенного смесью роданида и хлорида олова (II) (стр. 330), хорошо взбалтывают  $1\frac{1}{2}$  мин., дают жидкостям разделиться и сливают водный раствор в стакан. Эфир переводят в пробирку для сравнения окрасок (диаметр 10 мм), желательно закрывающуюся притертой стеклянной пробкой (стр. 58). Водный раствор снова помещают в делительную воронку, извлекают 2—3 мл эфира и присоединяют второй экстракт к первому. Обычно достаточно делать два извлечения, однако из предосторожности можно еще раз извлечь 2 мл эфира, и если этот экстракт имеет заметную окраску, то его добавляют к первым двум.

<sup>12</sup> Возможно,  $\text{MoO}_3 \cdot [\text{SC}(\text{SK})(\text{OC}_2\text{H}_5)]_2$  (Файгель).

<sup>13</sup> Malowan, Z. anorg. Chem. **108**, 73 (1919); Z. anal. Chem. **79**, 202 (1929).

<sup>14</sup> Wendelhorst, Z. anorg. Chem. **144**, 319 (1925); McCandless, Burton, Ind. Eng. Chem. **19**, 406 (1927); ter Meulen, Rec. trav. chim. **51**, 549 (1932); Bertrand, Bull. Soc. chim. **6**, 1676 (1939).

<sup>15</sup> Steiner, Z. anal. Chem. **81**, 389 (1930).

<sup>16</sup> Funck, Z. anal. Chem. **68**, 283 (1926).

<sup>17</sup> Falciofa, Ann. chim. appl. **17**, 261 (1927).

<sup>18</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **8**, 336\* (1936).



Соединенные эфирные экстракты сравнивают с серией стандартных, которые получают, экстрагируя растворы молибдена, содержащие известное количество его и имеющие приблизительно тот же объем и состав, что и анализируемый раствор. Можно также воспользоваться способом колориметрического титрования. Готовят стандартный раствор роданида молибдена в эфире, для чего к 50 мл водного раствора, содержащего 0,25 мг молибдена и 2,5 г карбоната натрия, добавляют 8 мл концентрированной соляной кислоты, 3 мл роданида калия и 3 мл хлорида олова (II) и экстрагируют охлажденную смесь 5 последовательными порциями эфира (10, 5, 5, 5 и 5 мл). Последний эфирный экстракт должен быть совсем или почти бесцветным. Экстракты сливают в мерную колбу (25 мл) и доводят до метки эфиром. Осторожно всасывают эфирный раствор в сухую микробюретку, охлажденную до 15—20°, если это необходимо, и хорошо закрывают ее. В пробирку для сравнения окрасок, содержащую приблизительно такой же объем эфира, какой имеет анализируемый раствор, добавляют стандартный эфирный раствор молибдена до тех пор, пока окраски, при наблюдении сверху, не сравняются. Стандартный эфирный раствор роданида молибдена готовят свежим каждые 3—4 часа, так как интенсивность его окраски медленно повышается при стоянии. При всех операциях стандартный раствор молибдена в эфире следует предохранять от испарения. Комнатная температура должна быть не выше 20°.

Слепой опыт проводят через весь ход анализа.

#### **Б. ВОЛЬФРАМОВЫЕ РУДЫ**

При определении малых количеств молибдена в вольфрамовых и молибденовых рудах роданидную реакцию производят в водно-уксусной среде и для предотвращения помехи со стороны вольфрама применяют цитрат<sup>5</sup>. Железо мешает, давая слабую окраску, и поэтому его удаляют. В присутствии вольфрама фосфор, если его только не очень мало (около 30 мг), мешает, вызывая побледнение окраски молибденово-роданидного комплекса, и раствор постепенно окрашивается в синий цвет. Большие количества ванадия сообщают раствору сине-зеленую окраску. Несколько сотых долей миллиграмма молибдена можно точно определить в присутствии 0,2 г или более трехоксида вольфрама.

#### **Ход анализа**

В описываемом ходе анализа<sup>5</sup> для сравнения окрасок применяют колориметрическое титрование, хотя, конечно, можно пользоваться фотометрическим методом, особенно при определении очень малых количеств молибдена.

Если анализируются вещества, содержащие подобно шеелиту до 40% трехокси вольфрама и до 1% трехокси молибдена, то берут навеску в 0,5 г и сплавляют с 2,5 г карбоната натрия, добавляя, в случае надобности, 0,5 г нитрата натрия. Сплав экстрагируют водой, содержащей 1—2 капли спирта для восстановления манганата, отфильтровывают и остаток промывают 1%-ным карбонатом натрия. Фильтрат слабо подкисляют соляной кислотой. Если присутствуют хроматы, то их восстанавливают сериистой кислотой. Для удаления углекислоты раствор выпаривают приблизительно до 25 мл. На кремнекислоту, которая может выделиться, не обращают внимания. Нейтрализуют раствор 10%-ным едким натром, добавляют избыток его в 10 мл, нагревают 10 мин. на водяной бане, отфильтровывают горячим и осадок промывают разбавленным едким натром. Фильтрат чуть подкисляют соляной кислотой (индикатор фенолфталеин) и разбавляют точно до 100 мл. Молибденитные и вольфенитные руды лучше всего переводить в раствор, обрабатывая их кислотами в соответствии с обычным ходом анализа.

15 мл полученного раствора помещают в стакан (100 мл) и добавляют 1,5 г цитрата аммония. Когда последний растворится, прибавляют 5 мл 10%-ного роданида аммония и 25 мл ацетона, охлаждают и добавляют по каплям точно 7 мл 10%-ного хлорида олова (II) в соляной кислоте (1 : 1). В другой такой же стакан помещают раствор слепого опыта, приготовленный так же, и добавляют к нему стандартный раствор молибдена (содержащий в 1 мл 0,1 мг  $\text{MoO}_3$ ), пока окраска его не сравняется с окраской анализируемого раствора.

### В. СТАЛЬ

#### Ход анализа <sup>19</sup>

При количествах молибдена менее 0,2% растворяют 0,2 г анализируемого образца в 10 мл серной кислоты (1 : 4), нагревая, чтобы ускорить растворение. Когда реакция прекратится, добавляют 1 мл 30%-ной перекиси водорода и кипятят 5 мин. Если остается нерастворимое вещество, его отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают водой. Для разрушения избытка перекиси водорода раствор кипятят, упаривая до объема в 5 мл. Если при этом выделится вольфрамовая кислота, добавляют 0,5 г винной или лимонной кислоты и затем 2—4 н. едкий натр до слабощелочной реакции. Прибавив 15 мл серной кислоты (1 : 4), переводят раствор в делительную воронку и разбавляют до 40—50 мл водой. Раствор, если нужно, охлаждают и добавляют 5 мл 5%-ного роданида калия. Перемешивают и приливают 5 мл

<sup>19</sup> Излагается в существенных чертах ход анализа по: Cunnigham, H and P. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **13**, 106 (1941).

хлорида олова (II) (300 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 1 л соляной кислоты, 1:9). Раствор охлаждают под краном до комнатной температуры, добавляют 30 мл эфира, предварительно обработанного смесью хлорида олова и роданида (стр. 330), и сильно встряхивают в течение 0,5 мин. Дают слоям разделиться, сливают водный раствор, а эфирный слой, свободный от заметных частиц водной фазы, переносят в мерную колбу (50 или 100 мл). Водный раствор экстрагируют еще раз 20 мл эфира, вытяжку соединяют с первой и эфиром доводят до 50 или 100 мл. Раствор помещают в кювету фотометра, закрывают ее и определяют экстинкцию (стр. 331).

Калибровочную кривую строят, экстрагируя эфиром растворы, которые содержат 0,2 г железа в виде сульфата железа (III) и различные количества молибдена; эти растворы обрабатывают точно так же, как и анализируемый раствор.

### Г. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Следующий ход анализа при определении молибдена в растительных веществах<sup>20</sup> можно рассматривать как типичный для этого класса веществ.

#### *Ход анализа*

2 г вещества озоляют в кварцевой чашке при 450—500° (в муфельной печи). Увлажняют золу водой, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, переводят в небольшой стакан, разбавляют приблизительно до 40 мл водой и кипятят 5 мин. Раствор отфильтровывают через бумажный фильтр в мерную колбу (100 мл) и остаток промывают водой. Если имеется нерастворившееся вещество, фильтр сжигают и остаток сплавляют с карбонатом натрия. Сплав извлекают водой, фильтруют и фильтрат и промывные воды присоединяют к раствору в мерной колбе. Разбавляют до 100 мл и аликвотную часть раствора, обычно 50 мл, содержащую от 1 до 20 γ молибдена, помещают в делительную воронку и определяют молибден в соответствии с указаниями, данными на стр. 330.

Органические вещества можно также разрушить мокрым путем (см., например, стр. 229).

---

<sup>20</sup> Marmoy, J. Soc. Chem. Ind. 58, 275 (1939); Stanfield, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, 273 (1935).

## ГЛАВА XXVI

### МЫШЬЯК

Легкость отделения мышьяка от других элементов, точность и большая чувствительность метода образования молибденовой сини позволяют без затруднений определять колориметрически незначительные количества его, если только не происходит потерь этого элемента при разложении анализируемого образца. До недавнего времени малые количества мышьяка почти исключительно определяли по методу Гутцайта, но в настоящее время этот метод все более вытесняется методом образования молибденовой сини.

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Существует много хороших методов прямого отделения мышьяка. Метод, имеющий наибольшую применимость, состоит в отгонке хлорида мышьяка (III) из солянокислого раствора. Для восстановления пятивалентного мышьяка до трехвалентного применяют такие восстановители, как сульфат гидразина, хлорид меди (I) или сульфат железа (II). Присутствие бромидов способствует восстановлению. Азотная кислота и другие сильные окислители должны отсутствовать. Присутствие серной кислоты не мешает. Германий при отгонке сопутствует мышьяку; сурьма может частично перегоняться, если температура отгонки поднимается выше 107°. Ни один из этих элементов не мешает последующему колориметрическому определению мышьяка. Если фосфатов много, то отгонку повторяют при тех же условиях, как и в первый раз, чтобы устранить ошибку, которая может возникнуть при механическом увлечении фосфора в первый дистиллат. Пропускание углекислоты или азота через раствор во время дистилляции облегчает улетучивание мышьяка. Дистиллат можно собрать в холодную воду. Указания для выполнения отгонки с применением сульфата гидразина в качестве восстановителя даны на стр. 341.

Другой важный метод состоит в выделении мышьяка в виде летучего мышьяковистого водорода при действии цинка на солянокислый или сернокислый раствор. Этот метод можно применять к растворам, не содержащим больших количеств восстанавливающихся тяжелых металлов, которые, вероятно, будут препятствовать образованию мышьяковистого водорода; железо в умеренных количествах может присутствовать. Выделение мышьяка в виде мышьяковистого водорода удобно применять к растворам разложенных органических веществ, силикатов, а также

других веществ, в которых нет заметных количеств тяжелых металлов, за исключением железа. Мышьяковистый водород можно разложить до элементарного мышьяка, пропуская газ через кварцевую трубку, нагретую до  $800^{\circ}$ <sup>1</sup>, или, что более удобно, мышьяковистый водород поглощают кислым раствором сулемы, содержащим перманганат<sup>2</sup>, раствором гипобромита натрия<sup>3</sup> или раствором иода в бикарбонате натрия. Главный источник ошибки в таком определении заключается, вероятно, в неполном поглощении мышьяковистого водорода. Отделение мышьяка по этому методу можно выполнить более быстро и более удобно, чем по методу отгонки хлорида мышьяка (III).

Мышьяк (III) в виде ксантогената можно экстрагировать из кислого раствора четыреххлористым углеродом<sup>4</sup>. Ксантогенаты сурьмы и других металлов, которые также экстрагируются, удаляют из четыреххлористого углерода, промывая последний концентрированной соляной кислотой, содержащей хлорид олова (II); такая обработка не действует на ксантогенат мышьяка (III). Четыреххлористый углерод можно затем выпарить, мышьяк окислить бромом до пятивалентного состояния и определить по методу образования молибденовой сини. Установлено, что алюминий, висмут, кадмий, марганец, ртуть, свинец и цинк не мешают. Подробный ход анализа здесь не приводим, так как нет данных, показывающих, как полно этим способом можно выделить микрограммовые количества мышьяка. При количествах мышьяка, равных или больших, чем 0,1 мг, выделение его очень хорошее.

Методы осаждения имеют второстепенное значение для выделения мышьяка; в большинстве случаев успешнее могут применяться упомянутые выше методы. Иногда применяют осаждение элементарного мышьяка такими восстановителями, как хлорид олова (II), гипофосфит и медь в кислом растворе. Мышьяк (V) иногда можно соосадить с гидроокисью железа или с фосфатом магния и аммония.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### A. МЕТОД ОБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ

В этом методе выделенный мышьяк переводят в пятивалентное состояние, и при добавлении молибдата аммония он образует комплексную мышьяковомолибденовую кислоту, которую затем

<sup>1</sup> Morris, Calvery, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 447 (1937).

<sup>2</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 82 (1942). В методе микрообъемного определения мышьяка, основанном на иодометрическом титровании, мышьяковистый водород поглощают раствором одной лишь сулемы. Cassil, Wichmann, J. Assoc. Official Agr. Chem. 22, 436 (1939).

<sup>3</sup> Jacobs, Nagler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 442 (1942).

<sup>4</sup> Klein, Vorhes, J. Assoc. Official Agr. Chem. 22, 121 (1939).

восстанавливают соответствующим восстановителем до интенсивно окрашенного продукта, называемого *молибденовой синью*, неизвестного строения, но в котором молибден находится в низшей валентности. Условия восстановления должны быть таковы,

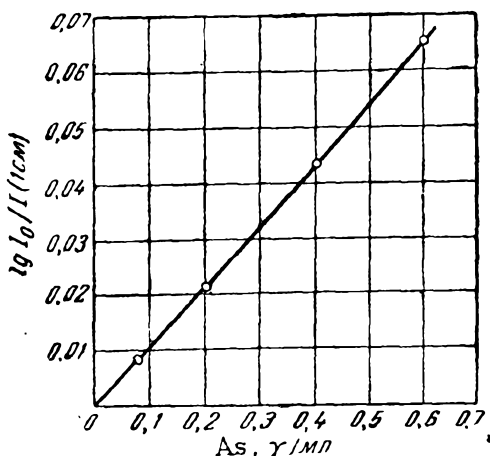


Рис. 45. Определение мышьяка по методу образования молибденовой сини (красный светофильтр).

чтобы действию восстановителя подвергался только молибден, связанный в комплекс, но не молибден, введенный с избытком реактива, который восстанавливается с большим трудом. Фосфаты реагируют так же, как и арсенаты, а поэтому они должны отсутствовать.

В качестве восстановителей часто применяли хлорид олова (II) <sup>5</sup> и восстановленный молибдатный реактив <sup>6</sup>, но вообще предпочтительнее пользоваться сульфатом гидразина <sup>7</sup>, с которым получается устойчивая синяя окраска, почти не изме-

няющаяся в течение 20—24 часов. При пользовании сульфатом гидразина для развития окраски необходимо нагревание, но продолжительность последнего не оказывает влияния, если только оно было достаточно для достижения максимума окраски. Кислотность раствора надо контролировать. Если кислотность слишком низка, синюю окраску будет давать кремнекислота; при слишком высокой кислотности окраска, обусловливаемая мышья-

<sup>5</sup> Denigès, C. r. 171. 802 (1920); Truog, Meyer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 1, 136 (1929).

<sup>6</sup> Zinzadze, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, 230 (1935); Woods, Mellon, ibid. 13, 763 (1941).

★ При избытке восстановителя окраска молибденовой сини постепенно исчезает. Для получения удовлетворительных и надежных результатов изменяют условия реакции, исходя из готовой молибденовой сини, растворенной в концентрированной серной кислоте. Готовят ее, растворяя  $\text{MoO}_3$  в концентрированной серной кислоте и восстанавливая ее металлическим порошком молибдена при кипячении в течение 3—5 мин. Эта синтетически полученная молибденовая синь обесцвечивается при разбавлении водой, но если прибавить мышьяковую кислоту, окраска снова появляется. Интенсивность ее пропорциональна количеству мышьяка. См. также: Z. anal. Chem. 82, 383 (1930); 84, 215 (1931).★

<sup>7</sup> Morris, Calvery, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 447 (1937); Maechling, Flinn, J. Lab. Clin. Med. 15, 779 (1930).

ком, становится менее интенсивной. Оптимальная концентрация в конечном растворе<sup>8</sup>: серная кислота около 0,25 н., молибдат аммония около 0,05%.

Ниже приведены два метода определения мышьяка, основанные на образовании молибденовой сини: один — для применения после перегонки мышьяка в виде  $\text{AsCl}_3$  и другой — после выделения в виде  $\text{AsH}_3$ . В обоих методах в качестве восстановителя применен сульфат гидразина, но состав реактива, содержащего молибдат аммония и сульфат гидразина, в обоих случаях различен.

В первом методе отогнанный хлорид мышьяка (III) обрабатывают азотной кислотой и раствор выпаривают досуха для окисления мышьяка до пятивалентного состояния и для удаления избытка кислоты<sup>9</sup>.

Таблица 40

Определение мышьяка по образованию молибденовой сини  
(после перегонки в виде хлорида)

Сплав . . . . .	Сталь	Ферромарганец	Чугун	Форфористая бронза
Содержится As, % . . .	0,009	0,024	0,071	0,19
Найдено As, % . . . .	0,008	0,024	0,068	0,17
	0,009	0,025	0,070	0,18
	0,009		0,071	

Для образования синей окраски во втором методе раствор сулемы и перманганата калия, применяющийся для поглощения и окисления мышьяковистого водорода до мышьяковой кислоты, можно непосредственно обработать реактивом, содержащим молибдат аммония и сульфат гидразина; немного хлорида ртути (I), который образуется при окислении мышьяковистого водорода, можно удалить быстрым фильтрованием. Подчинение закону Бера наблюдается в обоих методах. Как уже упоминалось, метод 1 имеет более широкое применение, а применение метода 2 ограничено образцами, не содержащими таких тяжелых метал-

<sup>8</sup> Chaney, Magnuson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 698 (1940) В другом методе [Roddan, J. Research 24, 7 (1940)] концентрация серной кислоты составляет 0,5 н., концентрация молибдата аммония — 0,1%. Намн указаны условия, предложенные первоначально (см. сноску 7).

<sup>9</sup> Следует обратить внимание на более быстрый метод (см. сноску 8), в котором при пользовании специальным прибором дистилляцию заканчивают за 5 минут, причем получается небольшой объем дистиллата. Мышьяк (III) окисляют иодатом, а не выпариванием с азотной кислотой.

лов, как свинец и ртуть, которые препятствуют полному выделению мышьяковистого водорода <sup>10</sup>.

Таблица 41

**Определение мышьяка по образованию молибденовой сини  
(после выделения в виде мышьяковистого водорода)**

Взято As, γ . . .	1,0	1,0	2,0	2,0	5,0	5,0	10,0	15,0	10,0 <sup>*1</sup>	1,0 <sup>*2</sup>
Найдено As, γ . .	0,9	0,9	1,8	2,0	4,8	5,2	9,8	15,1	9,5	9,8

<sup>\*1</sup> В присутствии 10 γ Sb.

<sup>\*2</sup> В присутствии 60 мг Fe.

О точности этих методов можно судить по результатам определений, приведенным в табл. 40 и 41.

**Метод 1. Определение мышьяка после отгонки в виде AsCl<sub>3</sub> <sup>11</sup>**

**Прибор.** Отгонку хлорида мышьяка (III) производят в де-  
стилляционном приборе из цельного стекла, как, например, в при-  
боре <sup>12</sup>, показанном на рис. 46.

**Специальные растворы**

**Сульфат гидразина — молибдат аммония.** Растворяют:  
а) 1 г молибдата аммония в 100 мл 5 н. серной кислоты и  
б) 0,15 г сульфата гидразина в 100 мл воды. Берут 10 мл рас-  
твора (а), разбавляют водой до 90 мл, добавляют 1 мл рас-  
твора (б) и разбавляют водой до 100 мл.

**Стандартный раствор мышьяка.** Растворяют 0,132 г мы-  
шьяковистого ангидрида в 2 мл 1 н. едкого натра, разбавляют  
водой, слабо подкисляют соляной кислотой и разбавляют до  
100 мл. Из этого основного раствора (содержащего 1,00 мг  
As в 1 мл) готовят стандартный раствор с содержанием As  
0,010 мг/мл.

<sup>10</sup> В другом методе, основанном на образовании молибденовой сини, после выделения мышьяка в виде мышьяковистого водорода последний поглощается нодом, растворенным в бикарбонате натрия, и молибденовая синь образуется при восстановлении хлоридом олова (II). Метод немного проще, чем описанный выше, так как в нем не требуется фильтрования. Однако данных по определению очень малых количеств мышьяка не имеется (для больших количеств были получены удовлетворительные результаты), и мы поэтому сохраняем первоначальные указания для метода определения мышьяка по образованию молибденовой сини. Milton, Duffield, Analyst 67, 279 (1942).

<sup>11</sup> Rodden, J. Research 24, 7 (1940). Этот метод разработан для опре-  
деления мышьяка в железных сплавах и сплавах цветных металлов, но его  
можно применять к любым образцам неорганического происхождения, не  
содержащим таких сильных окислителей, как, например, азотная кислота.

<sup>12</sup> Scherrer, J. Research 16, 253 (1936); 21, 95 (1938).



### Ход анализа

Исследуемый образец переносят в дистилляционную колбу при помощи 10—15 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют затем 2 мл бромистоводородной кислоты и смесь из 0,3 г (или больше, если нужно) сульфата гидразина и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Конец холодильника погружают в маленький стакан, содержащий 10 мл холодной воды. Пропускают через раствор медленный ток углекислоты или азота (2—3 пузырька в секунду) и осторожно кипятят до тех пор, пока температура не достигнет 111°. На это требуется около 15 мин., и в колбе после этого будет оставаться около 10 мл раствора.

К дистиллату добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Затем 0,5—1 час нагревают при 130° для удаления азотной кислоты. После этого добавляют 10 мл смеси растворов молибдата аммония и сульфата гидразина на каждые 30 γ мышьяка и нагревают 15 мин. на водяной бане<sup>13</sup>. Охлаждают и гидразин-молибдатным реактивом доводят раствор до определенного объема. В конечном растворе содержание As должно быть не более 3 γ/мл. Измеряют прозрачность раствора в фотометре, применяя светофильтры с максимумом прозрачности при 725 или 660 мμ. Строят калибровочную кривую по известным количествам мышьяка, которые обрабатывают так же, как и исследуемый образец. В результаты вносят поправку на слепой опыт, проведенный через все стадии хода анализа.

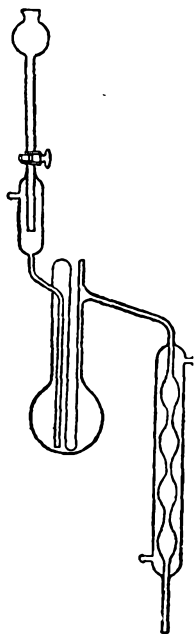


Рис. 46. Дистилляционный прибор.

### Метод 2. Определение мышьяка после выделения его в виде мышьяковистого водорода

Прибор. Сосудом для образования газа служит коническая колба (50 мл), закрытая резиновой пробкой с отверстием,

<sup>13</sup> Если приблизительное количество мышьяка неизвестно, добавляют 10 мл смеси растворов сульфата гидразина и молибдата аммония, ожидают развития окраски и измеряют прозрачность раствора. При содержании мышьяка более 3 γ/мл добавляют 10—15 мл реактива и после развития окраски снова измеряют прозрачность раствора; продолжают обработку таким образом до тех пор, пока концентрация мышьяка не станет меньше 3 γ/мл.

через которое проведена трубка 1 (рис. 47), имеющая в нижнем конце один или два шарика из стеклянной ваты, пропитанных уксусом свинца. Эта трубка соединена посредством короткой резиновой трубки с трубкой 2, которая служит для ввода газа в сосуд для поглощения и оттянута в капилляр, имеющий нижнее отверстие приблизительно в 0,5 мм. Сосуд для поглощения 3 изготовляют из конической пробирки емкостью 8—10 мл; суженная часть пробирки должна иметь такой объем, чтобы 1,35 мл поглощающего раствора имели высоту в 60—70 мм. В сосуд для поглощения помещают короткий отрезок стеклянной трубки 4, внутренний диаметр которого приблизительно на 1 мм больше наружного диаметра трубки 2. Этот отрезок служит для уменьшения размеров пузырьков газа и для образования большей поверхности поглощения. Прибор необходимо испытать на его пригодность полностью поглощать мышьяковистый водород, полученный из известного количества мышьяка<sup>14</sup>.

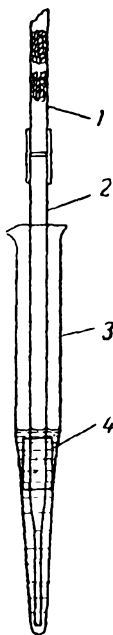


Рис. 47. Прибор для поглощения мышьяковистого водорода при определении мышьяка по методу образования молибденовой сини:

1 — трубка с шариками из стеклянной ваты; 2 — трубка с капиллярным концом (для ввода газа); 3 — пробирка для поглощающего раствора; 4 — отрезок стеклянной трубки.

### Реактивы

*Хлорид олова (II)*, 40 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл концентрированной соляной кислоты.

*Иодид калия*, 15 г в 100 мл воды.

*Цинк*, 20—30 меш, свободный от мышьяка.

*Сулема*, 1,5 г в 100 мл воды.

*Перманганат калия*, 0,03 н.; 0,10 г в 100 мл воды. Раствор заменяют новым, как только образуется двуокись марганца.

*Смесь молибдата аммония и сульфата гидразина*. Готовят ежедневно, смешивая по 10 мл растворов (а) и (б) и разбавляя водой полученную смесь до 100 мл. Раствор (а): растворяют 1,0 г молибдата аммония в 10 мл воды и добавляют 90 мл 6 н. серной кислоты. Раствор (б): растворяют 0,15 г сульфата гидразина в 100 мл воды.

### Ход анализа

Анализируемый раствор не должен содержать веществ, препятствующих полноте образования мышьяковистого водорода.

<sup>14</sup> Описанный прибор можно, вероятно, заменить другим; см.: Cassil, Wishmapp, J. Assoc. Official Agr. Chem. 22, 436 (1939). Ход анализа, описанный этими авторами, включает нагревание кислого раствора с цинком, так что время выделения газа значительно сокращается.

В коническую колбу (50 мл) помещают анализируемый раствор, имеющий объем 25 мл и содержащий не более 15 γ мышьяка ( $20 \gamma \text{As}_2\text{O}_3$ ). Добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты (или соответственно меньше, если раствор уже содержит ее), затем 2 мл иодида калия и 0,5 мл хлорида олова (II). Смесь оставляют стоять при комнатной температуре в течение 15—30 мин. для полного восстановления мышьяка (V) в трехвалентное состояние. Можно также 5 мин. нагревать раствор до 80—90°, после чего охладить до комнатной температуры.

В сосуд для поглощения отмеривают 1,0 мл раствора сулемы, 0,2 мл 6 н. серной кислоты, 0,15 мл перманганата и перемешивают тонкой стеклянной палочкой. Присоединяют трубку для ввода газа к трубке, проходящей через резиновую пробку, и опускают в сосуд для поглощения так, чтобы ее кончик почти касался поверхности раствора. Раствор для поглощения не должен входить в вводную трубку, так как иначе в дальнейшем возможно образование арсенида ртути внутри трубки.

Когда все подготовлено, быстро опускают в колбу 2,0 г цинка, немедленно закрывают пробкой и трубку 2 для ввода газа опускают в поглощающую жидкость так, чтобы ее кончик почти касался дна сосуда. Без нагревания колбы 25—30 мин. пропускают газ через раствор; по прошествии этого времени раствор должен еще содержать некоторое количество перманганата. При больших количествах мышьяка (10 γ) раствор становится мутным из-за выпадения гидрата двуокиси марганца, что не имеет значения. Отделяют трубку 2 от колбы, оставляя ее в поглощающем сосуде, добавляют 5 мл реактива, содержащего молибдат аммония и сульфат гидразина, и хорошо перемешивают. Нагревают 15 мин. на водяной бане при 95—100°, охлаждают, переливают в мерную колбу (10 или 25 мл) и доводят водой до метки. Раствор фильтруют через маленький шарик из тонкой стеклянной ваты, находящийся в маленькой воронке; первую порцию фильтрата отбрасывают.

Измеряют прозрачность профильтрованного раствора посредством фотометра, применяя красный светофильтр (желательный максимум прозрачности приблизительно при 700 мμ). В контрольную кювету помещают раствор для сравнения, полученный следующим образом. Смешивают 1 мл раствора сулемы, 0,2 мл 6 н. серной кислоты и 0,10 мл перманганата калия и 5 мин. нагревают на водяной бане. Добавляют 5,0 мл раствора молибдата аммония и сульфата гидразина и снова нагревают 15 мин. при 95°. Охлаждают до комнатной температуры, разбавляют водой до такого же объема, какой имеет анализируемый раствор, и фильтруют.

Окрашенные растворы подчиняются закону Бера, и потому калибровочную кривую можно строить, находя прозрачность од-

ного или двух растворов с известным содержанием мышьяка. Смешивают соответственно 1,00 или 2,00 мл 0,001%-ного раствора мышьяка (в виде трехокси) с 1 мл раствора сулемы, 0,2 мл 6 н. серной кислоты, 0,1 мл перманганата и нагревают 5 мин. при 95°. Затем добавляют 5,0 мл молибдатгидразинового реактива и далее поступают, как описано выше для анализируемого раствора. В полученные результаты вводят поправку по слепому опыту, проводя последний через весь ход анализа.

#### Б. МЕТОД ГУТЦАЙТА

В этом старом, но все еще часто применяемом методе, мышьяк (III) восстанавливают до мышьяковистого водорода при действии цинка в солянокислом или сернокислом растворе и образовавшиеся газы пропускают над полоской бумаги, пропитанной бромидом или хлоридом ртути (II) и помещенной в узкую трубку.

Вместо бумажной полоски можно пользоваться ниткой, пропитанной теми же веществами и помещенной в капиллярную трубку. Применялись также бумажные кружки. Образовавшееся пятно сравнивают с серией стандартных пятен; обычно при употреблении полосок или ниток пользуются графиком, на котором нанесены длины пятен, соответствующие количествам мышьяка.

Метод Гутцайта очень чувствителен: при надлежащих условиях можно открыть 0,01 γ мышьяка, но если количества мышьяка не крайне малы, метод Гутцайта по точности своей уступает методу образования молибденовой сини. Метод Гутцайта несколько затруднителен для выполнения и требует максимального внимания для соблюдения постоянных условий. Так, например, скорость выделения водорода должна быть постоянной, иначе длина пятна будет варьировать от одного определения к другому.

Для полного суждения о методе потребовалась бы почти целая монография. Для ознакомления с экспериментальными подробностями метода отсылаем к литературным источникам <sup>15</sup>.

#### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Описано много нефелометрических методов, основанных на образовании коллоидных растворов арсеномолибдатов алкалоидов. В качестве реактивов применяли кокаин <sup>16</sup>, стрихнин <sup>17</sup> и хинин <sup>18</sup>. Эти методы уступают колориметрическому методу (II, А).

<sup>15</sup> Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, стр 390, 5-е изд., 1940. How, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 226 (1938), Cahill, Walters, *ibid.* 14, 90 (1942).

<sup>16</sup> Kleinmann, Pangritz, *Biochem. Z.* 185, 14 (1927).

<sup>17</sup> Belladen, U. Scazzola, R. Scazzola, *Ann. chim. appl.* 23, 517 (1933).

<sup>18</sup> Chouchak, *Ann. chim. anal. appl.* 4, 138 (1922).

Нефелометрические методы могут быть основаны также на образовании коллоидного раствора элементарного мышьяка, полученного при восстановлении последнего гипофосфитом натрия<sup>19</sup> в солянокислом растворе.

Хлорид олова (II) в кислом растворе восстанавливает мышьяк, образуя красновато-бурый золь. Восстановление протекает значительно легче, если в растворе присутствуют незначительные следы ртути<sup>20</sup>.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### А. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ<sup>21</sup>

Углеродистая сталь, чугун, ферромарганец и т. п. 0,1 г образца растворяют в 10 мл азотной кислоты (1 : 1) и выпаривают раствор досуха на плитке при температуре не выше 130°. Охлаждают, приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты и при помощи 10 мл соляной кислоты переводят раствор в дестилляционный прибор. Добавляют бромистоводородную кислоту и сульфат гидразина, как указано на стр. 341, перегоняют и заканчивают определение по методу 1 (стр. 340).

Высокохромистая сталь. 0,1 г образца растворяют в смеси 5 мл концентрированной азотной и 5 мл концентрированной соляной кислот.

Выпаривают досуха и продолжают определение так же, как и в случае углеродистой стали.

Латунь, бронза, подшипниковые сплавы. 0,1 г образца растворяют в 5 мл концентрированной азотной кислоты, охлаждают, добавляют 8 мл серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают, прибавляют 5 мл воды, переливают раствор в дестилляционную колбу, споласкивая стакан соляной кислотой, и далее продолжают, как описано на стр. 341.

Чушковой свинец. К 5 г образца, находящимся в стакане (400 мл), приливают 100 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают до растворения свинца. Охлаждают, добавляют 15 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до выделения густых паров последней. К охлажденному остатку добавляют 20 мл воды и переносят все в дестилляционную колбу, применяя для этого 50 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют 10 мл бромистоводородной кислоты и 1 г сульфата гидразина, вместе с дополнительной порцией в 50 мл концентрированной соляной кислоты. Дестиллат улавливают

<sup>19</sup> Delaville, Belin, Bull. Soc. chim. biol. 9, 91 (1927).

<sup>20</sup> King, Brown, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 168 (1933).

<sup>21</sup> Rodden, J. Research 24, 7 (1940).

в 10 мл воды, находящихся в стакане (250 мл). Перегоняют, пока не будет собрано около 90 мл дистиллата. К последнему добавляют 300 мл азотной кислоты, выпаривают досуха на водяной бане и заканчивают определение, как описано на стр. 341.

### **Б. ПОЧВЫ <sup>22</sup>**

#### **Ход анализа**

При определении кислоторастворимого мышьяка в почвах 5 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу Кьельдаля (200 мл), добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты, хорошо перемешивают и добавляют затем 5 мл концентрированной азотной кислоты и 0,1 г хлората калия. Нагревают вначале осторожно, а потом более сильно до кипения жидкости и продолжают кипятить до разрушения всех органических веществ, добавляя в случае необходимости еще азотной кислоты. Охлаждают, разбавляют 50 мл воды и нагревают до выделения паров серной кислоты. Эту операцию повторяют дважды для полного удаления азотной кислоты. Раствор в колбе разбавляют водой, декантируют его в дестилляционный прибор, споласкивая остаток водой; при желании можно также отбирать аликвотную часть раствора. В дестилляционную колбу добавляют соляную и бромистоводородную кислоты и сульфат гидразина, перегоняют, как описано выше (стр. 341), и заканчивают определение по указаниям, приведенным в общем ходе анализа.

### **В. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ <sup>23</sup>**

Определение незначительных количеств мышьяка (0,000n%), обычно находящихся в силикатных породах, недостаточно изучено, но следующий метод дает довольно удовлетворительные результаты для определения встречающихся очень малых количеств мышьяка.

Выделяется приблизительно 80% мышьяка, присутствующего в образце; остальное количество, очевидно, теряется при разложении.

#### **Ход анализа**

0,50 г образца, измельченного до 100 меш, сплавляют со смесью 1,0 г карбоната натрия и 50 мг нитрата натрия. Сплаву дают распастся в воде, добавляют 2,5 мл 60—70%-ной хлорной кислоты и 5 мл плавиковой кислоты. Выпаривают до пастообраз-

<sup>22</sup> J. Assoc. Official Agr. Chem. 18, 62, 207 (1935); см. также: Robinson, Dudley, Williams, Byers, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 274 (1934).

<sup>23</sup> Сендэл, неопубликованная работа.

ного состояния, добавляют несколько миллилитров воды, выпаривают досуха и нагревают до прекращения выделения паров хлорной кислоты. Переводят остаток при помощи 2,5 мл воды в коническую колбу (50 мл), приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают приблизительно до 80°. Должен получиться практически прозрачный раствор. Теперь добавляют иодид калия и хлорид олова (II) и заканчивают определение, как описано на стр. 342. Результаты получаются низкие; более точную величину можно получить, умножая кажущееся содержание мышьяка на 1,125. Желательно, чтобы последний фактор определялся каждым аналитиком в условиях своей работы.

### Г. СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

Тонко измельченный образец переводится в раствор обработкой смесью соляной и азотной кислот (стр. 402) или одной азотной и избыток азотной кислоты удаляют выпариванием с серной кислотой до выделения густых паров последней. Мышьяк затем отгоняют в виде хлорида мышьяка (III), как описано на стр. 340.

### Д. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Разрушение органического вещества должно быть выполнено с предосторожностями, чтобы предупредить потери мышьяка. Для большинства органических образцов обычно применяют окислительную мокрую обработку со смесью азотной и серной или азотной, серной и хлорной кислот. Обугливания или побурения образца следует избегать, так как это может повести к потере мышьяка в виде трехоксида или в виде хлорида мышьяка (III), если присутствуют хлориды. Жидкость, испаряющуюся при кипячении в первой стадии разрушения, конденсируют и возвращают в смесь вместе с мышьяком, который может быть в ней вследствие улетучивания. Если разрушение выполнено тщательно, потери мышьяка ничтожны<sup>24</sup>.

В специальных случаях может быть желательно разрушать образец в бомбе или в токе кислорода<sup>25</sup>. Масла, жиры, табак<sup>26</sup> и некоторые другие органические вещества трудно поддаются полному разложению при мокром окислении.

<sup>24</sup> В условиях, подобных описанным здесь, дистиллат, образовавшийся при разрушении 100 мл мочи, в которых находилось 4 мг мышьяка, содержал 12 γ мышьяка; это соответствует потере последнего, равной 0,30%. Hubbard, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 915 (1941).

<sup>25</sup> См., например: Carey, Blodgett, Satterlee, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 327 (1934); Remington, Coulson, Kolnitz, ibid. 6, 280 (1934).

<sup>26</sup> Пиридин и другие гетероциклические соединения азота устойчивы при окислении и мешают в дальнейшем, препятствуя выделению мышьяковистого водорода. Gross, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 58 (1933).

Ниже приведены два способа разрушения органического вещества; первый основан на применении смеси азотной, серной и хлорной кислот, второй — на применении азотной и серной кислот.

#### *Ход анализа 1<sup>27</sup>*

Разрушение выполняют в специальной литровой круглодонной колбе из стекла пайрекс, имеющей три горла. Одно горло соединено с вертикально поставленным холодильником для собирания дистиллата, а два других снабжены воронками для вливания кислот. Холодильник и воронки соединяют с колбой посредством стандартных шлифов.

Помещают подходящую навеску образца (например, 10 г твердого вещества) в колбу для разложения и приливают по 15 мл концентрированных серной и азотной кислот. Перемешивают и нагревают до вспенивания или кипения. Добавляют из одной воронки по каплям концентрированную азотную кислоту по мере того как раствор концентрируется при кипении. Дистиллат собирают в колбу. Когда образец полностью растворится и будет добавлено 25 мл или больше азотной кислоты, из другой воронки добавляют по каплям 5 мл 70%-ной хлорной кислоты, продолжая добавлять азотную кислоту. Последнюю добавляют с такой скоростью, чтобы раствор не становился бурым даже на короткое время. Продолжают разрушение, добавляя азотную кислоту до получения бесцветного раствора. Дистиллат в этой стадии можно влить обратно в колбу для разложения, если имеется основание думать, что в нем может быть мышьяк. Прекращают добавлять азотную кислоту и нагревают 30—60 мин. для полного разрушения органических азотистых соединений и для удаления азотной кислоты. Наконец, удаляют хлорную кислоту нагреванием до обильного выделения паров серной кислоты.

Охлажденную жидкость переливают в мерную колбу (обычно 50 мл) и доводят до метки водой. Мышьяк можно теперь выделить и определить по методу 1 (стр. 340) или по методу 2 (стр. 341). Рекомендуется метод 2 как более простой и быстрый. Отбираемая аликвотная часть раствора должна содержать не более 15 γ мышьяка. Необходимо ставить слепой опыт.

#### *Ход анализа 2<sup>28</sup>*

5—50 г образца помещают в колбу Кьельдаля (800 мл) из стекла пайрекс (не содержащего мышьяк). Колбу ставят на асбестовую сетку, имеющую отверстие диаметром 50 мм. Приливают 25—50 мл концентрированной азотной кислоты и затем

<sup>27</sup> Morris, Calvery, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 447 (1937).

<sup>28</sup> Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, стр. 391, 1940.



осторожно 20 мл концентрированной серной. Медленно нагревают, прерывая нагревание, если начинается сильное вспенивание. Когда реакция ослабевает, нагревают сильнее, вращая колбу, чтобы разлагаемое вещество не отвердевало на стекле, не защищенном от пламени. Время от времени добавляют немного азотной кислоты для сохранения условий окисления. Раствор нельзя оставлять бурым даже на самое короткое время. Продолжают нагревание до тех пор, пока органическое вещество полностью не разрушится и не станут выделяться пары серной кислоты.

Раствор должен быть бесцветным или чуть окрашенным. Охлаждают, добавляют около 75 мл воды и 25 мл насыщенного раствора оксалата аммония и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают и раствор разбавляют водой в мерной колбе до 50 или 100 мл.

В аликвотной части раствора определяют мышьяк по методу 1 или по методу 2. Последний метод рекомендуется как более простой и быстрый. В полученные результаты вносят поправку, полученную при слепом опыте, проведенном через весь ход анализа.

## ГЛАВА XXVII

### НАТРИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Все соли натрия заметно растворимы в воде, и потому малые количества этого элемента, очевидно, следует отделять, осаждая подходящими реактивами главные составные части анализируемого вещества. Калий, повидимому, лучше всего отделять в виде перхлората, мало растворимого в различных органических растворителях. Если возможно, щелочные соли превращают в перхлораты, выпаривая досуха с хлорной кислотой, и сухой остаток извлекают этилацетатом или другим растворителем, чтобы растворить перхлорат натрия; большая часть перхлората калия при этом не растворяется. Менее удовлетворительно калий можно осадить в спиртовом растворе, выпарив водный раствор до небольшого объема и добавив насыщенный раствор перхлората аммония и такое количество этанола, чтобы конечная концентрация последнего была около 75% (по объему). Этими методами количество калия в растворе можно уменьшить до такого предела, при котором натрий можно удовлетворительно определить по описываемому ниже способу. Литий можно отделить от натрия, используя растворимость хлорида лития в органических растворителях (например, в смеси этанола и эфира, стр. 285), в которых хлорид натрия лишь мало растворим. Этот метод непригоден, если количество хлорида натрия очень мало.

Для удаления больших количеств многих тяжелых металлов перед определением малых количеств натрия пригоден метод электролиза со ртутным катодом (стр. 137).

#### II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКУРАНИЛАЦЕТАТНЫМ МЕТОДОМ

Единственный практически применимый метод определения натрия основан на нерастворимости некоторых тройных ацетатов общей формулы  $\text{NaMe}^{\text{II}}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot a\text{q}$  в избытке осадителя. В качестве двухвалентного металла  $\text{Me}^{\text{II}}$  можно взять цинк, магний, марганец, кобальт и т. п. Чаще всего в качестве осадителей применяют цинк-<sup>1</sup> и магний-<sup>2</sup>уранилацетаты в водных растворах. Полностью осадить натрий этими реактивами можно лишь при соблюдении определенных условий. Реактивный раствор должен

<sup>1</sup> Barber, Kolth'off, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928); **51**, 3233 (1929).

<sup>2</sup> Caley, Foulk, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1664 (1929); Kahane, Bull. Soc. chim. **47**, 382 (1930); **53**, 555 (1933).

быть концентрированным и, кроме того, насыщен тройным ацетатом при той же температуре, при которой производится осаждение; анализируемый раствор должен иметь очень малый объем. Для промывания применяют этанол, насыщенный тройным ацетатом. Иногда осаждение производят в спиртовом растворе, однако в этом случае калий должен находиться в растворе в меньшем количестве, чем при осаждении в водной среде, иначе необходимо производить переосаждение<sup>3</sup>. Калий не образует тройных ацетатов, но может выпасть в виде калийуранилацетата, если концентрация его относительно велика. Литий должен отсутствовать, так как он может образовать малорастворимый тройной ацетат или же соосадиться вместе с натрием.

После того как тройной ацетат количественно осажден, собран на фильтре и промыт, его можно растворить в воде и определить в растворе количество уранил-иона, или  $Me^{IV}$ . Уранил-ион довольно интенсивно окрашен и если количество осадка не очень мало, можно измерить величину поглощения света раствором при 450  $m\mu$ <sup>4</sup>. При соответствующем синем светофильтре чувствительность равна примерно 1  $\gamma$  натрия на 1  $cm^2$  (стр. 56); подчинение закону Бера наблюдается, если свет достаточно монохроматичен. Однако обычно более выгодно добавлять реактив, дающий интенсивную окраску с ураном. Для этой цели особенно пригодна перекись водорода, которая в растворе, содержащем карбонат аммония, дает желтую или оранжевую окраску с ионом уранила<sup>5</sup>. Такие растворы имеют минимум прозрачности при свете с длиной волны 460  $m\mu$  или же меньшей, в зависимости от концентрации уранил-иона. Иногда рекомендуют<sup>5</sup> измерять прозрачность растворов, пользуясь светом с длиной волны 520  $m\mu$ . Окраска подчиняется закону Бера в широких пределах концентрации урана. Интенсивность окраски заметно не меняется в течение нескольких часов.

Необходимо отметить, что при определении натрия в присутствии больших количеств калия лучше было бы определить в осадке тройного ацетата не уран, а цинк или магний. При большом содержании калия последний может частично выпасть в виде двой-

---

<sup>3</sup> Подробное изучение метода определения натрия посредством магнийуранилацетата в спиртовых растворах см.: Nydahl, Ann. Agr. Coll. Sweden **6**, 37 (1937).

<sup>4</sup> Jendrassik, Holász, Biochem. Z. **298**, 74 (1938); McCormick, Carlson, Chem. Analyst **31**, 15 (1942). Первые авторы растворяют осадок в 20%-ном растворе цитрата натрия. Прозрачность раствора тройной соли в воде заметно изменяется с изменением температуры (на 30% при изменении температуры на 5°), и поэтому осадок растворяют в 0,1 н. роданиде аммония, в котором окраска практически не зависит от обычных колебаний температуры. Hoffman, Photometric Clinical Chemistry, стр. 174, N. Y. 1941.

<sup>5</sup> Эта реакция была применена к определению натрия: Arnold, Pray, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **15**, 294 (1943).

ного ацетата с уранилом, и поэтому определение урана в осадке даст повышенные результаты. Эта ошибка, вероятно, будет исключена, если определять двухвалентный металл  $\text{Me}^{\text{II}}$ . Поэтому в качестве осадителя для определения натрия было предложено пользоваться марганецуранилацетатом с тем, чтобы количество осадка определять по марганцу после окисления его до перманганата<sup>6</sup>.

В следующем ходе анализа<sup>1</sup> калий может присутствовать в относительно больших количествах — допустимо присутствие 10 мг хлорида калия при 0,5 мг натрия. Аммоний, кальций, стронций и барий могут присутствовать в количестве нескольких миллиграммов или даже больше. Сульфаты не мешают; однако оксалаты, тартраты и т. п. должны отсутствовать. Малые количества фосфатов нет необходимости отделять перед осаждением натрия, так как, если и получится осадок фосфата уранила, он не растворится при растворении тройного ацетата в воде и его можно отделить фильтрованием. Если имеется много фосфатов, их можно осадить небольшим избытком гидроокиси кальция, пользуясь фенолфталеином в качестве индикатора для определения полноты осаждения.

В весовом методе определения натрия в растительных веществах помехи со стороны больших количеств калия сведены к минимуму добавлением к осадителю определенного количества азотной кислоты<sup>7</sup>.

## Р е а к т и в ы

*Цинкуруанилацетат.* Смешивают равные объемы растворов (а) и (б), дают постоять 24 часа при той температуре, при которой будут вести осаждение, и отфильтровывают осадок натрий-цинкуруанилацетата, образующийся обычно вследствие наличия в реактивах следов натрия. Если осадок не образуется, то добавляют немного хлорида натрия, чтобы насытить раствор тройным ацетатом, и фильтруют. Раствор сохраняют в склянке из стекла пайрекс.

*Раствор (а).* Смешивают 10 г  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 6 мл 30%-ной уксусной кислоты и 50 мл воды и нагревают до растворения.

*Раствор (б).* Нагревают до растворения смесь 30 г  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 3 мл 30%-ной уксусной кислоты и 50 мл воды.

*Этанол, насыщенный натрийцинкуруанилацетатом.* 95%-ный этанол встряхивают 30 мин. при комнатной температуре с из-

<sup>6</sup> Woelfel, J. Biol. Chem. 125, 219 (1938); Leva, ibid. 132, 487 (1940).

<sup>7</sup> Broadfoot, Browning, J. Assoc. Official Agr. Chem. 24, 916 (1941).

бытком тройного ацетата до насыщения и фильтруют. Раствор готовят свежим на 1—2 дня.

*Эфир или ацетон, реактивные.*

*Карбонат аммония*, насыщенный раствор в 2 н. аммиаке.

*Перекись водорода*, 3%-ная. Раствор не должен давать окраски с карбонатом аммония. Лучше всего готовить его разбавлением 30%-ного раствора.

*Стандартный раствор натрия*, содержащий 0,05% натрия. Готовят из хлорида натрия ( $\text{NaCl/Na} = 2,54$ ).

#### *Ход анализа*

Раствор может содержать от 0,1 до 0,5 мг натрия в объеме, не большем 0,5 мл. Если осадок отделяют фильтрованием, то осаждение производят в маленьком стакане из стекла пайрекс (10—20 мл), однако если перед этим анализируемое вещество озоляли в небольшой чашке или тигле, то в них же можно производить осаждение после растворения золы. Для осаждения можно воспользоваться также и центрифужной пробиркой, отделяя осадок центрифугированием. В случае надобности сосуд, в котором производят осаждение, погружают в водяную баню, чтобы поддержать температуру раствора на определенном уровне, например при том, при котором реактивный раствор был насыщен тройной солью.

Добавляют 5 мл раствора цинкуранилацетата и, часто перемешивая, оставляют на 30—60 мин. для полного осаждения натрия. Затем, пользуясь фильтрующей трубкой (стр. 260), полностью отсасывают жидкость. Промывают 0,5 мл раствора цинкуранилацетата, отсасывая его возможно полнее и затем промывают такими же малыми порциями этанола, насыщенного тройным ацетатом, пока весь реактив не будет удален. Наконец, промывают раз или два эфиром или ацетоном и дают постоять до испарения растворителя.

Осадок растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу (50 мл), добавляют по 5 мл растворов карбоната аммония и перекиси водорода и разбавляют до метки водой. Измеряют прозрачность раствора при помощи синего или зеленого светового фильтра или пользуясь светом с длиной волны в 500—525 мμ. Калибровочную кривую строят, обрабатывая известные количества натрия точно так же, как и анализируемое вещество.

## ГЛАВА XXVIII

### НИКЕЛЬ

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Растворимость диметилглиоксими́на никеля (II) в хлороформе<sup>1</sup> (бледножелтый раствор) дает возможность легко отделять малые количества никеля при анализе силикатных горных пород, биологических материалов и т. д.<sup>2</sup> Этим способом из слабоаммиачного раствора, содержащего цитрат, никель можно отделить экстракцией от железа (III), алюминия, кобальта и т. п. При экстрагировании медь сопровождает никель, однако большая часть ее удаляется из хлороформенной вытяжки при промывании разбавленным аммиаком, в то время как никель остается в хлороформе. Соединение кобальта с диметилглиоксимом (коричневого цвета) почти не извлекается хлороформом и последний остается бесцветным; однако большие количества кобальта, естественно, мешают, связывая реактив; тем не менее можно удовлетворительно отделить никель от тысячекратного количества кобальта (см. табл. 43, стр. 356)<sup>3</sup>.

Большие количества марганца мешают при извлечении никеля, вероятно, окисляя его в аммиачном растворе до четырехвалентного состояния; диметилглиоксимин никеля (IV) не извлекается хлороформом. Мешающее действие марганца можно предотвратить, добавляя хлорид гидроксилamina, который удерживает марганец в двухвалентном состоянии.

Раствор диметилглиоксими́на никеля можно разложить и никель перевести в водную фазу, встряхивая с разбавленной соляной кислотой; большая часть диметилглиоксима остается при этом в хлороформе. В полученном кислом растворе никель затем легко определить по диметилглиоксимному методу (II, A).

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

##### A. ДИМЕТИЛГЛИОКСИМНЫЙ МЕТОД

Очень хороший метод определения малых количеств никеля основан на образовании вино-красной или бурой окраски при добавлении к щелочному раствору никелевой соли диметилглиоксима

<sup>1</sup> Растворимость диметилглиоксими́на никеля в хлороформе при комнатной температуре составляет приблизительно 0,05 мг никеля на 1 мл.

<sup>2</sup> Sandell, Perlich, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 309 (1939).

<sup>3</sup> При менее благоприятных соотношениях кобальт, повидимому, можно отделить, осажда его в виде кобальтинитрита калия или соединения с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом, однако данных о пригодности такого метода в литературе не имеется.

и окислителя, например, брома<sup>4</sup>. Образующееся при этой реакции окрашенное соединение представляет собою диметилглиоксмин никеля (IV)<sup>4а</sup>. Реакция почти так же чувствительна, как реакция открытия железа роданидом.

Оттенок и интенсивность окраски раствора диметилглиокси-мина никеля (IV) зависит от первоначальной кислотности рас-твора никеля. Если бромную воду добавляют к кислому раствору и затем вводят аммиак и диметилглиоксим, то получается бурова-тый раствор, а при добавлении брома к слабоаммиачному или нейтральному раствору (в последнем случае затем прибавляют еще аммиак) образуется винно-красная окраска. Окраска более интенсивна, если раствор первоначально был аммиачным или ней-тральным (ср. табл. 42). Изменение в кислотности анализируе-мого раствора от 0,25 до 0,5 н. (по соляной кислоте) не влияет на интенсивность окраски.

Таблица 42

**Определение никеля диметилглиоксимом**  
(влияние на точность результатов условий определения и некоторых  
посторонних металлов)<sup>\*1</sup>

Изменение в выполнении	Найдено Ni γ
Нейтральные растворы никеля . . . . .	13,1
10 мл 0,25 н. HCl . . . . .	10,0
1,0 мл бромной воды . . . . .	9,3
0,50 г NaCl . . . . .	10,0
0,50 г цитрата натрия . . . . .	Слабая окраска
0,50 г цитрата натрия, 1 мл бромной воды . . . . .	9,1
1,0 мг Fe <sup>III</sup> , 0,50 г цитрата натрия, 1 мл бромной воды (сравнено со стандартом, приготовленным так же) .	11,5
0,2 мг Cu . . . . .	15,3
0,2 мг Co . . . . .	11,7

<sup>\*1</sup> За исключением тех случаев, где это особо оговорено, всюду брали по 10 γ Ni в 10 мл 0,5 н. соляной кислоты, 0,3 мл бромной воды, нейтрализовали аммиаком и прибавляли избыток его в 2—3 капли, а затем 0,5 мл 1%-ного диметилглиоксима. Конечный объем 25 мл. Зеленый светочувствительный.

Приведенный ниже ход анализа дан для кислых растворов, обычно получаемых при анализе. При постоянных условиях по этой прописи получают хорошо воспроизводимые результаты. Наибольшая интенсивность окраски развивается почти сразу после добавления диметилглиоксима и затем едва ли изменяется

<sup>4</sup> Feigl, В. 57, 758 (1924); применение для количественного определения никеля см.: Rollet, С. г. 183, 212 (1926).

<sup>4а</sup> ★ О химизме реакции см: Бабко, ЖАХ 3, 284 (1948). ★

в течение четверти часа; при более длительном стоянии она медленно увеличивается, а затем медленно падает. Так, при условиях, описанных на стр. 358, раствор, содержащий 10,0 γ никеля,

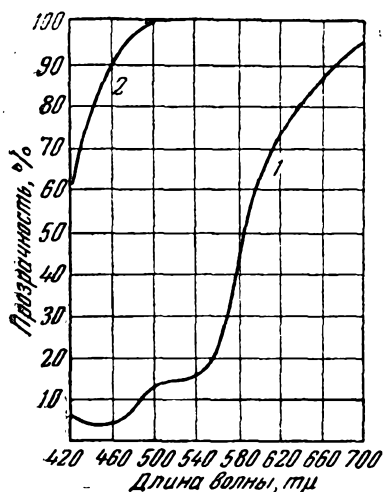


Рис. 48. Кривые прозрачности:

1 — раствор диметилглиоксима никеля (IV) через 5 мин. после его образования; 2 — аммиачный раствор соли железа (III), содержащего цитрат.

свет с длиной волны больше 500 мкм. Растворы диметилглиоксима никеля (IV) сильно поглощают свет приблизительно при 530 мкм (рис. 48), и потому, пользуясь подходящим светофильтром, никель можно определить в присутствии железа. Если нет до-

в 25 мл. показывал содержание 10,0 γ через 20 мин., 10,5 γ через 1 час, 10,9 γ через 2,5 часа и 7,4 γ никеля после 23-часового стояния. Раствор, содержащий 5,0 γ никеля, показал содержание 5,5 γ через 1,5 часа. Закон Бера соблюдается при концентрациях никеля не больше 5,0 γ/мл при условиях выполнения, приведенных ниже.

Медь и кобальт также дают окраски с диметилглиоксимом, но значительно более бледные, чем окраска, вызываемая никелем, так что эти металлы не мешают в количествах, равных или меньших, чем количество никеля.

Для предупреждения осаждения железа (III), алюминия и т. п. можно добавить цитрат или тартрат. Светложелтый раствор солей железа (III) в щелочном растворе цитрата очень слабо поглощает

Таблица 43

Определение никеля диметилглиоксимом \*1

Посторонние элементы	Взято Ni γ	Найдено Ni γ
17,5 мг Fe <sup>III</sup> . . . . .	5,0	4,8; 4,5
17,5 мг Fe <sup>III</sup> , 0,08 мг Cu . . . . .	2,5	2,5
17,5 мг Fe <sup>III</sup> , 0,25 мг Cu, 0,13 мг Co . . . . .	2,5	2,7
17,5 мг Fe <sup>III</sup> , 2,5 мг Mn <sup>II</sup> . . . . .	2,5	2,5
17,5 мг Fe <sup>III</sup> , 0,5 мг Cr <sup>VI</sup> , 0,13 мг V <sup>V</sup> . . . . .	5,0	5,0
5 мг Co *2 . . . . .	5,0	4,5

\*1 После экстрагирования хлороформом соединения никеля с диметилглиоксимом.

\*2 При извлечении хлороформом добавляли 3,5 мл 1%-ного диметилглиоксима.



статочно селективного светофильтра, никель можно отделить от железа простым методом, описанным ниже.

### Реактивы

Раствор диметилглиоксима, 1%-ный, в этаноле. Раствор устойчив.

Цитрат натрия, 10%-ный раствор в воде.

Бромная вода, насыщенная.

Хлороформ, реактивный.

Стандартный раствор никеля. 0,00100%-ный в 0,1 н. соляной кислоте. Его можно приготовить из невыветрившихся кристаллов хлорида никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Ni} = 4,05$ ) или же из чистого металлического никеля.

### Ход анализа

Извлечение никеля. К слабокислому раствору объемом 5—20 мл, содержащему не менее 5 γ никеля, добавляют 5 мл цитрата натрия<sup>5</sup>, раствор нейтрализуют аммиаком и прибавляют его еще несколько капель. Добавляют 2 мл раствора диметилглиоксима (или большее количество его, если присутствует много кобальта) и экстрагируют в небольшой делительной воронке тремя порциями по 2—3 мл хлороформа, взбалтывая каждый раз полминуты. Соединенные хлороформенные экстракты взбалтывают с 5 мл аммиака (1:50) и хлороформенный экстракт сливают в другую делительную воронку; водный слой взбалтывают с 1—2 мл хлороформа, который присоединяют затем к промытому экстракту.

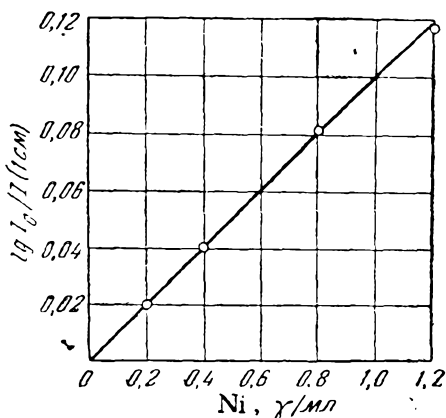


Рис. 49. Определение никеля диметилглиоксимом по прописи в тексте (зеленый светофильтр).

Хлороформенный раствор 2 раза энергично взбалтывают в течение 1 мин. с 0,5 н. соляной кислотой, которую берут по 5 мл (или меньше, если конечный раствор доводят до объема в 10 мл). Солянокислый раствор переводят в мерную колбу желательной емкости или же в пробирку для колориметрирования, если хотят воспользоваться методом стандартных серий. При пользовании

<sup>5</sup> Или же другое количество его, достаточное, чтобы предотвратить осаждение солей железа (III), алюминия и т. п.

колориметром Дюбоска концентрация никеля должна быть больше 1  $\gamma$ /мл, однако в 1 мл раствора должно присутствовать не более 6  $\gamma$  никеля, иначе может образоваться осадок.

**Колориметрическое определение.** К кислому анализируемому раствору или к его аликвотной части прибавляют 5 капель бромной воды, затем концентрированного аммиака до исчезновения окраски брома<sup>6</sup> и еще 3—4 капли аммиака. Наконец, добавляют 0,5 мл диметилглиоксима и разбавляют до определенного объема водой. При определении экстинкции применяют зеленый светофильтр с максимумом прозрачности при 520—530  $m\mu$ . Стандартные растворы для построения калибровочной кривой должны иметь приблизительно ту же начальную кислотность, что и анализируемый раствор. Интенсивность окраски медленно повышается при стоянии, так что отсчеты должны производиться в течение 15 мин. после добавления реактивов, С реактивами ставят слепой опыт.

Примеры см. в табл. 43 и на рис. 49.

### **Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ**

Дитиооксалат калия дает темнокрасное окрашивание с нейтральными или слабокислыми растворами солей никеля<sup>7</sup>. Реакция очень чувствительна и окраска подчиняется закону Бера, но, к сожалению, большинство катионов мешает, давая более или менее интенсивные окраски с реактивом. Среди не мешающих ионов можно отметить ионы щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия, марганца (в количестве менее 300  $\gamma$ /мл) и фосфат. Железо (III) и кобальт дают интенсивные окраски.

Дитиокарбонат калия образует окраску от красного до коричневого цвета в аммиачном растворе соли никеля<sup>8</sup>. Этот реактив хуже дитиооксалата калия.

Формальдоксим также применяется как реактив на никель, однако его мало рекомендовали<sup>9</sup>.

## **III. ПРИМЕНЕНИЕ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМНОГО МЕТОДА**

### **А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ**

#### **Ход анализа**

В платиновой чашке отвешивают 0,25 г мелко измельченной основной породы, содержащей 0,01—0,05% никеля или же 0,5 г или больше кислой породы, добавляют несколько миллилитров

<sup>6</sup> Иногда раствор полностью не обесцвечивают, так как диметилглиоксим может присутствовать в количествах, достаточных, чтобы дать видимую реакцию с никелем.

<sup>7</sup> Yoe, Wirsing, J. Am. Chem. Soc. 54, 1865 (1932).

<sup>8</sup> Lindt, Z. anal. Chem. 53, 165 (1914).

<sup>9</sup> Denigès, Bull. Soc. pharm. Bordeaux 70, 101 (1932).

воды, 0,5 мл 70%-ной хлорной и 2,5 мл плавиковой кислоты (для навесок, больших, чем 0,25 г, эти количества соответственно увеличивают). Смесь выпаривают досуха, к остатку приливают 0,5 мл хлорной кислоты и 2—3 мл воды и снова выпаривают досуха.

Добавив к остатку 0,5—1,0 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл воды, нагревают до переведения в раствор всех растворимых веществ и приливают 5 мл 10%-ного цитрата натрия. Холодный раствор нейтрализуют по лакмусовой бумаге концентрированным аммиаком и добавляют еще несколько капель последнего. Если при этом в растворе замечается осадок (или нерастворившийся остаток), его отфильтровывают через небольшой бумажный фильтр, промывают небольшими порциями воды и сжигают фильтр вместе с его содержимым. Остаток сплавляют приблизительно с 0,1 г карбоната натрия, к охлажденному сплаву добавляют разбавленной соляной кислоты и нагревают для достижения возможно более полного растворения. Прибавляют 2—3 мл 10%-ного цитрата натрия, слабо подщелачивают аммиаком и сохраняют раствор. К главному раствору (профильтрованному, если имелось нерастворимое вещество) добавляют 2 мл 1%-ного раствора диметилглиоксима в этаноле и 0,5 мин. тщательно взбалтывают с 2 или 3 порциями в 2—3 мл реактивного хлороформа. Таким же путем экстрагируют аммиачный раствор сплава остатка с карбонатом натрия. Все хлороформенные экстракты соединяют и энергично взбалтывают с 5 мл аммиака (1:50). Сливают хлороформ, следя за тем, чтобы им не захватывались капельки водного слоя; для удаления взвешенных капель хлороформа, оставшихся в водном слое, последний встряхивают с 1—2 мл хлороформа. Далее поступают, как описано на стр. 357.

#### Б. СТАЛЬ

До сих пор не установлено, какое наименьшее количество никеля можно точно определить в стали, экстрагируя хлороформом диметилглиоксими́н никеля из раствора пробы и далее поступая в соответствии с общим ходом анализа, приведенным выше. Следующий метод<sup>10</sup> применяли для определения относительно больших количеств никеля (больше 0,5%) в стали, однако он должен быть пригоден и для количеств никеля порядка 0,1%, а возможно и меньших, если соответственно увеличить аликвотную часть раствора, отбираемую для определения. При этом ходе анализа железо не удаляется, и диметилглиоксими́н никеля (IV) получают в цитратном растворе, содержащем

<sup>10</sup> Murray, Ashley, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 1 (1938).

аммиак. В таких растворах железо (III) практически не абсорбирует света с длиной волны, превышающей 500  $m\mu$ , и поэтому оно не мешает, если при измерении прозрачности применяют свет с соответствующей длиной волны или же пользуются подходящим светофильтром (см. рис. 48)<sup>10</sup>. Слабое поглощение света железом не имеет значения, если для построения калибровочной кривой применять растворы, содержащие столько же железа, сколько его содержится в анализируемом растворе. Это условие можно часто выполнять совершенно точно. Медь может мешать, если ее больше, чем никеля (ср. табл. 42). Данных, которые могли бы показать влияние марганца в том случае, когда количество его значительно превышает количество никеля, — не имеется.

#### Ход анализа<sup>11</sup>

0,50 г стали растворяют в 10 мл теплой азотной кислоты (1:1). Кипятят до удаления окислов азота, охлаждают и разбавляют водой до 250 мл. Перемешивают, дают осесть нерастворимому остатку, если он имеется, и переносят 5 мл раствора в мерную колбу (50 мл). Последовательно добавляют, перемешивая после каждого добавления, 5 мл 10%-ной лимонной кислоты, 2 мл насыщенной бромной воды, 2 мл аммиака (1:1) и 1 мл 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима. Разбавляют водой до метки, перемешивают и определяют прозрачность раствора не позднее, чем через 10 мин., применяя зеленый светофильтр с максимальной прозрачностью при 530  $m\mu$ . Растворы никеля для построения калибровочной кривой должны содержать железо, свободное от никеля, в такой же концентрации, как и анализируемый раствор.

#### ★ В. БРОНЗЫ<sup>11а</sup>

Для отделения меди ее осаждают гипофосфитом аммония. Хотя таким путем не удастся количественно отделить медь, но небольшое количество ее, остающееся в растворе, не мешает колориметрическому определению никеля.

#### Р е а к т и в ы

Аммиак, уд. вес 0,88.

Гипофосфит аммония, 5%-ный раствор.

Лимонная кислота, 10%-ный раствор.

Диметилглиоксим, 1%-ный спиртовый раствор.

<sup>11</sup> Приводимый ход анализа несколько отличается от описанного в статье: Murray, Ashley, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 1 (1938).

<sup>11а</sup> ★ Haim, Tarrant, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 51(1946).★

*Иод, 0,1 н. раствор. 12,69 г в 50 мл воды, содержащей 25 г иодида калия. Раствор разбавляют до 1 л.*

*Азотная кислота, 1 : 1.*

#### *Ход анализа*

0,1 г тонких стружек сплава помещают в стакан (100 мл), приливают 2 мл азотной кислоты, нагревают до полного растворения и затем осторожно выпаривают до появления зеленоватой окраски. Разбавив до 20 мл водой, прибавляют 5 мл раствора гипофосфита аммония. Нагревают до кипения и кипятят 3 мин., после чего, охладив, фильтруют через бумажный фильтр (110 мм) и промывают тепловатой водой до получения приблизительно 150 мл фильтрата. Охлаждают, сливают в мерную колбу (250 мл) и доводят до метки. 25 мл этого раствора переносят в другую мерную колбу (100 мл) и, взбалтывая после каждого добавления, добавляют сначала 10 мл лимонной кислоты, затем 2 мл иода, далее 10 мл аммиака и, наконец, 4 мл диметилглиоксима. После этого разбавляют до 100 мл водой. Хорошо взболтав, дают смеси постоять не меньше 10 и не больше 30 мин. и измеряют прозрачность фотометром Пульфриха (фильтр S53). Для сравнения берут воду. Применяя соответствующий светофильтр, можно пользоваться любым другим фотометром. ★

#### *Г. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ*

Анализируемое вещество предпочтительно брать в таком количестве, чтобы в нем содержалось не менее 5 γ никеля. Органическое вещество разрушают обработкой кислотами (стр. 229) или сухим озолением. Последний метод дает хорошие результаты лишь при полной растворимости золы в соляной кислоте (ср. стр. 28), поэтому, видимо, следует предпочитать разрушение органического вещества кислотами. Если медь присутствует в относительно больших количествах ( $\text{Cu} : \text{Ni} > 100$ ), ее следует удалить, для чего кислотность раствора доводят до 0,1—0,2 н. и полученный раствор экстрагируют лишь небольшим избытком 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе (стр. 306); капельки остающегося дитизона полностью удаляют, встряхивая водный раствор с небольшими порциями четыреххлористого углерода или хлороформа. Медь можно также удалить, осаждая ее сероводородом. Избыток сероводорода полностью удаляют из фильтрата кипячением.

Кислый раствор затем обрабатывают цитратом натрия и избытком аммиака, добавляют диметилглиоксим и образовавшееся соединение никеля с последним экстрагируют хлороформом, как описано на стр. 357; наконец, никель определяют в соответствии с общим ходом анализа, данным на стр. 358.

## НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Для этих элементов нет чувствительных характерных цветных реакций и определение их незначительных количеств еще более трудно из-за недостатка хороших методов выделения их следов. Танниновый метод<sup>1</sup>, разработанный для отделения этих элементов друг от друга и от других элементов, предназначается обычно лишь для образцов, в которых содержание ниобия и тантала составляет значительную часть.

### 1. НИОБИЙ

Колориметрически определить ниобий легче, чем тантал. Наиболее характерная цветная реакция ниобия — образование желтой окраски при действии перекиси водорода в сильно серно-кислом растворе<sup>2</sup>. К сожалению, эта реакция не очень чувствительна. Окраска, образуемая титаном в этих условиях, сильно ослабляется при добавлении концентрированной фосфорной кислоты (достаточно довести концентрацию последней до 40—50% по объему), а окраска, образованная ниобием, сохраняется. Тантал не дает окраски даже в отсутствие фосфорной кислоты. Наименьшее количество ниобия, которое можно открыть визуально, равно приблизительно 0,02 мг, если 0,5 мл анализируемого раствора (после сплавления с едким кали) обрабатывают 0,25 мл 3%-ной перекиси водорода и затем 5 мл концентрированной серной кислоты (наблюдение в колориметрической пробирке, размером 18×150 мм). Очень бледная желтая окраска остается после добавления 5 мл фосфорной кислоты. В тех же условиях (в присутствии фосфорной кислоты) 0,5 мг титана образует очень бледную желтую окраску, эквивалентную окраске 0,02—0,04 мг ниобия. Однако можно вести определение и при больших количествах титана, если влияние последнего компенсировать, добавляя такое же количество титана к стан-

<sup>1</sup> Schoeller, The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium, London 1937. Об определении небольших количеств (десятых долей процента) тантала в пятиокиси ниобия см. стр. 131 цитируемой книги и для обратного случая — стр. 132. Применение таннинового метода к определению небольших количеств ниобия и тантала в вольфрамите см.: Черников, Карсаевская, Z. anal. Chem. 98, 97 (1934).

<sup>2</sup> Thanheiser, Mitt. Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 22, 255 (1940); Klinger, Koch, Arch. Eisenhüttenw. 13, 127 (1939).

дартному раствору. Количество титана в образце можно определить посредством перекиси водорода в разбавленной серной кислоте, в которой ниобий не дает окраски с перекисью.

Ниобий, в отличие от тантала, можно восстановить в кислом растворе до трехвалентного состояния различными металлами, например, цинком и оловом. При этом получается бурая окраска, которую используют для колориметрического определения.

Так, например, анализируемый образец, растворенный в концентрированной соляной кислоте, обрабатывают цинком и сравнивают затем с серией подобных стандартов<sup>3</sup>. Среди других реактивов для ниобия следует упомянуть пирогаллол<sup>4</sup> и хинализарин. В концентрированной серной кислоте хинализарин с небольшими количествами ниобия, а также тантала, дает красное окрашивание; сам хинализарин в серной кислоте окрашен в фиолетовый цвет. Эта реакция несколько более чувствительна, чем реакция с перекисью водорода. При добавлении 0,25 мл 0,01%-ного раствора хинализарина в ацетоне к 5 мл серной кислоты (больше 90%), содержащим 0,01 мг ниобия, образуется красновато-фиолетовая окраска, слабо отличающаяся от окраски слепого опыта. Влияние других металлов не изучено. Небольшие количества борной и германиевой кислот в тех же условиях дают синюю окраску.

### ★ Роданидный метод

Приводим недавно опубликованный Алимариным и Подвальной колориметрический метод определения ниобия<sup>4а</sup>, основанный на известной реакции этого элемента с роданидом и на экстрагировании этиловым эфиром получающегося желтого комплексного соединения ниобия (V)  $\text{H}[\text{NbO}(\text{CNS})_4]$ . Особенно ценно то, что авторы дали весьма убедительное объяснение механизма реакции, до сих пор остававшегося неизвестным.

<sup>3</sup> Meimberg, Z. angew. Chem. **26**, 83 (1913). Этот метод был применен к определению ниобия в танталите, который растворяли в плавиковой и соляной кислотах, и главную массу тантала отделяли в виде фторотантата калия. О восстановлении ниобия цинком в фосфорнокислом растворе см.: Giles, Chem. News **95**, 37 (1907).

<sup>4</sup> Кривошлыков, Труды ЛКХТИ № 7, 103, 1939. Реф. Ж. 2, № 5, 59 (1939). Окислы сплавляют с бисульфатом натрия, раствор сплава обрабатывают оксалатом аммония и равным объемом 5%-ного раствора пирогаллола, насыщенного сульфитом натрия. В присутствии ниобия образуется желтая окраска (реакция не чувствительна). Титан дает подобную же окраску. В щелочном растворе тантал не мешает. ★ См. также Кривошлыков, Платонов, ЖПХ **10**, 184 (1937); Платонов, Кривошлыков, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии **2**, 359 (1943). ★

<sup>4а</sup> ★ Алимарин, Подвальная, ЖАХ **1**, 30 (1946). ★

## Р е а к т и в ы.

*Пиросульфат калия.*

*Винная кислота, 15%-ный раствор.*

*Роданид калия, 20%-ный раствор.*

*Хлорид олова (II), 15%-ный раствор в 4 ч. соляной кислоте.*

*Соляная кислота, уд. веса 1,12.*

*Этиловый эфир, не содержащий перекиси этила и этанола.*

*Стандартный раствор ниобия.* Навеску 0,025 г  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  сплавляют в фарфоровом тигле с 1 г пиросульфата калия, сплав растворяют в 10 мл раствора винной кислоты и в мерной колбе разбавляют водой до 250 мл. В 1 мл раствора содержится 0,1 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

## Ход анализа

В зависимости от ожидаемого содержания ниобия в полученном и прокаленном осадке земельных кислот, 5—50 мг последнего помещают в маленький фарфоровый тигель, прибавляют 0,5—2 г пиросульфата калия и сплавляют при 600—700°. Если сплавление происходит неполностью и образец содержит много тантала, то к охлажденному сплаву добавляют несколько капель концентрированной серной кислоты и снова сплавляют до получения совершенно прозрачной жидкой массы.

Охлажденный сплав растворяют при слабом нагревании в 10—20 мл 15%-ной винной кислоты, раствор переносят в мерную колбу (25—100 мл) и разбавляют водой до метки. Пипеткой отбирают аликвотную часть с таким расчетом, чтобы в ней содержалось от 0,008 до 0,2 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , и помещают ее в цилиндр для колориметрирования с шлифованной пробкой. Затем прибавляют 5 мл 20%-ного роданида калия, 3 мл 15%-ного хлорида олова и 5 мл соляной кислоты уд. веса 1,12. После каждого добавления реактива жидкость перемешивают.

В конечном объеме концентрация роданида калия должна быть в пределах 7—15%, а содержание соляной кислоты уд. веса 1,12 от 30 до 50% общего объема. Если исследуемого раствора берут больше 2 мл, то соответственно увеличивают количество роданида калия и соляной кислоты.

К полученному раствору прибавляют 10 мл эфира и тщательно взбалтывают. В присутствии ниобия эфирный слой немедленно окрашивается в желтый цвет.

Авторы рекомендуют для колориметрического определения ниобия пользоваться сравнениями со шкалой эталонных растворов в цилиндрах для колориметрирования. Эталонные растворы готовят следующим образом: в 5—6 цилиндров для колориметрирования отмеривают различные количества стандартного винно-



кислого раствора ниобия с интервалом в 0,02 мг  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и затем прибавляют те же реактивы и в том же количестве, какие прибавлялись к исследуемому раствору ★.

## II. ТАНТАЛ

Пирогаллол в *кислом* растворе дает с танталом желтую окраску<sup>5</sup>. Ниобий не оказывает влияния, но титан реагирует подобно танталу.

Описано много качественных реакций на тантал, основанных на применении родамина С, яркозеленого<sup>5а</sup> и метиленового синего; указан также генциан-виолет<sup>6</sup>. Многие металлы мешают.

---

<sup>5</sup> Кривошлыков, 1. с. Чувствительность реакции указывается равной 0,05—0,07 мг  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в 1 мл.

<sup>5</sup> ★ Прежние названия: родамин В, бриллиантовая зелень. ★

<sup>6</sup> Шапиро, ЖПХ 11, 1028 (1938).

## ГЛАВА XXX

### ОЛОВО

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Осаждение сероводородом в кислом растворе — важный метод отделения и концентрации следов олова в присутствии железа и других металлов, не осаждаемых при этих условиях. Если раствор содержит вольфрам, ванадий и титан, осаждение производят в присутствии винной кислоты. От меди и других металлов подгруппы меди олово отделяют, осаждая эти элементы в виде сульфидов в щелочной среде, но при этом часто теряют олово вследствие соосаждения последнего. Олово можно осадить и отделить от меди сероводородом в кислом растворе, если добавить достаточно тиомочевины, чтобы связать медь в комплекс<sup>1</sup>.

Следы олова можно отделить аммиаком, если это допускает состав пробы; в качестве коллектора добавляют немного железа (III). Иногда может иметь значение осаждение олова купфером. В качестве коллектора здесь также можно пользоваться железом (III).

Для отделения малых количеств олова важное значение имеет метод отгонки. Хлорид олова (IV) кипит при 114°, бромид при 202°.

Для отгонки хлорида олова пропускают ток сухого хлористого водорода через горячий (приблизительно при 200°) раствор олова (IV) в концентрированной серной кислоте<sup>2</sup>. Отгонка бромида олова (IV) описана на стр. 368; ее можно производить из сернокислого или же из хлорнокислого раствора<sup>3</sup>.

В золе веществ органического происхождения олово отделяют от железа посредством сплавления с цианидом и карбонатом натрия с последующим подкислением для образования берлинской лазури<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Strafford, *Mikrochim. Acta* 2, 309 (1937).

<sup>2</sup> Иногда растворяют сульфиды олова и других металлов в серной кислоте и отгоняют хлорид олова (IV) при 130—140°. Leutwein, *Z. anal. Chem.* 120, 233 (1940); Klinger, Stengel, Wirtz, *Metall u. Erz.* 38, 124 (1941).

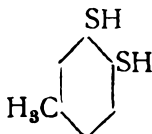
<sup>3</sup> См. таблицу на стр. 46. Об отделении олова от мышьяка и сурьмы методом отгонки см.: Н. Бильц, В. Бильц, *Количественный анализ*, стр. 329, М. 1933.

<sup>4</sup> Stone, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 13, 791 (1941); Glassman, Barsutzky, *Z. Untersuch. Lebensmitt.* 56, 208 (1928).

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ДИТИОЛОВЫЙ МЕТОД

4-Метил-1,2-димеркаптобензол (называемый в дальнейшем дитиолом)



образует в кислом растворе при нагревании с солями олова (II) фуксиновокрасный осадок<sup>5</sup>. Олово (IV) также реагирует, но более медленно. Для восстановления четырехвалентного олова в двухвалентное можно пользоваться тиогликолевой (меркаптоуксусной) кислотой. Многие тяжелые металлы реагируют с этим реактивом, образуя более или менее сильноокрашенные осадки. Висмут дает кирпично-красный меркаптит; медь, никель и кобальт образуют черные осадки, а серебро, ртуть, кадмий, мышьяк и др. дают белые осадки.

Сравнение испытуемой и стандартной суспензий производят в отраженном свете<sup>5</sup>. При содержании олова в растворе менее 30  $\gamma$ /мл можно не добавлять защитный коллоид (агар). Следующие вещества (в 2%-ном растворе) не мешают реакции: щелочные и щелочноземельные металлы, магний, цинк, алюминий, соли кислот — галоидоводородных, синильной, роданистоводородной, борной, щавелевой и винной. Фториды замедляют образование окраски, а фосфаты понижают интенсивность последней. Железо в количестве до 0,5% и марганец до 1% не мешают. Свинец не дает окраски, если концентрация соляной кислоты составляет 7%. Нитриты дают красную окраску.

Реактивный раствор неустойчив и легко окисляется. Добавление тиогликолевой кислоты повышает его устойчивость, однако, в общем, реактивный раствор нельзя сохранять более 2 недель.

#### Специальные растворы:

*Дитиол.* 0,2 г дитиола и 0,5 мл тиогликолевой кислоты растворяют в 100 мл 1%-ного едкого натра. Раствор пригоден до появления в нем белой мути.

*Стандартный раствор олова.* а) 0,100 г металлического олова растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 0,5 мл тиогликолевой кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

<sup>5</sup> Clarke, Analyst 61, 242 (1930); 62, 661 (1937). В качестве реактива можно пользоваться также 4-хлор-1,2-димеркаптобензолом.

б) 10 мл раствора (а) и 2 капли тиогликолевой кислоты разбавляют водой до 100 мл. 1 мл такого раствора содержит 100 γ Sn. Этот раствор сохраняется не более 1 дня.

#### Ход анализа

5 мл слабокислого анализируемого раствора, содержащего не более 50 γ олова, вливают в пробирку для колориметрирования (стр. 58) и добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 мл дитиолового реактива. Одновременно готовят подобным же образом серию стандартных растворов. Погружают пробирки в кипящую водяную баню на 30 сек. и затем оставляют стоять в течение 1 мин. Пробирки сравнивают при наблюдении сбоку в отраженном свете.

#### Применение дитиолового метода к определению олова в пищевых продуктах

Для определения олова в пищевых продуктах при помощи дитиола применяют два метода. В одном из них олово выделяют осаждением в виде сульфида<sup>6</sup>, во втором — отгонкой в виде бромида<sup>7</sup>. Ниже приведены указания по второму методу.

#### Ход анализа

Навеску образца от 5 до 20 г озоляют в кварцевой чашке<sup>8</sup>. Полное озоление не нужно и даже нежелательно, так как иначе образуется много двуокиси олова. Обугленную массу переносят в дистилляционный прибор, сделанный целиком из стекла и состоящий из колбы, снабженной капельной воронкой, горизонтально поставленным холодильником и вводной трубкой; холодильник соединяют с тремя маленькими промывными склянками для собирания дистиллата. Чашку, в которой производили озоление, споласкивают концентрированной серной кислотой и доводят объем жидкости в дистилляционной колбе до 30 мл. Колбу помещают в масляную баню, нагревают до 220° и прибавляют из капельной воронки бромистоводородную кислоту (уд. веса 1,46—1,49) со скоростью 1—2 капель в секунду, одновременно пропуская через вводную трубку непрерывный ток сухой двуокиси углерода. Через 30—45 мин.

<sup>6</sup> De Gasomi, Analyst 65, 216 (1940).

<sup>7</sup> Low, Analyst 67, 283 (1942). Сходный метод определения олова в биологическом материале см.: Schwaibold, Borchers, Nagel, Biochem. Z. 306, 113 (1940).

<sup>8</sup> Образец можно разложить мокрым путем, и этот способ в некоторых отношениях следует предпочесть, поскольку в данном случае устраняется возможность потери олова из-за улетучивания последнего при сжигании образца. Для разложения 10 г исследуемого образца применяли 30 мл серной кислоты и 10 г сульфата калия. De Gasomi (l. c.).

прекращают отгонку, споласкивают холодильник и разбавляют дистиллат до 50—100 мл, в зависимости от предполагаемого количества олова.

Отбирают аликвотную часть полученного раствора, содержащую около 20 γ олова, и приливают достаточное количество раствора фенола [25%-ный раствор (вес/объем) в ледяной уксусной кислоте] для связывания свободного брома. Определяют кислотность раствора, титруя его 1 н. едким натром с метилоранжевым в качестве индикатора. Отбирают другую аликвотную часть, добавляют раствор фенола и рассчитанное количество 30%-ного едкого натра так, чтобы в растворе осталось 0,5 мл несвязанной бромистоводородной кислоты. Затем добавляют 4 капли тиогликолевой кислоты (свежеприготовленный 0,04%-ный водный раствор), 3—4 капли 1%-ного агар-агара и 1 мл дитиолового реактива (0,1%-ный раствор в 1%-ном едком натре). Разбавляют до 10 мл, нагревают 1 мин. в кипящей водяной бане и сравнивают с серией стандартов, приготовленных аналогичным способом из свежего раствора олова (стр. 368).

Примечания. 1. Олово не отгоняется при 200°. Для отгонки необходимо не менее 30 мин.

2. Чтобы мышьяк изменил оттенок окраски, его должно быть, по крайней мере, в два раза больше чем олова. Бор не мешает.

3. О точности метода можно судить по следующим данным, полученным при анализе 10—20 г различных пищевых продуктов<sup>7</sup>

Присутствовало Sn, мг . . . . .	0,40	0,10	0,66	0,00
Добавлено Sn, мг . . . . .	0,50	0,50	0,50	0,50
Найдено Sn, мг . . . . .	0,90	0,60	1,14	0,50

#### Б. ФОСФОМОЛИБДАТНЫЙ МЕТОД<sup>9</sup>

Олово (II), как и другие сильные восстановители, восстанавливает фосфорномолибденовую кислоту до молибденовой сини, которую можно экстрагировать амиловым спиртом. Окраска образующегося соединения в амиловом спирте очень устойчива при доступе воздуха. Чтобы получить максимум интенсивности окраски, необходим относительно большой избыток фосфорномолибденовой кислоты. Окрашенные растворы подчиняются закону Бера. Олово можно восстановить до двухвалентного состояния алюминием в кислом растворе в атмосфере двуокиси углерода. Из обычных металлов только титан и медь дают в условиях указанного определения такую же реакцию, как олово. Платина, серебро, ртуть, свинец, мышьяк, сурьма, висмут, цинк, кадмий, никель, кобальт, железо и хром не мешают.

<sup>9</sup> Strafford, Mikrochim. Acta 2, 306 (1937).

## Специальные растворы

**Фосфомолибдатный реактив.** а) 2,5 г молибденовой кислоты растворяют в 50 мл 1 н. едкого натра и разбавляют до 100 мл 2 н. серной кислотой.

б) 0,44 г  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл воды. Перед употреблением готовят реактив, смешивая 10 мл раствора (а) и 4 мл раствора (б) и разбавляя полученную смесь водой до 200 мл.

**Стандартный раствор олова.** 0,010%-ный раствор олова в разбавленной (1 : 20) соляной кислоте. Этот раствор необходимо готовить перед употреблением, разбавляя более концентрированный (например, 0,1%-ный) стандартный раствор олова (II).

## Ход анализа

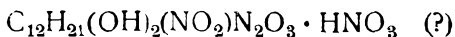
При образцах органического происхождения 5 г пробы (для количеств олова меньше 50 γ/г) разрушают смесью серной и азотной кислот, в соответствии с прописью, данной на стр. 229. Прозрачный раствор разбавляют водой приблизительно до 100 мл, добавляют 5 г тиомочевины, а также 2 г винной кислоты, если присутствуют заметные количества титана. Затем добавляют аммиак только до слабокислой реакции раствора (рН 2—3, красная бумага конго). Охлаждают и насыщают раствор сероводородом. Нагревают 0,5 часа на водяной бане и дают постоять еще 0,5 часа. Фильтруют через бумажный фильтр и три раза промывают 10 мл сероводородной воды. Фильтр с осадком помещают в колбу Кельдыаля (100 мл), сосуд, в котором вели осаждение сероводородом, промывают 20 мл горячей разбавленной (1 : 1) азотной кислоты и вливают последнюю в колбу. Добавив 1 мл концентрированной серной кислоты, смесь нагревают и, когда окисление закончится, приливают немного 30%-ной перекиси водорода. Затем к холодной смеси добавляют 10 мл воды и выпаривают до появления паров серной кислоты. Остаток от выпаривания переносят с помощью 25 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты в широкую пробирку (35 × 180 мм), снабженную резиновой пробкой, через которую проведена трубка воронки (50 мл) с краном и еще две трубки с кранами для ввода и вывода углекислоты; вводная трубка должна почти достигать поверхности раствора в пробирке, другая — оканчиваться у нижнего края пробки. В пробирку опускают 0,1 г алюминиевой фольги, закрывают пробирку пробкой и, слабо нагревая, пропускают через нее быстрый ток двуокиси углерода. Когда реакция закончится, доводят раствор до кипения, закрывают кран выводной трубки и охлаждают в ванне со льдом. Затем открывают кран выводной трубки и вливают через воронку в пробирку 15 мл

фосфоромолибдатного реактива. Снова закрывают кран выводной трубки и перемешивают содержимое пробирки легким встряхиванием. Через 5 мин. вводят в пробирку через воронку 9 мл амилового спирта и хорошо взбалтывают для извлечения образовавшейся молибденовой сини. Во время всех этих операций в пробирке поддерживают атмосферу двуокиси углерода.

Разбирают прибор и выливают содержимое пробирки в маленькую делительную воронку. Спускают нижний водный слой, переливают амилово-спиртовой раствор в мерную колбу (10 мл), добавляют 1 мл этанола для уничтожения муты и доводят объем спиртовой жидкости до 10 мл. Определяют прозрачность раствора при красном светофилтре. Строят калибровочную кривую, проводя известные количества олова (0,02—0,25 мг) через все описанные операции.

### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Какотелин, нитропроизводное бруцина



окрашивает в фиолетовый цвет кислые растворы олова (II) и других восстановителей, как сурьма (III), титан (III), уран (III) рений (III), ниобий (III), молибден и вольфрам в низших степенях валентности, сульфиты и тиосульфаты. Окраска быстро исчезает и реакция непригодна для количественных целей<sup>9</sup>.

Сульфоксид  $\alpha$ -динитродифениламина<sup>10</sup> был использован для колориметрического определения олова, но он мало рекомендуется. Был описан полуколичественный метод определения олова (IV) посредством антрахинон-1-азо-4-диметиланилина<sup>11</sup>. Хинализарин в слабокислых растворах дает с оловом (IV) розовый лак. Реакция не очень чувствительна. При  $\text{pH} = 4,75$  (ацетатный буфер) в 10 мл раствора можно открыть приблизительно 2  $\gamma$  олова (пробирка  $18 \times 150$  мм). При более низком  $\text{pH}$  чувствительность реакции уменьшается. Окраска развивается медленно и для достижения полной интенсивности ее раствор должен постоять не менее часа. Многие металлы реагируют с хинализарином в слабокислой среде, но если олово отделять отгонкой, реакция может иметь некоторое значение.

<sup>10</sup> Buchanan, Schryver, Analyst **34**, 121 (1909).

<sup>11</sup> Кузнецов, Бендер, ЖПХ **13**, 1724 (1940); Кузнецов, *ibid.* **13**, 769 (1940).

## ГЛАВА XXXI

### ОСМИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Лучший метод для отделения осмия как от других платиновых металлов, так и от всех остальных, основан на летучести четырехокси осмия. Методы выделения перегонкой таких количеств осмия, как десятые<sup>1</sup> или же сотые и тысячные доли грамма<sup>2</sup>, не особенно пригодны при выделении микрограммов осмия и должны быть видоизменены. Количества осмия порядка микрограммов в виде четырехокси или же в виде осмиата можно удовлетворительно выделить простой отгонкой  $\frac{1}{5}$  объема исходного раствора в 5 н. азотной кислоте. Для перегонки применяют прибор, сделанный целиком из стекла, с охлаждаемым водой холодильником. Дистиллат собирают в соляной кислоте (1 : 1), насыщенной двуокисью серы. Достаточно иметь 5 или 10 мл этого раствора, чтобы собрать дистиллат из 50 мл первоначального раствора. Найдено, что выпаривание раствора в соляной кислоте, содержащей двуокись серы, ведет к потере осмия, и поэтому последний следует определять непосредственно в дистиллате, не подвергая его концентрированию. Присутствие двуокиси серы не вызывает помех при последующем фотометрическом определении осмия посредством тиомочевины. Последний реактив образует желтую окраску с сернистой кислотой, но на прозрачность раствора осмия это едва ли влияет, если только пользоваться подходящим зеленым светофильтром. Восстановители, находящиеся в растворе, из которого должен выделяться перегонкой осмий, разрушают, окисляя их в сернокислом растворе небольшим избытком перманганата калия. Остающийся после этого перманганат, а также высшие окислы марганца, если они образуются при этом, разрушают солью Мора, добавляя ее в количестве около 50 мг. Если этого не сделать, то вместе с осмием может перегнаться и рутений. Применяя описанный метод для количеств от 7 до 40 γ. в дистиллате из 50 мл раствора можно найти 90% и больше взятого для анализа осмия.

Если осмий присутствует в виде хлороосмиатов, он также перегоняется, но медленно, и поэтому присутствия хлоридов следует избегать. При наличии хлороосмиатов перегонку лучше

<sup>1</sup> Gilchrist, J. Research 6, 421 (1931). Gilchrist, Wichers, J. Am. Chem. Soc. 57, 2565 (1935).

<sup>2</sup> Russell, Beamish, Seath, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 475 (1937).



производить из концентрированной серной кислоты, а при отсутствии рутения — из концентрированной серной кислоты, содержащей немного азотной. Это сокращает продолжительность перегонки. Осмий не легко перегоняется из одной только концентрированной серной кислоты, если он присутствует в виде бромосмиатов. Рутений не перегоняется из азотной кислоты, пока ее концентрация менее 40% (объемных). Другие платиновые металлы не переходят в дистиллат и не мешают перегонке четырехокси осмия.

Осмий (IV) можно выделить гидролитическим осаждением гидрата окиси. Для этого к кипящему раствору добавляют 10%-ный бикарбонат натрия до появления осадка, который затем внезапно коагулирует<sup>3</sup>. Добавляют несколько капель бромфенолсинего (индикатор) и продолжают добавление бикарбоната, пока индикатор не станет синеватым ( $\text{pH} = 4$ )<sup>4</sup>. Раствор кипятят 5 мин., осадок отфильтровывают через фильтр из неорганического материала (\* пористый стеклянный или фарфоровый тигель \*) и промывают 1%-ным хлоридом аммония.

Малые количества осмия (несколько миллиграммов) можно собрать в корольке свинца при пробирном анализе<sup>5</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ТИОМОЧЕВИННЫЙ МЕТОД

Тиомочевина реагирует с осмием, взятым в виде четырехокси или хлороосмиата, образуя растворимый комплекс красного цвета. Чугаев<sup>6</sup> выделил окрашенное в красный цвет соединение  $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6\text{Cl}_3\text{OH}]$  как один из продуктов реакции, образующихся при нагревании хлороосмиата с тиомочевинной в слабокислом растворе. Эта реакция применима для открытия осмия<sup>7</sup>, и ее также можно применить для количественного определения этого элемента, хотя в литературе нет для этого определенных данных. Анализируемый раствор должен быть сильнокислым и не должен содержать окислителей. Если осмий присутствует в виде четырехокси в растворе 4 н. соляной кислоты, то по добавлении тиомочевины окраска появляется очень быстро даже при комнатной температуре и достигает полного развития приблизительно через 5 мин. Но если осмий находится в виде хлоро-

<sup>3</sup> Можно добавить немного соли железа (III), чтобы образовался гидрат окиси железа, который, вероятно, может служить коллектором для очень малых количеств гидрата двуокиси осмия.

<sup>4</sup> Осаждение осмия протекает полностью при  $\text{pH}$  1,5—6,3 (Gilchrist).

<sup>5</sup> Russel, Beamish, Seath, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 475 (1937).

<sup>6</sup> Чугаев, Z. anorg. Chem. 148, 65 (1925).

<sup>7</sup> Чугаев, С. г. 167, 235 (1918); Gilchrist, J. Research 6, 421 (1931).

осмиата, красная окраска появляется медленно даже при кипячении. Добавление небольшого количества хлорида олова (II) вызывает в этом случае быстрое развитие окраски при кипячении.

Рутений дает с тиомочевинной синюю окраску (стр. 420).

#### Ход анализа

К 10 мл анализируемого раствора, 4 н. по соляной кислоте и содержащего не менее 10 γ осмия, добавляют 0,50 мл 10%-ного водного раствора тиомочевины; если осмий находится в виде хлоро- или бромосмиата, то добавляют также 0,10 мл 10%-ного раствора хлорида олова (II) в соляной кислоте (1 : 5). Нагревают в пробирке в кипящей водяной бане 5 мин., если осмий

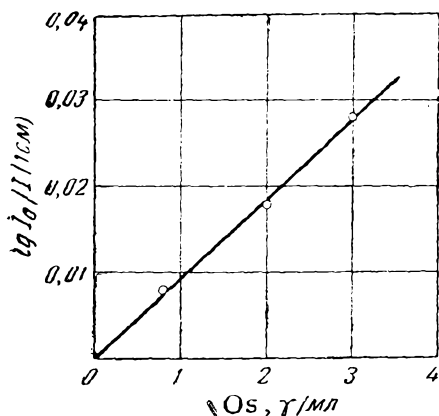


Рис. 50. Определение осмия (в виде  $\text{OsCl}_6^{2-}$ ) посредством тиомочевины (синий светофильтр Иена BG 12).

присутствует в виде четырехокси, или 10 мин., если он присутствует в четырехвалентном состоянии. Охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 25 мл (или до меньшего объема) водой. Определяют прозрачность, применяя синий или зеленый светофильтр (рис. 50).

#### Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Известны различные органические соединения, которые дают более или менее чувствительные цветные реакции с осмием и могут найти некоторое применение для количественных целей.

Так, следующие реактивы реагируют с четырехокисью осмия: роданид калия (растворимое соединение синего цвета, экстрагируемое эфиром или амиловым алкоголем)<sup>8</sup>, хлорид эфедрина (оранжевая окраска в растворе едкого натра, экстрагируется четыреххлористым углеродом)<sup>9</sup>, тиокарбанид (красная окраска, извлекается эфиром)<sup>10</sup>, толуидин, бензидин<sup>11</sup> и тетраметил-л-фенилендиамин<sup>12</sup> (см. также стр. 422).

<sup>8</sup> Hirsch, Chem. Ztg. 46, 390 (1922).

<sup>9</sup> Thompson, Beamish, Scott, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 421 (1937).

<sup>10</sup> Wöhler, Metz, Z. anorg. Chem. 178, 368 (1924).

<sup>11</sup> Тананаев, Романюк, Z. anal. Chem. 108, 30 (1937); там же см. о цветной реакции с ферроцианидом.

<sup>12</sup> Кульберг, ЖОХ 8, 1139 (1938).

Осмий и рутений в восьми- и четырехвалентном состоянии в сильной степени катализируют реакцию между мышьяком (III) и солями церия (IV) в кислых растворах; сама по себе эта реакция протекает крайне медленно<sup>13</sup>, но она катализируется иодом, и в литературе описан фотометрический метод определения иода, основанный на измерении скорости восстановления церия (IV) избытком арсенита<sup>14</sup>. Можно надеяться, что такой же метод применим и для определения осмия<sup>15</sup>. Каталитический эффект осмия даже более сильный, чем иода; он заметен уже при нескольких тысячных долях микрограмма осмия в 5 мл раствора. Хлориды уменьшают каталитическую способность осмия, и поэтому количество их в растворе надо контролировать.

---

<sup>13</sup> Gleu, Z.-anal. Chem. 95, 385 (1933).

<sup>14</sup> Chaney, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 179 (1940).

<sup>15</sup> Следы осмия можно определить по их каталитическому действию на упомянутую реакцию, измеряя время полного протекания реакции (Ivan, неопубликованные исследования, Миннесотский университет, 1940); (ср. Sandell, Kolthoff, Mikrochim. Acta 1, 10 (1937)). В последней работе была использована способность четырехокси осмия экстрагироваться из водных растворов четыреххлористым углеродом.

## ПАЛЛАДИЙ

## I. ОТДЕЛЕНИЕ

О выделении палладия вместе с другими благородными металлами посредством капеляции — см. соответствующую литературу<sup>1</sup>. Малая растворимость соединения палладия с диметилглиоксимом и с другими оксимами в разбавленных (0,25 н.) минеральных кислотах дает возможность отделять очень малые количества его от большинства других металлов, кроме золота<sup>2</sup> (платина часто загрязняет осадок диметилглиоксими́на палладия).

Такое осаждение не удается при малых концентрациях палладия, часто встречающихся в анализе. Для отделения следов палладия можно использовать способность некоторых оксиминов палладия экстрагироваться органическими растворителями. Так, например, соединение палладия с  $\alpha$ -фурилдиоксимом можно экстрагировать хлороформом.

Малые количества палладия можно соосадить с элементарным теллуром, получаемым при восстановлении теллури́та хлоридом олова (II), или другими сильными восстановителями. Палладий при этом, вероятно, выпадает в виде теллурида. Золото, платина, а возможно и другие платиновые металлы также выпадают в осадок. Это очень ценный метод, так как железо, медь, мышьяк и т. п. не мешают. Из осадка теллур можно удалить прокаливанием. Ход анализа по этому методу подробно описан на стр. 381.

Золото можно удовлетворительно отделить от палладия перед колориметрическим определением последнего, экстрагируя хлорид золота (III) из солянокислого раствора эфиром или этилацетатом<sup>3</sup>. Полагают, что последний растворитель экстрагирует золото более эффективно. Экстрагируемый раствор должен иметь возможно меньший объем (приблизительно 10 мл) и должен быть примерно 6 н. по соляной кислоте. Его встряхивают с равным объемом эфира или этилацетата, водный слой выпускают, а слой органического растворителя промывают несколькими миллилитрами 6 н. соляной кислоты. Промывные жидкости присоединяют

<sup>1</sup> Seath, Beamish, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 169 (1940).

<sup>2</sup> См., например: Beamish, Scott, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 460 (1937).

<sup>3</sup> Yoe, Overholser, J. Am. Chem. Soc. 61, 2058 (1939).

к первоначальному раствору и извлечение повторяют еще раз при количестве золота в 5—10 мг или два раза, если золото содержится в большем количестве.

Этим способом концентрацию золота понижают настолько, что оно не мешает колориметрическому определению, описанному на стр. 379. Например, можно было определить 5—10 γ палладия в присутствии 10—15 мг золота со средней погрешностью около 10%<sup>3</sup>.

Для отделения палладия от платины можно применить метод, при котором палладий осаждают гидролитически в виде гидрата двуокиси<sup>4</sup>. Родий и иридий выпадают в осадок вместе с палладием. В качестве коллектора при осаждении последнего применяют гидроокись железа (III)<sup>3</sup>. Отделение производят следующим образом. К анализируемому раствору прибавляют 0,2—0,3 мг железа (III) и 100 мг хлорида натрия и выпаривают раствор досуха. Если в растворе есть азотная кислота, добавляют соляной кислоты и выпаривают досуха, повторяя это несколько раз.

Остаток обрабатывают 2—3 каплями соляной кислоты и растворяют в 25 мл воды. Раствор нагревают до кипения и добавляют 2 мл 10%-ного бромата натрия и затем 10%-ный бикарбонат натрия, пока индикатор (крезолкрасный) не начнет розоветь (индикатором испытывают каплю раствора, взятую стеклянной палочкой). Добавляют еще 2 мл бромата натрия и кипятят еще 15 мин. Осадок собирают в фарфоровом или стеклянном пористом тигле и промывают несколько раз небольшими порциями горячего 1%-ного хлорида натрия, имеющего рН 6—7. Промытый осадок растворяют в нескольких миллилитрах соляной кислоты и для дальнейшего колориметрического определения палладия по методу, приведенному на стр. 379, раствор выпаривают почти досуха, чтобы удалить кислоту. Этот ход анализа позволяет количественно отделить даже 2 γ палладия от 20 мг платины.

Серебро нельзя удовлетворительно отделить от палладия путем осаждения его в виде хлорида серебра, так как с последним соосаждается много палладия. Отделить серебро можно, только предварительно превратив палладий в тетраамминовую соль. Это можно сделать, если к горячему раствору нитратов добавлять аммиак до тех пор, пока не растворится вначале образующийся осадок и раствор не станет бесцветным<sup>5</sup>.

Затем раствор подкисляют уксусной кислотой и обрабатывают при нагревании небольшим избытком разбавленной соляной кислоты.

<sup>4</sup> Gilchrist, Wickers, J. Am. Chem. Soc. 57, 2565 (1935).

<sup>5</sup> Schoeller, Powell, Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements, стр. 261, London 1940.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. НИТРОЗОФЕНИЛАМИНОВЫЙ МЕТОД

Соединения, содержащие *n*-нитрозофениламиную группу атомов  $n\text{-NOC}_6\text{H}_4\text{N}$  <, образуют интенсивно окрашенные комплексы с солями палладия (II) <sup>6</sup>. Так, *n*-нитрозодиметиланилин дает с хлоридом палладия в слабокислых растворах яркокрасное соединение  $\text{Pd}[\text{NOC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$ . Для колориметрического определения палладия можно применять как *n*-нитрозодиметиланилин, так и *n*-нитрозодифениламин <sup>6,7</sup>. Для определения палладия в чистых растворах более пригоден *n*-нитрозодиметиланилин, так как получаемая с ним окраска развивается быстрее и она более устойчива, чем при *n*-нитрозодифениламине; кроме

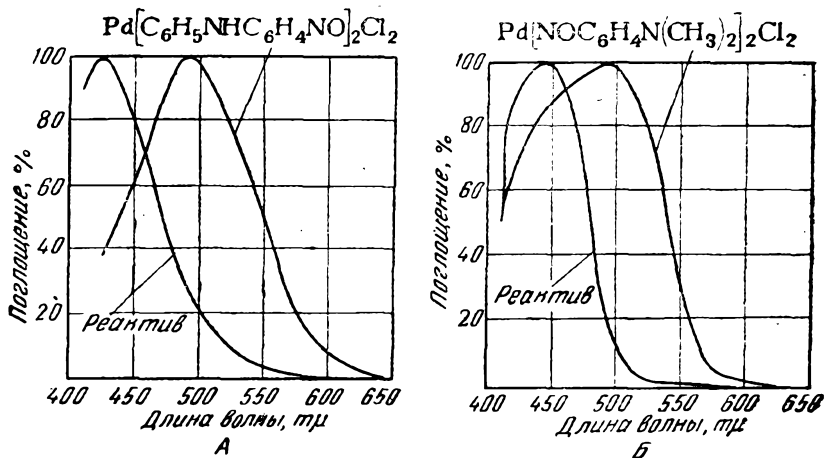


Рис. 51. Кривые поглощения света:

А — раствором *n*-нитрозодифениламина и его комплекса с  $\text{PdCl}_2$ ; Б — раствором *n*-нитрозодиметиланилина и его комплекса с  $\text{PdCl}_2$ .

того, *n*-нитрозодиметиланилин более пригоден для спектрофотометрического определения (ср. рис. 51, А и Б). Тем не менее для практических целей более подходит *n*-нитрозодифениламин, так как при нем допустимо наличие железа, меди и золота в больших концентрациях, чем при *n*-нитрозодиметиланилине. Ни один из реактивов нельзя применять для определения палладия в растворах с высокой концентрацией нейтральных солей, которые понижают интенсивность окраски; в случае хлорида натрия допустимый предел составляет 0,03 М для *n*-нитрозодиметиланилина и 0,05 М для *n*-нитрозодифениламина. При обоих реактивах рН

<sup>6</sup> Overholser, Yoe, J. Am. Chem. Soc. 63, 3224 (1941).

<sup>7</sup> Yoe, Overholser, J. Am. Chem. Soc. 61, 2058 (1939).

раствора должен быть установлен в довольно узких пределах. Палладиевый комплекс, образуемый *n*-нитрозодиметиланилином, более растворим, чем комплекс с *n*-нитрозодифениламином. Этим объясняется то, что при последнем реактиве требуется более длительное время для достижения максимальной интенсивности окраски (образование коллоидного раствора).

Ход анализа при обоих реактивах очень сходен, различны лишь рН растворов и продолжительность стояния перед сравнением окрасок. Ниже приведены оба хода анализа. Определению мешают окислители, цианиды и иодиды. Платина (IV) не реагирует ни с одним из этих реактивов, однако она мешает своей окраской, если только количество ее не очень мало; таково же отношение и других платиновых металлов. Соли платины (II) реагируют с обоими реактивами, образуя окраски, сходные с теми, которые дает палладий. Золото реагирует так же, как и палладий, но его реакция менее чувствительна. Серебро, естественно, мешает, образуя муть в растворах, содержащих хлориды. Палладий можно определить в присутствии 200  $\gamma$ /мл серебра посредством *n*-нитрозодифениламина, если вместо смеси ацетата натрия и соляной кислоты брать смесь ацетата натрия и азотной кислоты (рН = 1,2) и поступать, как описано ниже (2).

## 1. Определение с *n*-нитрозодиметиланилином

### Растворы

*n*-Нитрозодиметиланилин. Растворяют 25 мг реактива в 50 мл 95%-ного этанола и разбавляют до 100 мл водой.

Смесь ацетата натрия и соляной кислоты. 80 мл 1 н. соляной кислоты и 200 мл 1 М раствора ацетата натрия разбавляют до 1 л водой (рН около 4,8).

Стандартный раствор палладия. 0,001%-ный раствор палладия в 1 н. соляной кислоте. Раствор готовят, растворяя металлический палладий в царской водке и выпаривая досуха несколько раз с соляной кислотой.

### Ход анализа

Анализируемый раствор должен быть в основном свободен от нейтральных солей (стр. 378) и быть лишь слабокислым. Аликвотную часть его, содержащую до 10  $\gamma$  палладия, помещают в мерную колбу (50 мл), добавляют 10 мл смеси ацетата натрия и соляной кислоты и 0,5 мл раствора *n*-нитрозодиметиланилина, разбавляют до метки водой и перемешивают. Через 5 мин. определяют экстинкцию раствора при 525  $m\mu$ . Окраска подчиняется закону Бера до концентрации 1 : 5 000 000.

## 2. Определение с *n*-нитрозодифениламином

### Растворы

*n*-Нитрозодифениламин. Растворяют 5 мг в 50 мл 95%-ного этанола и разбавляют до 100 мл водой.

Смесь ацетата натрия и соляной кислоты. 240 мл 1 н. соляной кислоты и 200 мл 1 М раствора ацетата натрия разбавляют до 1 л водой.

### Ход анализа

Анализируемый раствор, который должен содержать не более 5 γ палладия, помещают в мерную колбу (50 мл). Раствор должен быть в основном свободен от солей (стр. 378) и лишь слабокислым. Добавляют 10 мл смеси ацетата натрия и соляной кислоты, 1 мл реактива и разбавляют до метки водой. Перемешивают и дают постоять при комнатной температуре 30 мин., но не более 1 часа. Измеряют экстинкцию при 510—525 мμ.

Если пользуются методом стандартных серий, то уже при содержании палладия 1 γ/см<sup>2</sup> поперечного сечения раствора получается окраска, достаточная для достижения максимальной точности при сравнении.

### Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Диэтиламинобензилиденроданин реагирует с палладием в разбавленной (около 0,02 н.) соляной кислоте, образуя трудно-растворимый комплекс красного цвета; на этом может быть основан колориметрический метод определения. Реакция очень чувствительна (открывается около 0,05 γ Pd на 1 см<sup>2</sup>), но практическое значение ее невелико, так как золото мешает даже в очень малых количествах (стр. 236), образуя очень сходную окраску. Серебро в малых количествах практически не влияет, если реакцию выполнять в разбавленной соляной кислоте. Кислотность раствора сильно влияет на интенсивность окраски и ее следует тщательно регулировать.

Иодиды образуют бурую окраску с очень разбавленными растворами солей палладия (II), однако эта реакция имеет мало значения при практическом определении следов палладия.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

В сульфидных минералах, метеоритах и т. п. можно определить малые количества палладия, если его сначала выделить, соосаждая с теллуrom, и затем применить *n*-нитрозодифениламинный метод. Результаты, получаемые по этому методу, приведенному ниже, показаны в табл. 44. При этом методе анализа получают небольшие потери палладия, но, в общем,



результаты можно считать удовлетворительными, особенно если принять во внимание, что могут присутствовать большие количества железа, меди, никеля, мышьяка и т. п. Серебро серьезно не мешает, если присутствует в количестве нескольких десятых долей миллиграмма, однако в больших количествах понижает результаты. Если содержание золота в анализируемом веществе меньше 50  $\gamma$ /г, то оно не мешает при данных условиях определения. Малые количества других платиновых металлов не влияют.

Таблица 44

Определение палладия

Добавлено	Объем мл	Количество Те мг	Взято Pd $\gamma$	Найдено Pd $\gamma$
—	50	0,5	5,0	4,4
0,5 г Fe . . . . .	20	1,0	0,20	0,15
0,5 г Fe . . . . .	15	1,0	0,5	0,35
0,5 г Fe . . . . .	15	1,0	1,0	0,95
0,5 г Fe . . . . .	15	1,0	2,0	1,7
1,0 г Fe . . . . .	25	0,5	0,1	0,085
1,0 г Fe . . . . .	25	1,0	0,25	0,18
1,0 г Fe . . . . .	25	0,5	0,5	0,4
1,0 г Fe . . . . .	25	1,0	1,0	0,85
1,0 г Fe . . . . .	25	0,5	1,0	1,0
1,0 г Fe . . . . .	25	0,5	5,0	4,8
0,5 г Ni . . . . .	55	1,0	1,0	0,85
0,5 г Ni . . . . .	55	1,0	0,5	0,45
0,5 г Ni . . . . .	55	1,0	0,10	0,075
0,5 г Cu . . . . .	25	1,0	1,0	0,9
1,0 г Fe, 0,05 мг Ag	25	0,5	1,0	0,9
1,0 г Fe, 0,2 мг Ag	25	0,5	0,5	0,4
1,0 г Fe, 2,0 мг Ag	25	0,5	1,0	0,75
1,0 г Fe, 1,0 мг Ag	25	0,5	0,5	0,35

Ход анализа

От 0,5 до 1,0 г образца с содержанием палладия 0,1—5  $\gamma$ /г растворяют, обрабатывая, например, смесью азотной и соляной кислот, и повторным выпариванием с соляной кислотой удаляют азотную кислоту и другие окислители (если они присутствуют). Конечный раствор должен иметь объем от 25 до 75 мл и содержать соляную кислоту в концентрации 2—3 н.

К раствору добавляют теллурит натрия в количестве, эквивалентном 0,5 мг Те, и затем при помешивании холодный 20%-ный раствор хлорида олова (II) в 2 н. соляной кислоте до появления осадка теллура. Добавляют затем избыток раствора хлорида олова из расчета 3—5 мл на 50 мл анализируемого раствора, нагревают до кипения и слабо кипятят до полного коагулирования осадка. Отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель (емкостью около 7 мл) и малыми порциями хо-

лодной 1 н. соляной кислоты тщательно промывают сосуд, в котором производилось осаждение, и тигель. Затем в сосуд, в котором производилось осаждение, сначала вливают приблизительно 0,5 мл теплой концентрированной азотной кислоты, чтобы растворить теллур, если его там немного осталось, затем 1 мл концентрированной соляной кислоты. Переливают кислоту в тигель, дают жидкости побыть в тигле несколько минут и затем ее просасывают через тигель, собирая раствор непосредственно в маленьком кварцевом или фарфоровом тигле. Промывают фильтрующий тигель малыми порциями горячей воды.

К соединенному фильтрату и промывным водам прибавляют 3—4 мг сульфата калия и раствор выпаривают досуха. Тигель сильно прокаливают 10 мин. на газовой горелке, чтобы улетучился весь теллур, охлаждают, добавляют каплю концентрированной азотной кислоты и 2—3 капли концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Добавляют приблизительно 1,5 мл соляной кислоты (1 : 500) в еще теплый тигель и дают постоять несколько минут. Если раствор мутный, что редко случается, его фильтруют через небольшой пористый фарфоровый или стеклянный фильтрующий тигель; прозрачный раствор переводят в пробирку (20 мл) с плоским дном (внутренний диаметр приблизительно 15 мм). В тигель добавляют 50 мг пиросульфата калия, несколько минут нагревают до слабокрасного каления и затем сильно прокаливают 5 мин. или же до тех пор, пока весь пиросульфат практически не перейдет в сульфат. К холодному сплаву добавляют 1 каплю азотной кислоты и 2 или 3 капли соляной кислоты, выпаривают досуха и, наконец, около 5 мин. нагревают остаток на плитке при невысокой температуре. Остаток растворяют в 1 мл соляной кислоты (1 : 500), отфильтровывают через небольшой фарфоровый или стеклянный фильтрующий тигель, промывают малыми порциями соляной кислоты (1 : 500) и сливают фильтрат и промывные воды в пробирку, содержащую основной раствор. Общий объем должен быть около 5 мл. Раствор должен быть бесцветным.

Приготавливают стандарты, содержащие подходящие количества палладия. В каждой пробирке должна быть соляная кислота (1 : 500) в том же объеме, что и в анализируемом растворе, и сульфат калия в количестве, эквивалентном 50 мг пиросульфата калия. Желательно добавлять сульфат калия, полученный при сильном прокаливании пиросульфата до тех пор, пока практически весь избыток трехоксида серы не будет удален. К анализируемому и стандартным растворам добавляют по 3 мл смеси соляной кислоты и ацетата натрия (стр. 380) и по 0,10 мл раствора *n*-нитрозодифениламина, перемешивают и сравнивают окраски через полчаса — час.

## ПЛАТИНА

## I. ОТДЕЛЕНИЕ

Металлы платиновой группы вместе с золотом и серебром можно отделить от других элементов обыкновенным методом, принятым в пробирном анализе. Этот метод применяют для выделения ничтожнейших количеств платины и ее спутников не только из сульфидных минералов, но и из силикатов и силикатных горных пород<sup>1</sup>.

Платину можно соосадить вместе с элементарным теллуром, получаемым при добавлении подходящего восстановителя к кислому раствору, содержащему теллуристую кислоту<sup>2</sup>. Выделение следов платины этим путем не изучено с количественной стороны, но поскольку малые количества палладия (стр. 376) и золота (стр. 237) можно количественно соосадить с теллуром посредством хлорида олова (II), то можно ожидать, что платина будет вести себя точно так же. Теллур из осадка можно удалить сильным прокаливанием и остающуюся платину перевести в раствор царской водкой.

Извлечение платинистохлористоводородной кислоты эфиром или этилацетатом (стр. 386) иногда имеет значение для отделения платины от железа, меди и многих других металлов.

Отделению малых количеств платины от больших количеств других платиновых металлов уделялось мало внимания. Для этой цели может быть полезен общий ход анализа для разделения платиновых металлов<sup>3</sup>. При этом способе сначала отделяют осмий и рутений в виде летучих четырехокисей и оставшийся раствор кипятят в присутствии бромата при  $\text{pH} = 8$  для осаждения гидратов окисей палладия, иридия и родия; соединения платины (IV) остаются в растворе. Осадок следует снова растворить и осаждение повторить один или большее число раз.

Золото отделяют от платины, извлекая золотохлористоводородную кислоту эфиром или этилацетатом из солянокислого раствора платины (IV) (стр. 232) или же осаждая золото такими реактивами, как, например, щавелевая кислота, сернистый газ,

<sup>1</sup> Lunde, Z. anorg. Chem. **161**, 1 (1927); Mikrochem. **5**, 102 (1927).  
Lunde, Johnson, Z. anorg. Chem. **172**, 167 (1928).

<sup>2</sup> Об открытии платины, основанном на этом отделении, см.: Hagen, Mikrochem. **15**, 180 (1936).

<sup>3</sup> Gilchrist, Wichers, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935).

азотистая кислота или гидрохинон (стр. 231), которые не восстанавливают платины до металла (пересаживание, однако, необходимо). Серебро можно отделить, если осадить его в виде хлорида небольшим избытком соляной кислоты, осадок растворить в аммиаке и подкислением снова осадить серебро для отделения соосадившейся платины<sup>4</sup>. В фильтрате после пересаживания хлорида серебра платина находится в виде комплексного амминового соединения и для превращения ее в платинохлористоводородную кислоту необходимо раствор выпарить, разрушить нитрат аммония соляной и азотной кислотой, выпарить с серной кислотой до появления ее паров и после удаления почти всей серной кислоты обработать разбавленной царской водкой.

При пробирном анализе платину и другие платиновые металлы можно разделить в серебряном корольке<sup>5</sup>.

Платину и другие платиновые металлы, за исключением иридия, можно адсорбировать из очень разбавленных кислот растворов, активным древесным углем. Так, применяя «карборафин», уменьшали концентрацию платины, палладия, осмия и рутения в 0,01 н. соляной кислоте до  $10^{-8}$  г/л; концентрацию раствора родия можно было довести до  $10^{-7}$  г/л<sup>6</sup>. В отличие от адсорбции золота и серебра углем, адсорбция платиновых металлов не связана с их восстановлением до металлического состояния, и соли платиновых металлов можно вымыть из угля горячим концентрированным хлоридом натрия или же концентрированной соляной кислотой. Платиновые металлы сильно адсорбируются силикагелем из аммиачного раствора; в кислом растворе адсорбция силикагелем невелика.

Платину (а также иридий, родий и рутений) можно количественно осадить аммиаком, если только присутствуют достаточные количества солей железа (III) или алюминия<sup>6</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Описываемые ниже методы определения платины посредством хлорида олова (II) и иодида калия имеют приблизительно одинаковую чувствительность, но при первом методе наблюдается меньше помех со стороны других веществ и окраска при нем развивается очень быстро.

### А. ХЛОРОПЛАТИНИТНЫЙ МЕТОД

Желтая окраска, получаемая при добавлении хлорида олова (II) к кислому раствору платины (IV), обычно приписывается образованию хлороплатинит-иона. Интенсивность окраски зависит

<sup>4</sup> Gilchrist, J. Research **20**, 749 (1938).

<sup>5</sup> Beamish, Scott, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **9**, 460 (1937).

<sup>6</sup> Wölbling, B. **67**, 773 (1934); Angew. Chem. **45**, 720 (1932).

от концентрации соляной кислоты; пригодна конечная кислотность раствора около 0,25 н. Для раствора, содержащего платину в концентрации 1  $\gamma/\text{мл}$ , было найдено, что интенсивность окраски при концентрации соляной кислоты 1,25 н. равнялась  $\frac{3}{4}$  интенсивности окраски при кислотности 0,3 н., а при кислотности 0,05 н. составляла меньше половины интенсивности окраски при 0,3 н. При кислотности 0,3 н. окраска развивается так быстро, что постоянная величина прозрачности получается в течение времени, которое требуется для перемешивания раствора и производства первого отсчета. Окраска вполне устойчива. Так, раствор, содержащий приблизительно 1  $\gamma/\text{мл}$  платины, после добавления хлорида олова (II) (ход анализа изложен ниже) дал следующие величины экстинкции в различные промежутки времени:

Время . . .	5 мин.	20 мин.	1 час	2 часа	4,5 часа	24 часа
Экстинкция .	0,041	0,040	0,040	0,039	0,039	0,040

Определению платины сильно мешает палладий, дающий почти столь же интенсивную окраску, как и платина<sup>7</sup>. Рутений дает слабую окраску при условиях определения платины и повышает результаты приблизительно на 10%, если присутствует в количестве, равном количеству платины.

Родий и иридий при низких концентрациях серьезно не мешают. Золото осаждается в виде металла, однако в малых концентрациях его присутствие допустимо, как это видно из

Таблица 45

Определение платины хлоридом олова (II)<sup>\*1</sup>

Посторонние элементы . . . . .	—	—	—	Au	Cu <sup>II</sup>	Fe <sup>III</sup> *2	Ir	Pd	Rh	Ru
Количество, $\gamma$ . . .	—	—	—	55	10 000	50 000	50	50	50	50
Взято Pt, $\gamma$ . . . . .	5	10	50	50	50	50	50	50	50	50
Найдено Pt, $\gamma$ . . .	6	10,5	48	54	50	54	48,5	83	50	55,5

\*1 Конечный объем 50 мл. Прозрачность определялась через 5 мин. после перемешивания. Светофильтр Иена BG 12.

\*2 Для восстановления добавляли 8 мл 10%-ного  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

табл. 45. Соли железа и меди в небольших количествах не мешают. В присутствии меди раствор платины окрашен в зелено-

<sup>7</sup> Помеху со стороны палладия устраняют, добавляя к анализируемому раствору сначала избыток аммиака, затем соляной кислоты до кислотности около 1 н. н, наконец, вводя хлорид олова (II). Wölbliug, B. 67, 773 (1934).

вато-желтый цвет вместо обычного оранжево-желтого, но если при измерении экстинкции пользоваться синим светофильтром, заметной ошибки не получается при концентрации меди менее 200  $\gamma/\text{мл}$ .

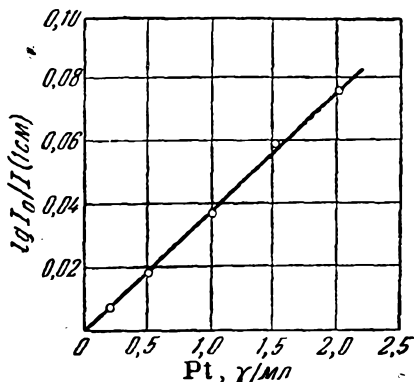


Рис. 52. Определение платины хлоридом олова (II) (синий светофильтр Иена BG12).

Платинистохлористоводородную кислоту можно легко экстрагировать этиловым эфиром и этилацетатом<sup>8</sup>, если водный раствор содержит соляную кислоту в достаточно высокой концентрации (1 н. или выше). Если 2 мл этилацетата взбалтывать в пробирке (18 × 150 мм) с 10 мл соляной кислоты (1 : 9), содержащей 0,5  $\gamma$  платины и хлорид олова (II), то слой органического растворителя имеет слабую, но ясно желтую окраску при наблюдении сбоку. Сравнивая окраску

этилацетатного слоя в анализируемом растворе с серией стандартов, можно успешно определять очень малые количества платины.

### Специальные растворы

**Хлорид олова**, 10%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 2 н. соляной кислоте.

**Стандартный раствор платины**, 0,01%-ный. Удобно получать разбавлением 0,1%-ного раствора, который готовят следующим образом. Нагревают 0,100 г чистой платины с несколькими миллилитрами царской водки, пока все не растворится, и выпаривают раствор досуха. Добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и 0,1 г хлорида натрия и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в 20 мл соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют раствор точно до 100 мл. Этот раствор разбавляют соляной кислотой (1 : 10) для получения 0,01%-ного раствора.

### Ход анализа

Анализируемый раствор, содержащий от 25 до 100  $\gamma$  платины, помещают в мерную колбу (50 мл) и добавляют 10 мл соляной

<sup>8</sup> О применении этих экстрагирующих средств при определении платины см.: Фигуровский, Изв. Сектора платины Института общей химии АН СССР 15, 129 (1938).

кислоты (1 : 10) и воды до объема 30—40 мл. Затем добавляют 2,0 мл хлорида олова, разбавляют до метки водой, перемешивают и определяют прозрачность раствора с синим светофильтром. Стандарты должны содержать соляную кислоту в такой же концентрации, как и анализируемый раствор.

### Б. ИОДИДНЫЙ МЕТОД

В слабокислой среде иодиды медленно реагируют с хлороплатином, образуя окрашенный в розовый цвет раствор иодоплатината (рис. 53, 54). Высокая кислотность раствора нежелательна, так как при этих условиях из иодидов легко выделяется иод.

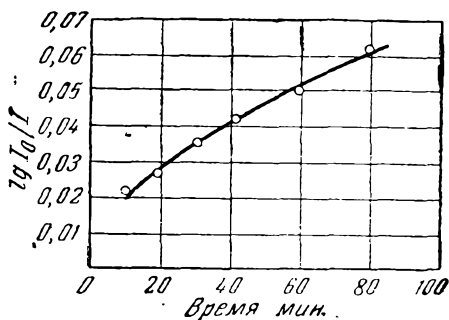


Рис. 53. Влияние времени на интенсивность окраски при определении платины иодидом (содержание Pt около 2 γ/мл).

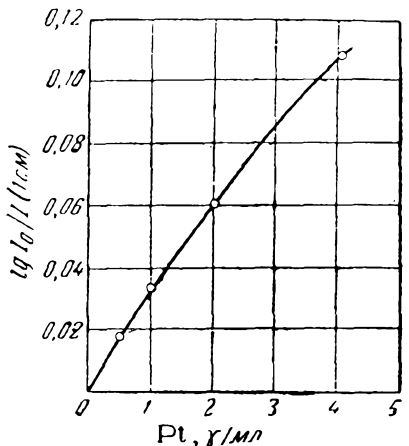


Рис. 54. Определение платины иодидом. Прозрачность определялась через час с сине-зеленым светофильтром.

Окраска образуется более быстро при подогревании раствора. Кроме других мешающих элементов, должны отсутствовать палладий, золото, железо, медь и висмут. Не должны присутствовать также окислители, способные выделять иод, и восстановители, которые восстанавливают платину (IV). Родий дает окраску, сходную с окраской, образуемой платиной, но лишь при долгом стоянии (более быстро при нагревании).

### Ход анализа

Нейтральный анализируемый раствор, содержащий от 25 до 300 γ платины (IV), помещают в мерную колбу (50 мл) и добавляют 1,0 мл соляной кислоты (1 : 10) и 1,00 мл 5%-ного иодида калия. Разбавляют до метки водой и оставляют в темноте не

менее 1 часа. Измеряют прозрачность раствора, применяя синезеленый светофильтр. Стандартные растворы должны перед измерением прозрачности постоять такое же время, как и анализируемый раствор.

★ При определении малых количеств платины в металлической сурьме, а также в рудах и минералах, платину предварительно выделяют соосаждением с металлической ртутью действием хлорида олова (II) и затем определяют в виде хлороплатинита с извлечением этилацетатом. Метод<sup>8a</sup> позволяет определять содержание Pt до 0,02 г/г в 10 г пробы и принят в качестве стандартного при анализе сурьмы (ГОСТ 1367—42). ★

---

<sup>8a</sup> ★Полуэктов, Спивак, Зав. лаб. 11, 398 (1945). ★



## ГЛАВА XXXIV

### РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Выделение редкоземельных элементов было исследовано в связи с рентгеноспектрографическим определением их в метеоритах<sup>1</sup>.

Использованный при этом способ выделения имеет более или менее общее применение; пользуясь им, можно количественно выделить 0,0001—0,001% редких земель. Для этого пробу силиката (100 г) обрабатывают плавиковой кислотой и выпаривают досуха для удаления кремнекислоты. Для удаления фтора остаток выпаривают несколько раз с серной кислотой до выделения густых паров последней и затем обрабатывают водой для извлечения растворимых веществ. Раствор фильтруют и фильтрат (раствор 1) сохраняют. Остаток (1) состоит главным образом из сульфата кальция, содержащего значительную часть общего количества присутствующих редких земель. Этот остаток кипятят с раствором карбоната натрия для перевода кальция в карбонат, который отфильтровывают и растворяют в соляной кислоте (раствор 2). Фильтрат после отделения карбоната кальция подкисляют соляной кислотой и обрабатывают избытком аммиака; полученный осадок отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и раствор присоединяют к раствору (2). Соединенные растворы обрабатывают аммиаком для осаждения железа, хрома и т. д. вместе с редкими землями. Осадок растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение аммиаком для удаления всего кальция. Очищенный от кальция осадок растворяют в соляной кислоте и раствор (3) сохраняют.

Главный раствор (1), содержащий магний, большую часть железа, алюминия, никеля, хрома, редких земель и пр., обрабатывают аммиаком, чтобы железо и другие осаждаемые элементы отделить от кальция, магния и никеля. Осадок растворяют в кислоте и осаждение повторяют. Гидроокиси железа, редких земель и пр. растворяют в соляной кислоте и железо удаляют, экстрагируя его эфиром. Оставшиеся в растворе металлы осаждают аммиаком и алюминий вымывают из осадка разбавленным едким натром.

Остаток растворяют в кислоте, хром окисляют до шестивалентного состояния и для отделения от хрома осаждают

<sup>1</sup> Noddack, Z. anorg. Chem. 225, 337 (1935).

аммиаком редкие земли вместе с другими элементами. Слабоокислый раствор осадка от аммиака обрабатывают сероводородом для отделения свинца и других металлов сероводородной группы. Затем еще раз осаждают аммиаком для отделения от все еще присутствующего марганца. Солянокислый раствор гидроокисей соединяют с раствором (3).

Соединенный раствор содержит все количество редких земель вместе с некоторым количеством железа и марганца и большую часть первоначально присутствовавшего титана. Титан отгоняют путем повторного выпаривания с плавиковой кислотой, а большую часть железа удаляют в виде хлорида, извлекая его эфиром. Таким образом, редкие земли остаются в растворе вместе с несколькими миллиграммами главных компонентов образца. При повторении осаджений в очень малых объемах можно практически нацело удалить все посторонние элементы; можно также редкие земли осадить в виде фторидов или оксалатов (см. ниже).

Описанный метод концентрирования основан на осаждении гидроокисей редких земель вместе с другими труднорастворимыми гидроокисями, как, например, с гидроокисью железа<sup>2</sup>. Другими важными реакциями отделения являются реакции со щавелевой и плавиковой кислотами. Оксалаты и фториды редкоземельных элементов и тория едва растворимы в разбавленных растворах щавелевой или плавиковой кислот. Осаждение в виде фторидов дает более полное выделение, чем в виде оксалатов. Железо (III), титан, цирконий, алюминий, уран (VI), ниобий и тантал остаются в растворе, если добавлен избыток плавиковой кислоты.

При осаждении редких земель в виде фторидов или оксалатов из очень разбавленных растворов применение коллектора несомненно необходимо. Подходящими коллекторами могут служить соответствующие соли кальция или стронция. Радиусы трехвалентных ионов в ряду La — Eu находятся в пределах от 1,22 до 1,13 Å и в ряду Gd — Lu от 1,11 до 0,99 Å (радиус иона иттрия равен 1,06 Å). Ионный радиус кальция равен 1,06 Å, а стронция 1,27 Å. Известно, что фториды кальция и иттрия образуют смешанные кристаллы. Для соосаждения фторида лантана фторид стронция должен быть признан лучшим коллектором, чем фторид

---

<sup>2</sup> Для полноты осаждения гидроокисей редких земель (особенно более основных из них) необходим избыток аммиака; большое количество аммонийных солей препятствует полноте осаждения. При низких концентрациях редких земель последние нельзя осадить без добавления коллектора. Растворы перед фильтрованием должны быть охлаждены. Таннин облегчает осаждение гидроокисей. В растворе едкого натра гидроокиси некоторых редких земель (лютеция, скандия) заметно растворимы. Schoeller, *Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium*, стр. 116, N. Y. 1937.

кальция. Фильтрование и промывка этих фторидов идет не очень легко. Легче можно обработать осадки оксалатов и их также можно применить для соосаждения редкоземельных элементов, но по этому вопросу имеется мало данных<sup>3</sup>.

Среди других методов, которые, может быть, пригодны для отделения малых количеств редких земель, упомянем извлечение роданидов из водного раствора бутанолом<sup>4</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Определение церия (IV) см. на стр. 508.

### А. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Растворы солей лантана, церия (III), гадолиния, тербия и иттрия бесцветны и почти не поглощают свет в пределах 350—1000 м $\mu$ . Остальные элементы показывают более или менее сильные абсорбционные полосы в этих пределах (см. рис. 5, стр. 48) и, таким образом, их можно определить спектрофотометрически. Необходимо пользоваться светом в очень узких пределах длин волн, так как максимумы абсорбции растворов солей редких земель очень резки. К сожалению, чувствительность определения невысока, так что метод имеет ограниченное значение в анализе следов. Если этот метод применяют к веществам с низким содержанием редких земель, то необходимо брать большие навески образцов. Спектрофотометрический метод был подробно изучен на растворах нитратов редких земель (табл. 46)<sup>5</sup>. В общем, наблюдается подчинение закону Бера. Отклонения, которые отмечены при празеодиме и самарии, могут быть следствием того, что свет был недостаточно монохроматичен. Слабую абсорбцию других редких земель при длине волны, при которой определяемый элемент показывает сильную абсорбцию, можно корректировать, определяя количество мешающего элемента по поглощению света при длине волны минимальной прозрачности для этого элемента<sup>6</sup>.

<sup>3</sup> Группу редких земель для спектрографического определения их в почвах и золе растений выделяют путем соосаждения с оксалатом кальция. Борнемай-Старынкевич, Боровик, Боровский, ДАН СССР **30**, 227 (1941). Оксалат кальция был применен также в качестве коллектора для редких земель при определении последних в костях. Затем следует длительная процедура для удаления фосфатов, кальция, железа и т. п. Выделяется около  $\frac{1}{3}$  первоначально присутствовавших земель. Lux, Z. anorg. Chem. **240**, 21 (1938). Оксалатное осаждение редких земель применялось для выделения их из растительной золы и почвы. Robinson, Soil Sci. **56**, 1 (1943).

<sup>4</sup> Appleton, Selwood, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2029 (1941).

<sup>5</sup> Rodden, J. Research **26**, 557; **28**, 265 (1942).

<sup>6</sup> См. кривые прозрачности: Rodden, l. c.

Таблица 46

**Спектрофотометрическое определение редкоземельных металлов  
в виде нитратов**

Эле- мент	Длина вол- ны * мμ	Чувстви- тельность (количество $\gamma/\text{см}^2$ , при котором $E = 0,001$ )	Примечания
Pr	446	23	Sm поглощает свет при этой длине волны, Nd поглощает слабо
Nd	521	—	Менее чувствительно, чем при 798 мμ
	798	9	Pr и Sm не мешают
Sm	402	45	Nd и Pr мешают слабо
Eu	396	150	Sm должен отсутствовать
Dy	910	50	При этой длине волны поглощают Ho, Yb и слабо Er
Ho	643	50—60	Ti и особенно Er поглощают
Er	521	90	Ho и Ti (слабо) поглощают
	653	90	Ti и особенно Ho поглощают
Ti	684	40—50	Слабо поглощают Ho и Er
Yb	950	—	Dy и Er (слабо) поглощают; определение менее чувствительно, чем при 973 мμ
	973	50	Dy поглощает (менее чем при 950 мμ)

\* Приведены длины волн, наиболее пригодных для определения редкоземельных элементов.

### Б. ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД

Посредством флуоресценции в твердых или жидких растворах можно открыть и определить различные элементы группы редких земель. Как трехвалентные, так и двухвалентные ионы редких земель флуоресцируют при соответствующих условиях возбуждения.

Рассмотрим вначале флуоресценцию трехвалентных ионов. Для открытия некоторых редких земель использована их флуоресценция в перле буры или фосфата<sup>7</sup>. Для возбуждения применен свет вольтовой дуги с железными электродами. Церий является единственным элементом церитовых земель, который флуоресцирует; он светится в перле буры синим светом. Европий дает интенсивно красное, самарий — красновато-желтое и гадолиний — оранжево-желтое свечение. Диспрозий флуоресцирует интенсивно желтым светом, тулий — фиолетово-синим и гольмий бледножелтым (см. также табл. 47). Флуоресценция не

<sup>7</sup> Haitinger, Sitzber. Akad. Wien, Math.-naturw. Klasse, Abt. II A, 142, 339 (1933).

**Флуоресценция редкоземельных элементов в перле буры**  
(при возбуждении посредством дуги с железными электродами)

Элемент	Характер спектра	Предельная концентрация в перле
Ce	Непрерывный; максимум интенсивности при 450 мμ . . . . .	1:10 000
Tb	Полосы в красной, оранжевой, зеленой и сине-зеленой частях спектра . . . . .	1:5 000
Dy	Узкая полоса в оранжевой, широкая полоса в желтой частях спектра . . . . .	1:1 000
Sm	Полосы в красной (две полосы), оранжевой, желтой, зеленой и сине-зеленой частях спектра . . . . .	1:1 000
Eu	Три полосы в красной, оранжевой и желтой частях спектра . . . . .	1:500
Tu	Широкая полоса в синей части спектра	
Ho	Как у Dy, но слабее	

отмечена в случае лантана, празеодима, эрбия, иттрия и лютеция. Кроме редких земель флуоресценцию в перле буры показывают также и другие металлы: медь и золото желтую, марганец розовую и олово светложелтую; спектры флуоресценции этих элементов непрерывны. При этих же условиях уран показывает желтовато-зеленую флуоресценцию (стр. 490).

Об открытии редких земель по флуоресценции после введения их в вольфрамат кальция см. в соответствующей литературе<sup>8</sup>.

Тербий, церий и европий можно определить в водных растворах по спектрам флуоресценции; определяемый предел соответственно равен 0,01; 0,1 и 100 γ/мл<sup>9</sup>. Гадолиний дает только слабую флуоресценцию.

Флуоресценция двухвалентных редкоземельных ионов изучалась в решетке фторида кальция и других соединений<sup>10</sup>. При температуре жидкого воздуха европий (II) во фториде кальция дает синюю флуоресценцию (центр полосы свечения при 429 мμ); иттербий (II) во фториде кальция дает желто-зеленую флуоресценцию (570 мμ). Эти двухвалентные ионы можно получить по-

<sup>8</sup> Servigne, Ann. chim. anal. et appl. 22, 273 (1940).

<sup>9</sup> Зайдель, Ларионов, Филиппов, ЖОХ, 8, 943 (1938).

<sup>10</sup> Pržibram, Mikrochim. Acta 3, 69 (1938); дальнейшие ссылки на литературу находятся в этой статье.

средством облучения препарата радием, а также рентгеновскими и коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами. Европий (II) в хлориде натрия также дает синюю флуоресценцию. В последнем случае для восстановления европия достаточно нагреть до 300° кристаллы хлорида натрия [полученные выпариванием из раствора, содержащего европий (III)] и наблюдать флуоресценцию при облучении ультрафиолетовыми лучами кварцевой лампы. Предельная концентрация при открытии европия этим способом имеет величину порядка 1  $\gamma$ /г. Так как флуоресценцию можно легко наблюдать с 1 мг хлорида натрия, то можно открыть 0,001  $\gamma$  европия. Самарий (II) в безводном сульфате кальция, облученный радием, дает красную флуоресценцию (619  $m\mu$ ). Предельная концентрация равна 0,05  $\gamma$ /г. Открываемый минимум еще ниже с фторидом кальция, так как было найдено, что фторид кальция, приготовленный из чистейшей кальциевой соли, все еще давал красную флуоресценцию. Тулий в сульфате кальция при температуре жидкого воздуха дает красную флуоресценцию (положение полосы свечения то же, что у самария). 1 часть тулия в 100 000 000 частей сульфата кальция дает явственную флуоресценцию.

Будущее покажет, какое практическое применение в анализе могут найти эти интересные явления.

### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Различные реактивы, образующие лаки, можно использовать для открытия и, вероятно, для определения редкоземельных элементов. Например, при добавлении хинализарина, а затем едкого натра к раствору солей редких земель образуется синяя окраска или синий осадок.

При выполнении в пробирках с этим реактивом были найдены приблизительно следующие предельные концентрации <sup>11</sup>:

Элемент . . . . .	Ce	La	Nd	Pr	Th	Zr
Предельная концентрация, $\gamma$ /мл . . . . .	1	2	0,5	1	6,7	6,7

В качестве реактива на редкие земли была предложена также кошениль <sup>12</sup>.

При добавлении тинктуры кошенили к нейтральному раствору редких земель образуется красно-фиолетовая окраска. Торий образует синюю окраску. Различные другие металлы также реагируют с кошенилью, образуя окрашенные растворы

<sup>11</sup> Комаровский, Коренман, Z. anal. Chem. **94**, 247 (1933).

<sup>12</sup> В е с к, Mikrochem. **27**, 49 (1939).

или осадки. Предельная концентрация для редкоземельных элементов составляет 10  $\gamma$ /мл. При добавлении разбавленной уксусной кислоты в присутствии церитовых земель (лантан — самарий) фиолетовая окраска переходит в красновато-оранжевую. Тербиевые и эрбиевые земли требуют более концентрированной уксусной кислоты для изменения фиолетовой окраски в красную, и изменение в первоначальный красновато-оранжевый цвет кошенили наступает только при добавлении концентрированной уксусной кислоты.

## ГЛАВА XXXV

### РЕНИЙ

Для нахождения методов колориметрического определения рения была проделана значительная работа, и в настоящее время имеются удовлетворительные методы для его определения, особенно в присутствии молибдена.

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Превосходный метод отделения и выделения малых количеств рения основан на летучести семиокиси рения из горячих высококипящих кислых растворов. Такую перегонку можно произвести несколькими способами. По одной прописи<sup>1</sup>, описанной на стр. 402, раствор в серной кислоте перегоняют с парами воды при 270°, по другой<sup>2</sup> — перегоняют раствор в серной или хлорной кислоте вместе с соляной кислотой.

Малые количества молибдена могут попасть с рением в дистиллат главным образом в результате механического увлечения. Поэтому при последующем колориметрическом определении применяют такой метод, при котором малые количества молибдена не мешают определению.

Единственный экстракционный метод, пригодный для довольно точного отделения больших количеств молибдена от малых количеств рения, основан на восстановлении молибдена до пятивалентного состояния ртутью в растворе с определенной кислотностью и на извлечении роданида молибдена (V) эфиром. Рений при этом не восстанавливается и остается в водной фазе. На таком ходе анализа основан приводимый ниже метод колориметрического определения (стр. 397).

Совместно с молибденом рений можно выделить, извлекая их эфиром после добавления роданида калия и хлорида олова (II) (стр. 404).

Для выделения малых количеств рения в дистиллате, полученном по упомянутой прописи, можно применить осаждение сероводородом, используя сульфид мышьяка (III) в качестве коллектора. Для этого 100 мл дистиллата нейтрализуют аммиа-

---

<sup>1</sup> Hiskey, Meloche, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **12**, 503 (1940); Hurd, Hiskey, *ibid.* **10**, 623 (1938). Иногда при перегонке через раствор в крепкой серной кислоте пропускают смесь хлористого водорода и двуокиси углерода. Geilmann, Weibke, Z. anorg. Chem. **199**, 120 (1931).



ком, добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты, 5 мг мышьяка (III) и насыщают сероводородом<sup>2</sup>. Раствору дают постоять в течение ночи, затем фильтруют и, не промывая осадка, растворяют в аммиаке, содержащем перекись водорода. Выпаривают досуха и определяют рений роданидным методом<sup>3</sup>.

При подготовке проб к анализу следует помнить о возможной потере рения из-за улетучивания его семиоксида. Такие потери могут происходить, если растворы в серной или хлорной кислотах нагревать до температуры выше 200° или вести сплавление с веществами кислого характера. При кипячении растворов в соляной или азотной кислотах потерь рения, кажется, не происходит.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### A. РОДАНИДНЫЙ МЕТОД

При обработке кислого раствора перрената роданидом и хлоридом олова (II) появляется желтоватая окраска<sup>4</sup>, приписываемая образованию соединения  $\text{ReO}(\text{CNS})_4$ . Эта реакция очень сходна с той, которую дает молибден при тех же условиях; удовлетворительной прописи для непосредственного определения при помощи этой реакции малых количеств рения в присутствии больших количеств молибдена не имеется<sup>5</sup>. В изящном методе разделения молибдена и рения и определения последнего, который выше уже упоминался, раствор молибдена (VI) и рения (VII) приблизительно в 2 н. соляной кислоте обрабатывают роданидом и встряхивают с металлической ртутью и эфиром<sup>6</sup>. При этой операции молибден восстанавливается и образует роданид молибдена (V), который экстрагируется эфиром (лучше в присутствии небольших количеств железа). Рений в значительной

<sup>2</sup> Hoffman, Lundell, J. Research 23, 497 (1939).

<sup>3</sup> Пригодность этого метода показана следующими результатами (см. сноску 2). В одном анализе в перегонную колбу было добавлено 10 γ рения, и к полученному дистиллату прибавлено 20 γ молибдена; найдено 9 γ рения. В другом опыте было взято 5 γ рения и добавлено 200 γ молибдена; найдено 4,5 γ рения.

<sup>4</sup> Geilmann, Wrigge, Weibke, Z. anorg. Chem, 208, 217 (1932).

<sup>5</sup> Если соотношение между количествами молибдена и рения не слишком неблагоприятно, влияние молибдена можно в значительной степени устранить, используя большую устойчивость комплекса рения в сильнокислых растворах. При оптимальной концентрации кислоты 5 н. по соляной кислоте и 9 н. по серной кислоте окраска молибденового комплекса обесцвечивается довольно быстро, а рений комплекс почти не меняется. Hurd, Hickey Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 623 (1938). По этому методу можно определять 100 γ Re в присутствии 5—10 мг Mo с ошибкой + 10% при сравнении через 60—75 мин. и с ошибкой приблизительно + 5% — через 90 мин. Hickey, Meloche, ibid. 12, 503 (1940).

<sup>6</sup> Hoffman, Lundell, J. Research 23, 497 (1939).

степени остается неизменным в водном слое <sup>7</sup> и его можно затем определить, добавляя хлорид олова (II) и экстрагируя роданид-ный комплекс Re (VI) эфиром. Окраска рениевого комплекса

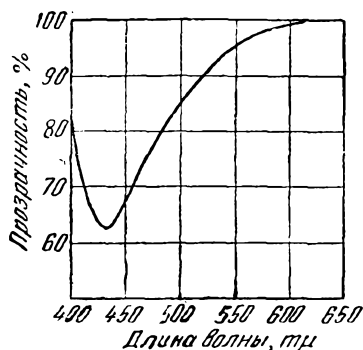


Рис. 55. Кривая прозрачности роданида рения в эфире

(1,07 γ/мл Re, кювета 1 см, раствор стоял до измерения 2 дня).

довольно устойчива. Окраска раствора в эфире, имеющем концентрацию  $Re = 1 \text{ γ/мл}$ , за 2 дня стала слабее на 2,5%; при содержании 5 γ/мл интенсивность окраски увеличилась на 0,5%. Растворы роданида рения в эфире не вполне подчиняются закону Бера, однако это скорее вызывается некоторой неустойчивостью растворов, а не истинным их отклонением. При экстракции вместо этилового эфира можно применять бутилацетат, однако он не имеет особых преимуществ.

К элементам, которые не мешают в описываемом ниже ходе анализа при количестве каждого в 2 мг, можно причислить ванадий, галлий, германий, индий, иридий, кобальт, никель, осмий, рутений, свинец, таллий, уран, хром и церий.

Таблица 48

Определение рения роданидным методом  
(в присутствии молибдена)

Добавлено Мо, мг . . .	10	10	10	5	10
Взято Re, γ . . . . .	1,0	5,0	10,0	80	100
Найдено Re, γ . . . . .	0,9	4,8	10,9	78	97

Хром в больших количествах (40 мг) сообщает эфиру зеленоватый оттенок. Платина, родий и вольфрам мешают, окрашивая эфирный слой. Золото, медь, палладий, селен и теллур не окрашивают эфира, однако выделяются в элементарном состоянии и загрязняют ртуть.

При определении рения в растворах его солей рекомендуют следующие концентрации: соляной кислоты 2%, роданида калия

<sup>7</sup> При условиях, предписываемых ниже в ходе анализа, немного рения (от 1 до 5%) переходит в эфир вместе с молибденом.

0,4% и хлорида олова (II) 0,2%. Смесь перед экстрагированием эфиром должна постоять 7 мин., взбалтывание не должно быть излишне продолжительным<sup>8</sup>.

Приводим описание роданидного метода анализа с разделением молибдена и рения экстракцией<sup>6</sup>.

### Специальные растворы

*Роданид калия, 20%-ный.*

*Хлорид олова (II).* 35 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 20 мл соляной кислоты (1:1) и разбавляют до 100 мл водой.

*Эфир для разбавления.* К 100—200 мл эфира, находящимся в делительной воронке, прибавляют 25 мл соляной кислоты (1:4), 2 мл 20%-ного роданида калия и около 10 г ртути. Тщательно встряхивают в течение 1 мин. Сливают ртуть и кислоту, а эфир сохраняют.

*Стандартный раствор рения,* содержащий 0,01 или 0,001% Re. Растворяют 0,0155 г чистого перрената калия в воде, добавляют 5 мл 6 н. серной кислоты и разбавляют до 100 мл водой (1 мл соответствует 100 γ Re). Из этого раствора разбавлением приблизительно 0,3 н. серной кислотой готовят раствор с содержанием Re 10,0 γ/мл.

### Ход анализа

Анализируемое вещество может содержать до 10 мг молибдена и не менее 1 γ рения.

Разделение молибдена и рения. Анализируемый раствор выпаривают досуха и добавляют около 10 мг железа в виде хлорида железа (III) (если соли железа в пробе отсутствуют) и 1—2 капли насыщенного раствора перманганата калия. Прибавляют небольшой избыток аммиака и нагревают несколько минут на водяной бане, чтобы быть уверенным, что молибден и рений находятся в их высшей степени валентности [ $\text{Mo}^{\text{VI}}$  и  $\text{Re}^{\text{VII}}$ ]. Остаток растворяют на холоду в смеси 25 мл соляной кислоты (1:4) и 2 мл раствора роданида калия. Переводят раствор в делительную воронку, содержащую 25 г ртути. Добавляют в один прием 20 мл эфира ч. д. а. и встряхивают до тех пор, пока водный раствор не станет бесцветным (в присутствии окрашенных ионов, как ионы хрома, никеля и т. д., до исчезновения окраски роданида железа). Обычно достаточно взбалтывать в течение 1 мин. Дают разделиться слоям и сливают слой ртути и водного раствора в другую делительную воронку. Добавляют к ним 1 мл роданида калия и 15 мл эфира, энергично встряхивают в течение

<sup>8</sup> Hurd, Babler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 112 (1936).

1 мин. и сливают по предыдущему слой ртути и водного раствора. Снова добавляют 1 мл роданида калия и 15 мл эфира в делительную воронку, содержащую ртуть и водный раствор, и тщательно встряхивают. Отделяют ртуть и водный слой в делительную воронку. Если эфирный слой бесцветен или лишь чуть окрашен, извлечение молибдена закончено; если же эфирный слой заметно окрашен, водный раствор извлекают еще раз. Удалив весь молибден, ртуть отделяют от водного раствора, содержащего рений.

Определение рения. К кислому раствору, отделенному от ртути, добавляют 1 мл роданида калия и 1 мл хлорида олова, перемешивают и дают постоять 5 мин. Добавляют 20 мл эфира, энергично взбалтывают, дают фазам разделиться и сливают водный слой в другую делительную воронку. Повторяют извлечение эфиром дважды, беря каждый раз по 15 мл эфира. Удаляют кислый раствор. Соединенные эфирные вытяжки хорошо взбалтывают с 10 мл соляной кислоты (1 : 4) для удаления железа, которое может окислиться и дать розовую окраску. Переливают эфирный раствор в мерную колбу (50 мл) и «эфиром для разбавления» разбавляют до метки.

Стандарты для сравнения или для построения калибровочной кривой. В делительную воронку, содержащую 10 мг железа в виде хлорида железа (III) и 25 мл соляной кислоты (1 : 4), вносят стандартный раствор рения и добавляют 2 мл роданида калия и 1 мл хлорида олова. Перемешивают, дают постоять 5 мин. и затем экстрагируют роданидное соединение рения, как описано выше.

Определяют экстинкцию эфирных растворов при 432 мμ (экстинкция 0,001 при этой длине волны соответствует 0,005 γ/см<sup>2</sup> Re). Если рения имеется всего несколько микрограммов, то следует делать лишь одно извлечение, беря 20—10 мл эфира, чтобы объем колориметрируемого раствора был невелик; стандарты готовят так же. Применяя метод стандартных серий, пользуются пробирками с поперечным сечением 1—2 см<sup>2</sup> и берут меньшие объемы эфира; таким путем можно определять меньше 0,5 γ Re.

#### Б. НЕПРЯМОЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД<sup>9</sup>

Рениевая кислота и ее соли каталитически ускоряют восстановление теллурата натрия до элементарного теллура хлоридом олова (II). При прочих равных условиях количество восстановленного теллура пропорционально концентрации рения. Если добавлен защитный коллоид, теллур остается в растворе в коллоидном состоянии и концентрацию рения можно найти, опреде-

<sup>9</sup> Полуэктов, ЖПХ 14, 695 (1941).

для прозрачность коллоидного раствора и сравнивая с аналогично приготовленными стандартами. С помощью приводимого ниже метода можно определять количества рения от 0,001 до 0,1  $\gamma$  с точностью 10—20%. Молибден мешает определению и его следует предварительно отделить. Азотная кислота подавляет реакцию; другие кислоты также влияют на интенсивность окраски. Влияние кислот, однако, можно устранить, если стандарты готовить, добавляя рений к анализируемому раствору.

#### Специальные растворы

*Теллулат натрия*, 5%-ный раствор.

*Винная кислота*, 45 г в 100 мл раствора.

*Желатина*, 0,5%-ный раствор.

*Хлорид олова (II)*, 100 г олова растворяют в 250 мл концентрированной соляной кислоты.

*Стандартные растворы рениевой кислоты*, например, с содержанием Re 0,01 и 1  $\gamma$ /мл.

#### Ход анализа

Три равных аликвотных объема анализируемого раствора, содержащих 0,001—0,1  $\gamma$  рения каждый, помещают в градуированные пробирки. В две из них добавляют стандартный раствор рениевой кислоты, вводя в одну 0,002—0,01  $\gamma$ , в другую 0,02—0,1  $\gamma$  рения. Разбавляют растворы до 1,5 мл и добавляют в каждую пробирку по 1 мл реактивной смеси, приготовленной смешением растворов: 5 мл теллурата натрия, 2 мл винной кислоты, 1,5 мл желатины и 1,5 мл хлорида олова (II). Одновременно ставят слепой опыт, прибавляя 1 мл реактивной смеси к 1,5 мл воды. Перемешивают и оставляют на 1—2 часа; если за это время в анализируемом растворе окраска не появится, оставляют пробы до следующего дня. Измеряют экстинкции растворов при 430—470 м $\mu$ , сравнивая с более концентрированным стандартом, если измерение производят через 1—2 часа, или с более слабым, если измерение производят на следующий день.

Количество рения в анализируемом растворе  $x$  определяют по формуле

$$x = \frac{aE_x}{E_{a+x} - E_x}$$

где  $a$  — количество рения, добавленное к тому из стандартов, с которым производилось сравнение;

$E_x$  — экстинкция анализируемого раствора;

$E_{a+x}$  — экстинкция стандарта, т. е. анализируемого раствора с добавленным рением.

При отсутствии фотометра окрашенные растворы сравнивают, разбавляя стандартный раствор (который всегда более интен-

сивно окрашен, чем анализируемый) до получения окраски, одинаковой с окраской анализируемого раствора. В качестве разбавляющей жидкости служит смесь 10 мл реактивного раствора и 15 мл воды.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ РОДАНИДНОГО МЕТОДА

#### А. МОЛИБДЕНИТ

Концентрация рения в молибденитах варьирует от нескольких тысячных долей процента до 0,01% и редко бывает выше этой величины. Поэтому до определения рения его надо отделить от большей части молибдена. Для этого отгоняют рений в виде семиокси. Описываемый ниже ход анализа предложен для определения рения в молибдените<sup>10</sup>. Затруднение, вызываемое наличием в дистиллате небольших количеств молибдена, устраняют тем, что раствору после добавления хлорида олова (II) и роданида дают перед колориметрированием относительно долго постоять. При этом окраска молибденового комплекса практически исчезает. Экстракцию эфиром при определении не применяют.

Прибор. Перегонная колба (300 мл) должна иметь вводную трубку, проходящую через пришлифованную стеклянную пробку почти до дна колбы; отводная трубка на расстоянии около 100 мм переходит в змеевик, служащий воздушным холодильником, и шлифом соединяется с обычным холодильником. Внутри колбы подвешивают термометр<sup>11</sup>.

#### Ход анализа

4 г измельченного молибденита помещают в коническую колбу (250 мл) и добавляют 20 мл концентрированной азотной кислоты. После прекращения вспенивания, возможного вначале, добавляют 5 мл дымящей азотной кислоты и встряхивают время от времени, пока не прекратится бурная реакция. Затем смесь нагревают на плитке до температуры несколько ниже точки кипения, пока не прекратится выделение красных паров, и осторожно добавляют 50 мл концентрированной соляной кислоты. Выпаривают, время от времени добавляя соляной кислоты взамен испарившейся, пока не перестанет выделяться хлор (обычно приходится добавлять 125—150 мл соляной кислоты). Выпаривают до объема 25 мл (не давая выпариться досуха) и осторожно добавляют 75 мл концентрированной серной кислоты. Переводят раствор вместе с возможно выпавшей молибденовой кислотой в перегонную колбу. Перегоняют при 260—270°, пропуская

<sup>10</sup> Hiskey, Meloché, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 503 (1940).

<sup>11</sup> Рисунок перегонного аппарата см.: Hurd, Hiskey, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 624 (1938).

через раствор смесь двух частей сухого пара и одной части воздуха или двуокиси углерода. Дистиллат собирают в приемник, охлаждаемый льдом. Перегонку ведут 2,5 часа с такой скоростью, чтобы за это время собрать 250 мл дистиллата.

Для разрушения двуокиси серы, возможно присутствующей в дистиллате, его обрабатывают несколькими каплями крепкого водного раствора брома в растворе бромида щелочного металла, которого добавляют только до слабо желтой окраски. После этого к дистиллату и к трем аналогично приготовленным стандартным растворам, содержащим 10, 50 и 100  $\gamma$  рения, добавляют по 100 мл концентрированной соляной кислоты и после охлаждения 10 мл 20%-ного роданида натрия и 10 мл 20%-ного хлорида олова (II)<sup>12</sup>. Растворам дают постоять до исчезновения окраски молибденового комплекса (30—45 мин.) и сравнивают с соответствующими стандартами в несслеровских цилиндрах емкостью 100 мл (для этого изменяют высоту столба одного из растворов, пока окраски их при наблюдении сверху не сравняются, и измеряют высоты столбов при равенстве окрасок). Равенство интенсивностей окрасок проверяют через 20—30 мин., чтобы убедиться в полноте исчезновения окраски молибдена в анализируемом растворе.

Примеры см. в табл. 49<sup>13</sup>.

Таблица 49

Определение рения роданидным методом  
(в присутствии молибдена; во всех случаях для анализа брали 4 г  $\text{MoO}_3$ )

Взято Re, $\gamma/2$ . . .	0,0	0,25	1,0	1,0	2,5	6,25	13,75	25,0	10,0*
Найдено Re, $\gamma/2$ . .	0,0	0,75	1,5	0,75	3,25	5,25	13,25	24,25	11,75
Ошибка, $\gamma/2$ . . .	0,0	+0,5	+0,5	-0,25	+0,75	-1,0	-0,5	-0,75	+1,75

\* 4 г молибдата аммония, 7,9 мг Se.

Примечания. 1. Если анализируемое вещество содержит селен, то часть его может перейти вместе с рением в дистиллат и при добавлении хлорида олова восстановится до окрашенного в красный цвет коллоидного селена. Селен можно удалить, растворив анализируемое вещество следующим способом. К раствору приливают соляной кислоты, чтобы концентрация ее была не меньше 8 или 10 н., и добавив 1 г сульфата натрия, дают постоять 10—15 мин. Отфильтровывают осадок, промывают и фильтрат выпаривают до объема 25 мл. Определение затем продолжают обычным путем.

2. Рений в дистиллате, повидимому, можно определить по методу, описанному на стр. 397 (после осаждения сероводородом в присутствии мышьяка).

<sup>12</sup> Иногда берут 50—60 мл аликвотной части дистиллата из общего объема 250 мл, помещают в несслеровский цилиндр (100 мл) и добавляют 20 мл соляной кислоты, 2 мл роданида и 2 мл хлорида олова (II).

<sup>13</sup> Hiskey, Meloche, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 503 (1940).

### Б. ПИРОЛЮЗИТ<sup>14</sup>

Концентрация рения в пиролюзите может достигать максимумно нескольких частей на 10 млн. частей. Приведем вкратце ход анализа при определении рения в подобном материале.

Пиролюзит измельчают и 100 г его растворяют в теплой соляной кислоте; разбавив раствор приблизительно до 300 мл, отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат обрабатывают 20%-ным хлоридом олова (II) до восстановления солей железа (III) и получения прозрачного розового раствора. Добавляют столько роданида калия, чтобы концентрация его составляла 0,6 г/100 мл, затем еще хлорида олова до концентрации 0,5 г/100 мл. Через 5 мин. к холодному раствору прибавляют около 60 мл этилового эфира и извлекают им роданиды молибдена и рения.

Извлечение повторяют до тех пор, пока отсутствие сколь угодно заметной окраски эфирного слоя не укажет, что весь молибден и рений удалены. Соединенные эфирные вытяжки упаривают на водяной бане при 70°, пока объем не уменьшится до 5 или 10 мл, и добавляют затем 15 мл соляной кислоты (1 : 1). Остаточный эфир удаляют выпариванием, пропуская воздух над поверхностью остатка. Добавляют по каплям 30%-ную перекись водорода до исчезновения коричневой, красной или оранжевой окраски. Раствору дают постоять 15 мин., добавляя перекись водорода, если появляется какая-либо окраска. Раствор разбавляют до 200 мл серной кислотой (уд. вес 1,8) и перегоняют, как описано на стр. 402. Дистиллат должен иметь лишь слабый запах сернистого газа. Выделение серы ведет к пониженным результатам. Пропускают в дистиллат пары брома для удаления двуокиси серы (образование бледножелтой окраски). Колориметрическое определение производят, как уже описано (стр. 403).

Аналогичный метод можно применить и к другим минералам, содержащим мало молибдена. Метод перегонки смеси выделенных рения и молибдена, вероятно, можно заменить методом, описанным на стр. 399.

---

<sup>14</sup> Hurd, Hiskey, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 623 (1938).



## ГЛАВА XXXVI

### РОДИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

При систематическом анализе металлов платиновой группы сначала отделяют осмий и рутений в виде летучих четырехокисей, затем палладий, родий и иридий осаждают в виде гидратов окисей в присутствии бромата при определенной кислотности<sup>1</sup>. Гидролитическое осаждение родия происходит полностью при  $pH=6$ . Для освобождения от платины гидрат окиси родия необходимо переосадить. Палладий отделяют в виде соединения с диметилглиоксимом, а затем для отделения от иридия родий осаждают в виде металла восстановлением хлоридом титана (III) в горячем сернокислом растворе. Осадок родия необходимо растворить и переосадить для отделения малых количеств иридия, который был увлечен осадком. До сих пор неизвестно, насколько пригодны такие методы отделения, если очень малые количества родия находятся в присутствии больших количеств других элементов платиновой группы.

Сероводород лишь в слабой степени осаждает родий из очень разбавленных растворов в серной кислоте. Осаждение происходит более легко из растворов в соляной кислоте, но также не полностью.

#### II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ ХЛОРИДА ОЛОВА (II)

Наилучшей цветной реакцией на родий является реакция с хлоридом олова (II), который при нагревании с солянокислым раствором солей родия (III) постепенно образует красную окраску<sup>2</sup>. В не слишком разбавленных растворах окраска вначале имеет коричневатый оттенок и при продолжении нагревания переходит в красноватую. Получаемый раствор становится желтым при разбавлении относительно большим количеством воды и остается красным, если разбавление производили 2 н. соляной

<sup>1</sup> Gilchrist, Wickers, J. Am. Chem. Soc. 57, 2565 (1935).

<sup>2</sup> Заслуживает упоминания другая цветная реакция, именно с иодидами. Если раствор соли родия (III) нагревать с иодидом калия (концентрация его около 1%) в присутствии соляной кислоты (0,5 н.), то постепенно образуется коричневая окраска. Продукт реакции мало растворим; муть образуется уже при концентрации родия 1:100 000. Эту реакцию, вероятно, можно использовать для колориметрического определения родия. Выделяющийся под действием кислорода воздуха иод необходимо связать.

кислотой. Удовлетворительное объяснение такой перемены окрасок до сих пор не дано. Эта реакция даже более чувствительна, чем соответствующая реакция с платиной, и ее можно применять для определения очень малых количеств родия<sup>3</sup>.

Метод систематически не был изучен. Автор получал удовлетворительные результаты при эмпирически подобранных условиях, приводимых ниже. Можно измерять как первоначальную

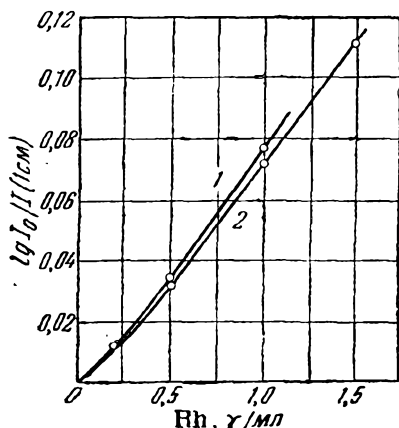


Рис. 56. Определение родия хлоридом олова (II).

5 мл раствора соли родия нагревали 1 час при 100° с 10 мл 10%-ного хлорида олова (II) в 2 н. соляной кислоте; растворы затем разбавляли до 50 мл водой и определяли их прозрачность с синим светофильтром (Иена BG12) через 30 мин. (кривая 2) и через 1 час (кривая 1).

красную окраску, так и желтую, получаемую при разбавлении водой; большей чувствительностью обладает последний способ. Если родий определяют по желтой окраске, раствор после разбавления лучше оставить на 1 час до измерения; к концу этого времени интенсивность окраски становится практически постоянной. Кривая зависимости экстинкции растворов от концентрации родия имеет необычный вид (рис. 56). Оба продукта реакции — красного и желтого цвета — можно экстрагировать этилацетатом, если только водные растворы содержат соляную кислоту в достаточной концентрации (больше 2 н.). Органический растворитель окрашивается в желтый цвет.

Другие платиновые металлы мешают, образуя при указанных условиях определения более или менее интенсивно окрашенные растворы.

Интересно влияние иридия на результаты количественного определения родия, так как при разделении по методу, описанному выше, родий, в конце концов, остается с этим элементом и отделяется от него осаждением хлоридом титана (III); некоторая часть иридия при этом соосаждается вместе с металлическим родием. В растворе, содержащем 50 γ родия и около 200 γ иридия (IV), было найдено 17 γ родия при анализе по описываемому ниже методу; измерялась желтая окраска, полученная после разбавления водой. Погрешность была бы, пожалуй, меньше, если бы при соответствующей длине волны измеряли прозрачность крас-

<sup>3</sup> Иванов, ЖРФХО 49, 601 (1910); Singleton, Ind. Chemist 3, 121 (1927).

ного раствора, получаемого при разбавлении соляной кислотой; иридий после нагревания с хлоридом олова (II) образует коричневый раствор.

#### Специальные растворы

*Хлорид олова (II)*, 10%-ный раствор  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 2 н. соляной кислоте.

*Стандартный раствор родия*, 0,01%-ный. Его можно приготовить, если 10 мг мелко измельченного металлического родия сплавлять с 1—2 г пиросульфата калия в кварцевом тигле до тех пор, пока весь металл не перейдет в раствор. Сплав растворяют в 1 н. серной кислоте и разбавляют до 100 мл той же кислотой.

#### Ход анализа

Нейтральный или лишь слабокислый анализируемый раствор с содержанием от 10 до 100  $\gamma$  родия помещают в обычную или в плоскодонную пробирку, служащую для сравнения окрасок (размер  $18 \times 150$  мм), разбавляют до 5 мл водой и добавляют 10,0 мл хлорида олова (II). Перемешивают и 1 час нагревают в кипящей воде. Одновременно обрабатывают таким же путем стандартные растворы, которые будут служить для сравнения или для построения калибровочной кривой. Охлаждают до комнатной температуры и разбавляют до 50 мл в мерной колбе 2 н. соляной кислотой или водой. Если разбавляют соляной кислотой, прозрачность окрашенного в красный цвет раствора определяют тотчас при зеленом или синем светофилтре; во втором случае раствору дают постоять 1 час при комнатной температуре и затем определяют экстинкцию с синим светофилтром.

При определении очень малых количеств родия растворы лучше сравнивать в обычных пробирках (стр. 58). Таким путем можно открыть еще 1  $\gamma$  родия по слабому розовому оттенку раствора при поперечном сечении 2 см<sup>2</sup>.

## ГЛАВА XXXVII

### РТУТЬ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

В отсутствие больших количеств металлов, образующих сульфиды, малорастворимые в кислой среде, ртуть можно выделить, осаждая ее сероводородом. В качестве коллектора можно использовать сульфид меди. Осадок растворяют в хлорной воде и удаляют большую часть избытка хлора продуванием воздуха, а остаток — добавлением восстановителя, например хлорида гидроксилamina. Ртуть также можно отделить, медленно пропуская раствор, имеющий pH 5—7, через слой асбеста с нанесенным на нем сульфидом кадмия<sup>1</sup>. Таким путем можно выделить ртуть в количестве 98% или более из 200 мл раствора, содержащего 0,5 г ртути.

Ртуть можно извлечь из минеральнокислого раствора (1 н.)<sup>2</sup> посредством дитизона; при этом она одновременно отделяется от свинца, кадмия, цинка и никеля, которые в этих условиях почти не реагируют с реактивом. С помощью этого реактива можно даже отделить ртуть от меди, если только отношение  $\text{Cu} : \text{Hg}$  не слишком неблагоприятно. Это делается дробным извлечением, т. е. встряхиванием анализируемого кислого раствора с небольшими порциями разбавленного раствора дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде до тех пор, пока окраска вытяжек из оранжевой (окраска дитизоната ртути) не перейдет в красно-фиолетовую [дитизонат меди (II)]. Более простым способом отделения меди от ртути является извлечение ее в кислой среде, содержащей бромиды или иодиды (в последнем случае добавляют также сернистую кислоту в качестве восстановителя); ртуть при этом не извлекается, а связывается в комплекс<sup>3</sup>. Ртуть затем можно извлечь дитизоном после подщелачивания раствора (или доведения pH его до 6, если в качестве комплексобразователя применять бромиды). От малых количеств серебра ртуть можно отделить, экстрагируя сначала

<sup>1</sup> Ballard, Thornton, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 893 (1941).

<sup>2</sup> При более высокой кислотности большие количества хлоридов препятствуют извлечению ртути. При кислотности, равной 1 н., ртуть можно полностью извлечь даже при концентрации хлоридов, равной 0,2 н.

<sup>3</sup> При другом варианте этого метода раствор дитизонатов меди и ртути (II) в четыреххлористом углероде встряхивают с кислым раствором бромида или иодида. Медь остается при этом в органическом растворителе, ртуть же переходит в водный слой (стр. 413).

оба металла дитизоном и затем встряхивая экстракт с разбавленным раствором хлорида или роданида для разложения дитизоната серебра; ртуть при этом остается в органическом растворителе.

Другим методом выделения следов ртути является электролиз на медной проволоке, которую после осаждения на ней ртути нагревают в капилляре, причем ртуть возгоняется и собирается в виде металла<sup>4</sup>. Этим методом отделения пользуются редко, если конечное определение ртути производят колориметрически.

Для выделения ртути из некоторых видов неорганических веществ достаточно простого нагревания при высокой температуре. Так, например, чтобы выделить ртуть из горных пород и минералов, навеску вещества в 20—100 г нагревают несколько часов при 800° в фарфоровой трубке в токе воздуха. Выделяющиеся с током воздуха пары ртути конденсируются в U-образной трубке, охлаждаемой жидким воздухом<sup>5</sup>.

Аналитик, занимающийся отделением и определением следов ртути, должен иметь в виду несколько источников ошибок, которые могут исказить результаты. Во-первых, нельзя считать, что ртуть является редкой примесью в реактивах, хотя она и встречается в них лишь в малых количествах. Следует обратить внимание на ее частое присутствие в соляной кислоте<sup>6</sup>. Ртуть также может быть в фильтровальной бумаге, резиновых пробках и т. д., особенно если они долго находились в атмосфере лаборатории, в которой могли быть пары ртути. Стеклоянную посуду перед употреблением хорошо промывают азотной кислотой и водой, так как стекло может сильно адсорбировать ртуть. Эта адсорбция легче всего происходит из нейтральных растворов, но даже и подкисленные растворы солей ртути могут заметно менять свою концентрацию при стоянии, особенно если они очень разбавлены. В наименьшей степени ртуть адсорбируется кварцем, но и посуда из стекла пайрекс пригодна даже для очень точных работ.

Летучесть ртути и ее соединений усложняет разложение анализируемого вещества и его подготовку для анализа, так как приходится принимать соответствующие меры предосторожности, чтобы предупредить потери ее вследствие улетучивания.

---

<sup>4</sup> При определении следов ртути применяли микрометрический метод, при котором количество ртути измеряли по диаметру выделенной капли последней. Сводку этих работ см.: Stock, B. 71, 550 (1938). О применявшихся методах см.: Z. angew. Chem. 39, 466, 791 (1926); 41, 546 (1928); 42, 429 (1929); 44, 200 (1931); 46, 62, 187 (1933); 47, 641 (1934). B. 67, 122 (1934); 71, 550 (1938); 72, 1844 (1939).

<sup>5</sup> Stock, C. 22, 39 (1934).

<sup>6</sup> Ртуть, имеющаяся в синтетической соляной кислоте, обязана своим происхождением хлору, который получают электролизом хлорида натрия с амальгамными электродами.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ДИТИЗОНОВЫЙ МЕТОД

Соли ртути (II) легко реагируют с избытком дитизона в довольно сильно кислой среде (1 н. по минеральной кислоте), образуя кетокомплекс, растворимый в четыреххлористом углеводе или хлороформе с оранжевой окраской<sup>7</sup>. Для определения ртути посредством дитизона наиболее пригоден метод смешанной окраски (стр. 106).

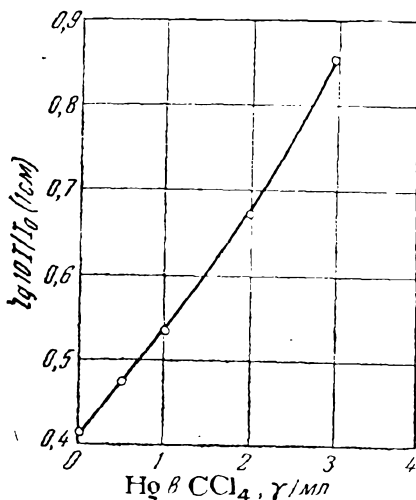


Рис. 57. Определение ртути (II) дитизоном по методу смешанной окраски (красный светофильтр).

С дитизоном в кислом растворе реагируют также медь, серебро, золото, палладий и платина (II). Малые количества серебра не мешают, если анализируемый раствор содержит в достаточной концентрации хлориды, однако медь должна быть отделена. Свинец, цинк, никель, кобальт и др. не мешают (если только они присутствуют не в очень больших концентрациях), так как константа равновесия дитизонатов этих металлов значительно меньше, чем у дитизоната ртути (II).

Можно предполагать, что висмут в заметных количествах будет мешать, так как его дитизонат устойчив в растворах разбавленных кислот.

При определении ртути по методу смешанной окраски можно применять раствор дитизона как в хлороформе, так и в четыреххлористом углеводе (ср. рис. 57).

#### Специальные растворы.

**Дитизон**, 0,001%-ный (вес/объем) раствор в четыреххлористом углеводе (ч. д. а.).

**Стандартный раствор ртути**, 0,100%-ный. 0,1354 г хлорида ртути (II) растворяют в 100 мл 1 н. серной кислоты. Разбавляя этот раствор, готовят 0,001 или 0,002%-ный раствор в 1 н. серной кислоте. Последний раствор лучше готовить свежим каждые несколько дней.

<sup>7</sup> Соли ртути (I) при этих условиях образуют желтый раствор.

### Ход анализа

Анализируемый раствор может содержать до 15 γ ртути (II) и должен быть приблизительно 1 н. по серной кислоте; его объем может составлять от 5 до 50 мл. Добавляют точно 5 мл раствора дитизона и 1 мин. встряхивают. Если при этом не получилась смешанная окраска слоя четыреххлористого углерода, то добавляют еще дитизона и снова встряхивают. Свернутой полоской фильтровальной бумаги удаляют капельки воды из трубки делительной воронки и переводят слой четыреххлористого углерода в подходящую кювету. Раствор дитизоната должен быть совершенно прозрачным. Определяют экстинкцию раствора при 500 мμ [поглощение света дитизонатом ртути (II)] или же при 625 мμ (поглощение света избыточным дитизоном). Измерение делают возможно быстрее, чтобы избежать ошибки вследствие изменения экстинкции раствора при действии света (стр. 114). Желательно все определение производить при слабом дневном освещении или же при искусственном освещении.

### В. ДИФЕНИЛКАРБАЗОНОВЫЙ МЕТОД

Дифенилкарбазон дает с солями ртути труднорастворимое сине-фиолетовое соединение, образующее коллоидные суспензии, по которым можно производить колориметрическое определение. Природа получающегося синего вещества точно неизвестна; возможно, что это комплексная соль, аналогичная соединению между дитизоном и ртутью (II). Ту же реакцию, что дифенилкарбазон, дает и дифенилкарбазид, так как он легко окисляется кислородом воздуха до карбазона. Реакция очень чувствительна, однако ей мешают многие вещества. Дифенилкарбазон был применен для определения незначительных количеств ртути после ее выделения перегонкой<sup>7а</sup>.

Дитизоновый метод определения ртути гораздо лучше дифенилкарбазидного, и потому здесь приведены лишь краткие выводы из результатов исследования, которое касается применения дифенилкарбазида в качестве реактива на ртуть<sup>8</sup>. Анализируемый раствор должен иметь рН  $4 \pm 0,3$  (пригодна буферная смесь из уксусной кислоты и ацетата натрия). Реактив добавляют в виде свежеприготовленного 1%-ного раствора в абсолютном этаноле. Интенсивность окраски не зависит от количества добавленного реактива, если только отношение количества реактива к количеству ртути равно 2 : 1 или больше. Закон Бера не строго соблюдается. Максимальная интенсивность окраски достигается за 15 мин. и затем окраска не изменяется несколько часов.

<sup>7а</sup> \* См., например: Stock, Zimmermann, Z. angew. Ch. 41, 546 (1928); Молдавский, ЖПХ 3, 955 (1930). \*

<sup>8</sup> Laird, Smith, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 576 (1938).

Электролиты вызывают образование хлопьев окрашенного вещества. Нитраты и сульфаты щелочных металлов и аммония вызывают осаждение меньше чем за 1 час, если только концентрация соли будет больше 0,003—0,004 н. Флокуляция проходит быстрее при более высоком pH. При pH меньше 6 она наступает быстро даже при отсутствии электролитов. Хлориды резко уменьшают интенсивность окраски; разрушение последней наблюдается уже при концентрации хлоридов, равной 0,0001 н. Ион аммония немного ослабляет интенсивность окраски. Многие тяжелые металлы, в том числе железо и медь, мешают, образуя окрашенные продукты. Цинк мешает, если его количество превышает количество ртути по крайней мере в 5 раз.

Соединение ртути извлекается хлороформом или четыреххлористым углеродом.

### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Малые количества ртути прежде определяли, используя образование коллоидных сульфида ртути (II), комплексной соли иодида ртути (II) и алкалоидов, например стрихнина (нефелометрически), или же по коричневой окраске, получаемой с иодидом калия и аммиаком. Эти методы для определения следов ртути в настоящее время не имеют значения.

Очень чувствительный физический метод основан на способности паров ртути поглощать свет с длиной волны 253,7 мμ<sup>9</sup>. Этот метод применим не только для определения паров ртути в воздухе (стр. 418), но и для определения следов ртути, выделенной в виде сульфида. В последнем случае сульфид (собранный на сульфиде кадмия, стр. 408) помещают в кювету с кварцевыми окошечками, нагревают до 550° для получения паров ртути и измеряют поглощение света<sup>10</sup>. Таким путем можно определить менее 0,1 γ ртути.

## III. ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИЗОНОВОГО МЕТОДА

### А. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Ниже приведены два метода определения следов ртути в веществах биологического происхождения. Первый метод очень прост и дает весьма удовлетворительные результаты. Второй более сложен и требует значительно больше времени для выполнения, но он также дает удовлетворительные результаты.

<sup>9</sup> Müller, Z. Physik 65, 739 (1930); Müller, Pringsheim, Naturwissensch. 18, 364 (1930); Zemansky, Phys. Rev. 36, 919 (1930).

<sup>10</sup> Ballard, Thornton, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 893 (1941).



## 1. Определение дитизона с применением бромид<sup>11</sup>

Главной особенностью этого метода является отделение ртути от меди встряхиванием хлороформенного раствора дитизонатов с подкисленным раствором бромид калия. Ртуть при этом переходит в водную фазу, в которой ее можно затем определить по методу смешанной окраски после доведения pH раствора до 6. Висмут даже в количестве, превышающем в 100 раз количество ртути, не мешает определению; также не мешает и серебро. Анализируемое вещество разлагают, просто нагревая его со смесью азотной и серной кислот в колбе с обратным холодильником. Количества ртути от 8 до 90  $\gamma$  (в одном случае 1  $\gamma$ ), добавленные к 5—50 г вещества растительного и животного происхождения (кровь, печень, моча, молочный порошок, капуста и т. п.), были определены по этому методу с удовлетворительной точностью (наибольшие отклонения составляли —8% и +6%).

**Прибор.** Полулитровая двухгорлая колба для перегонки из стекла пайрекс, снабженная обратным холодильником и капельной воронкой (50 мл).

### Специальные растворы

**Соляная кислота, 0,25 н.** Готовят из кислоты, очищенной перегонкой, и сохраняют в склянке из стекла пайрекс.

**Хлорид гидроксилamina, 20%-ный водный раствор.** Для удаления следов металлов, реагирующих в кислом растворе, его встряхивают с несколькими порциями дитизона (0,01%-ный в хлороформе), равными  $\frac{1}{10}$  объема раствора гидроксилamina.

**Бромид калия, 40%-ный водный раствор.** Подщелачивают 1 л раствора 1—2 каплями 6 н. едкого натра и удаляют следы тяжелых металлов, встряхивая с раствором дитизона, пока последние вытяжки его не будут оставаться зелеными. Оставшийся в водном растворе дитизон можно извлечь хлороформом после слабого подкисления. Затем раствор снова делают очень слабо щелочным, добавляя едкий натр, и сохраняют в склянке из стекла пайрекс.

**Буферный раствор, 150 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 38 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в литре раствора.** Удаляют тяжелые металлы, встряхивая с дитизоном, и затем освобождают водный раствор от избытка дитизона, взбалтывая с большим количеством хлороформа. Сохраняют в склянке из стекла пайрекс.

<sup>11</sup> Laug, Nelson, J. Assoc. Official Agr. Chem. 25, 390 (1942).

*Дитизон*, 5,5 мг в 1 л очищенного перегонкой хлороформа. Для сохранности можно добавить 1% абсолютного этанола.

#### *Ход анализа*

От 5 до 25 г анализируемого вещества (10—100 γ Hg) помещают в колбу для разложения и постепенно добавляют из капельной воронки 30 мл или больше смеси концентрированных ч. д. а. серной и азотной кислот (1 : 1). Осторожно нагревают, избегая бурной реакции и чрезмерного вспенивания. После того как большая часть вещества перешла в раствор, продолжают разложение еще 2 часа, нагревая полным пламенем газовой горелки. Если во время разложения начинается обугливание, то небольшими порциями добавляют еще азотной кислоты. К концу разложения при веществах, содержащих много жира, в колбе иногда остаются крупные хлопья жирных кислот; их можно отфильтровать, не вызывая этим потери ртути. Холодный раствор разбавляют до подходящего объема и для дальнейшего анализа берут  $\frac{1}{10}$  часть раствора.

Аликвотную часть анализируемого раствора помещают в делительную воронку (емкостью 250 мл), содержащую 50 мл 0,25 н. соляной кислоты, добавляют 5 мл хлорида гидроксил-амин и 10 мл дитизона и 1 мин. энергично встряхивают. Дают слоям разделиться и хлороформенную фазу переводят в другую делительную воронку, содержащую 50 мл 0,25 н. соляной кислоты. Повторяют извлечение раствора другими 10 мл раствора дитизона и хлороформенный раствор также переводят во вторую делительную воронку. Соединенные во второй делительной воронке хлороформенные экстракты промывают, встряхивая их с соляной кислотой в течение 0,5 мин.

Затем хлороформенный раствор количественно переводят в третью делительную воронку, содержащую 50 мл 0,25 н. соляной кислоты, и добавляют 5 мл бромид калия. Энергично встряхивают, по крайней мере 0,5 мин., чтобы перевести ртуть в водную фазу. Выпускают и отбрасывают хлороформенный слой, содержащий дитизонат меди, и водный слой промывают 5—10 мл хлороформа. Удаляют хлороформ из воронки возможно полнее, добавляют 10 мл буферной смеси, чтобы довести pH раствора приблизительно до 6, затем приливают 10,0 мл раствора дитизона и встряхивают в течение 1 мин. Когда хлороформенный слой отстоится от взвешенных капелек воды, его сливают в подходящую кювету, закрывают ее и определяют прозрачность при 490 мμ. Последняя операция должна производиться в затемненном помещении из-за того, что дитизонат ртути (II) чувствителен к свету (стр. 114). Необходимо ставить слепой опыт.

## 2. Определение дитизоном после выделения сульфида <sup>12</sup>

При этом методе анализируемое вещество разлагается смесью соляной кислоты и хлората калия. Избыток хлора удаляют и ртуть осаждают в виде сульфида, применяя в качестве коллектора сульфид меди. Выделенную ртуть переводят в раствор и отделяют от большей части меди, экстрагируя ртуть дитизоном из раствора в 1 н. серной кислоте. Дитизиновые вытяжки встряхивают с подкисленным серной кислотой раствором перманганата калия, причем дитизонат разрушается и ртуть переходит в водную фазу. Удалив избыток перманганата посредством хлорида гидроксилamina, раствор испытывают на возможное присутствие следов окислителей, встряхивая его с очень малым объемом дитизона, и, если они не найдены, ртуть определяют по методу смешанной окраски (или же экстрактивным титрованием). При наличии окислителей ртуть снова извлекают дитизоном, затем опять переводят в водный раствор перманганатом и определяют, как указано выше.

При добавлении к пробам от 5 до 100  $\gamma$  ртути было найдено от 82 до 100% введенного количества (большей частью 90—95%). Без сомнения, небольшая потеря происходит при разложении вещества. Малые количества (до 50  $\gamma$ ) золота, платины, палладия и серебра не мешают определению ртути.

### Специальные растворы

*Дитизон*, 0,001%-ный (вес/объем) в хлороформе.

*Соляная кислота*. В ней может быть примесь ртути и поэтому ее очищают следующим образом. Концентрированную соляную кислоту разбавляют равным объемом воды, добавляют  $\frac{1}{10}$  объема концентрированной серной кислоты, перегоняют и собирают первые  $\frac{3}{4}$  дистиллата.

*Хлорид гидроксилamina*. 25 г соли растворяют в 100 мл воды, добавляют 85 мл н. едкого натра и встряхивают с малыми порциями концентрированного раствора дитизона в хлороформе до тех пор, пока последний не будет оставаться зеленым. Затем раствор встряхивают с хлороформом; последние порции хлороформа должны быть бесцветными. Раствор отфильтровывают, добавляют 120 мл 3 н. серной кислоты, отфильтровывают выпавший осадок и фильтрат разбавляют до 500 мл. 1 мл полученного раствора соответствует 50 мг хлорида гидроксилamina.

*Раствор меди*, содержащий Cu 10 мг/мл. 3,9 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл раствора. В случае надобности раствор можно очистить от следов ртути, добавляя немного сульфида натрия. Раствор оставляют на несколько дней и затем фильтруют.

<sup>12</sup> Reith, van Dijk, Chem. Weekblad 37, 186 (1940).

### Ход анализа

Разложение анализируемого вещества. При анализе мочи ее сначала подкисляют соляной кислотой, чтобы растворить осадок фосфатов, если таковой имеется, затем отбирают 0,5 л ее и вливают в коническую колбу (750 мл). Добавляют 4 г хлората калия, 180 мл соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане 1,5 часа. Жидкость сначала становится коричневой, затем светложелтой. Если жидкость не посветлеет, добавляют еще 0,5 г хлората калия и снова нагревают 1,5 часа, пока раствор не станет светложелтым.

При исследовании органов их сначала тщательно измельчают растиранием. Количество вещества, которое нужно взять для анализа, определяется предполагаемым содержанием в нем ртути. Навеску (например 30 г) помещают в коническую колбу (300 мл), добавляют 70 мл соляной кислоты, 10 мг  $Mn^{II}$  в качестве катализатора и 1 г хлората калия. Накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане. Когда выделившийся хлор свяжется, добавляют хлорат порциями по 0,5—1,0 г. Пробу можно считать разложившейся, если в течение 1,5 часа после добавления последней порции хлората калия раствор остается светложелтым, а не становится коричневым. Следует учесть общее количество израсходованного хлората калия и взять такое же количество его для слепого опыта.

Охлаждают, отфильтровывают через вату, промытую предварительно соляной кислотой, и промывают соляной кислотой, а затем водой (например, 25 и 25 мл соляной кислоты, затем 125 и 100 мл воды). Концентрация соляной кислоты в фильтрате должна составлять около 5%.

Осаждение ртути сероводородом. К полученному раствору добавляют 5 мл хлорида гидросиламина и 10 мг меди и 0,5—1 час пропускают через раствор сероводород. Затем, закрыв пробкой, дают осадку постоять 3—24 часа, после чего отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр (например, № 4), причем стараются возможно меньше переносить осадок на фильтр. Осадок не промывают, но пропускают через колбу воздух, чтобы вытеснить сероводород. В колбу с осадком и на фильтр наливают по 10 мл хлорной воды и затем пропускают еще хлор в оба раствора. Чтобы быть уверенным в разложении сульфидов, осадку дают постоять в течение часа, после чего в нем не должно быть черных частичек. Раствор сливают через фильтр и фильтрат собирают в колбе (200 мл); фильтр затем промывают водой. Объем фильтрата вместе с промывными водами должен быть меньше 100 мл.

Извлечение ртути дитизоном. К раствору прибавляют 2,5 мл концентрированной серной кислоты и через него

15—20 мин. просасывают промытый водой воздух для удаления большей части хлора. Оставшийся хлор связывают, добавляя 5 мл хлорида гидроксилamina, и оставляют на ночь (на 16 час.).

Раствор переливают в делительную воронку и извлекают *небольшими* порциями дитизона, выпуская каждую прореагировавшую его порцию в другую делительную воронку. Пока в растворе присутствует ртуть, хлороформенный слой окрашивается в оранжевый цвет. Если извлечение ртути практически закончилось, следующая порция дитизона остается зеленой около 0,5 мин., затем становится коричневой или фиолетовой (окраска дитизоната одно- или двухвалентной меди). На этой стадии извлечение дитизоном прекращают и последнюю вытяжку прибавляют к остатку.

Разложение дитизоната ртути (II). Соединенные хлороформенные вытяжки промывают, встряхивая с 10 мл воды, и хлороформенный слой спускают в другую делительную воронку. В первой делительной воронке, содержащей водный слой, остается несколько капель хлороформенного раствора; добавляют туда еще немного хлороформа, встряхивают и опять выпускают его во вторую делительную воронку. К промытой хлороформенной вытяжке приливают 15 мл 1 н. серной кислоты и 0,5 мл 0,1 н. перманганата калия. Встряхивают до тех пор, пока хлороформенный слой не станет почти бесцветным (или же чуть желтоватым), и после этого встряхивают еще 2—3 мин., чтобы быть уверенным в полноте разложения всего дитизоната. Уничтожают окраску водного слоя, добавляя раствор хлорида гидроксилamina, прибавляют его избыток в несколько капель и тщательно взбалтывают до растворения всей двуокиси марганца. Хлороформ затем сливают в другую делительную воронку и, чтобы извлечь ртуть, которая могла в нем остаться, встряхивают его несколько минут с 10 мл 1 н. серной кислоты и 0,2 мл перманганата калия. Добавляют для просветления смеси несколько капель раствора хлорида гидроксилamina, хорошо встряхивают и водный слой присоединяют к первому водному раствору.

Соединенные водные растворы испытывают на присутствие окислителей, добавляя 0,3 мл 0,001 %-ного дитизона и встряхивая. Если хлороформенный раствор окрашивается в оранжевый цвет, то переходят к колориметрическому определению по методу смешанной окраски, производя его так, как описано ниже. Если же хлороформенный слой становится желтым, то это указывает на присутствие окислителей и ртуть необходимо снова извлечь следующим образом. Раствор встряхивают с последовательными порциями по 1 мл дитизона, пока не будут получены 3 последовательные вытяжки зеленого цвета. Соединенные вытяжки промывают небольшим количеством воды, разлагают дитизонат ртути (II) серной кислотой и несколькими каплями перманганата

по предыдущему, обесцвечивают хлоридом гидроксилamina и, наконец, снова испытывают на наличие окислителей.

**Колориметрическое определение.** Полученный водный раствор вместе с дитизоном, добавленным при испытании на наличие окислителей, переводят в пробирку с притертой пробкой (размер  $18 \times 150$  мм). Добавляют небольшими порциями раствор дитизона, хорошо встряхивая после каждого добавления, пока его окраска не будет слегка отличаться от окраски раствора чистого дитизоната ртути (II). В другую такую же пробирку вливают столько серной кислоты (лучше предварительно насыщенной хлороформом) и хлорида гидроксилamina, сколько их содержится в пробирке с анализируемым раствором. Приливают точно такой же объем дитизона, какой был добавлен в пробирку с пробой, и при сильном встряхивании добавляют стандартный раствор хлорида ртути (II), пока оттенки хлороформенных слоев не сравняются. Чтобы избежать ошибки вследствие присутствия небольших количеств меди, не следует добавлять большой избыток дитизона, так как чем больше его, тем большие количества меди переходят в хлороформ (стр. 95).

Слепой опыт необходимо проводить через все стадии анализа.

### **Б. ВОЗДУХ**

Определение паров ртути в воздухе лучше всего производить, измеряя при помощи специальных приборов поглощение ультрафиолетового света с длиной волны  $253,7$  м $\mu$ <sup>13</sup>. Этим путем можно открыть 5  $\gamma$  ртути в 1 м<sup>3</sup> воздуха. Менее удовлетворительны химические методы, из которых в качестве типичного можно привести следующий<sup>14</sup>.

#### **Ход анализа**

Исследуемый воздух пропускают со скоростью 60—80 л в час через две поглотительные пробирки, каждая из которых содержит 5 мл 0,1 н. перманганата и 5 мл 10%-ной серной кислоты. По окончании пропускания воздуха раствор разбавляют до определенного объема и отбирают для анализа аликвотную часть его. Добавляя небольшой избыток щавелевой кислоты при комнатной температуре (или же хлорида гидроксилamina, см. стр. 417), восстанавливают перманганат и затем встряхивают с 0,5—1 мл 0,001%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде или хлороформе. Полученную окраску измеряют фотометром или же сравнивают с окраской приготовленных аналогичным способом стандартов (стр. 410).

<sup>13</sup> Описание приборов и техники работы с ними см.: Woodson, Rev. Sci. Instruments 10, 308 (1939); Hanson, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 119 (1941); Shepherd, Schuhmann, Flinn, Hough, Neal, J. Research 26, 357 (1941).

<sup>14</sup> Кузятинa, Зав. лаб. 8, 174 (1939).

## ГЛАВА XXXVIII

### РУТЕНИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Макрометод отделения рутения в виде летучей четырехокиси, вероятно, применим и к следам этого элемента, но до сих пор это не подтверждено. Отделение по этому методу выполняется следующим образом<sup>1</sup>. Раствор, из которого была отогнана четырехокись осмия, выпаривают досуха на водяной бане, к остатку прибавляют немного соляной кислоты и жидкость выпаривают. Выпаривание с соляной кислотой повторяют, пока не прекратится выделение окислов азота. Остаток растворяют в серной кислоте (1 : 3) и раствор выпаривают до появления паров последней<sup>2</sup>. Раствор переводят в специальную перегонную колбу (стр. 372) и разбавляют водой с таким расчетом, чтобы получить концентрацию серной кислоты около 10% по объему, затем добавляют 10%-ный бромат в количестве, равном объему анализируемого раствора. Раствор нагревают до кипения и, пропуская через прибор медленный ток воздуха, ведут перегонку 1,5 часа. Перегоняющуюся четырехокись рутения поглощают соляной кислотой (1 : 1), насыщенной двуокисью серы. Для уверенности в полноте выделения рутения добавляют бромата (около  $\frac{1}{4}$  взятого ранее количества) и перегонку продолжают еще 1 час.

Выделить рутений из дистиллата можно гидролитическим осаждением гидрата окиси рутения (III). Раствор с поглощенным рутением сначала выпаривают на водяной бане почти досуха, добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты и, накрыв стакан часовым стеклом, 0,5 часа нагревают на водяной бане. Добавляют воды (примерно в 5 раз больше объема кислоты) и кипятят для перевода всего рутения в раствор<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Gilchrist, Bur. Standards J. Research 3, 993 (1929); 12, 283 (1934); Gilchrist, Wichers, J. Am. Chem. Soc. 57, 2555 (1935).

<sup>2</sup> Цель этой обработки — удаление хлоридов, мешающих отгонке четырехокиси рутения. Рутений можно перегонять и прямо из раствора, из которого был отогнан осмий, если добавить бромат натрия и азотной кислоты, однако тогда для полной перегонки его (при макроколичествах) требуется по крайней мере 3,5 часа. Удаление соляной кислоты перед перегонкой, кроме того, еще предохраняет от возможного выделения двуокиси рутения из стенок перегонной колбы. Перегонка четырехокиси рутения из щелочного раствора в присутствии хлора не рекомендуется из-за возможных потерь рутения вследствие захватывания его осажденной гидроокисью иридия.

<sup>3</sup> Для колориметрического определения этот раствор можно применить без дальнейшей обработки.

Если в растворе имеется осадок кремнекислоты, его отфильтровывают. Раствор нагревают до кипения и обрабатывают 10%-ным бикарбонатом натрия до образования осадка (если количество рутения в растворе очень мало, то, быть может, целесообразно добавить немного какой-либо соли алюминия, чтобы выпадающая гидроокись его служила коллектором). Прибавляют раствор индикатора бромкрезолпурпурного и продолжают добавлять бикарбонат, пока окраска индикатора не перейдет из желтой в синюю (рутений полностью осаждается при  $\text{pH} = 6$ ). Для коагулирования осадка раствор кипятят 5 мин. и отфильтровывают через пористый стеклянный или фарфоровый фильтрующий тигель. Осадок можно промыть 1%-ным сульфатом аммония и для колориметрического определения рутения (стр. 423) растворить в разбавленной соляной кислоте.

Для поглощения четырехокси рутения вместо соляной кислоты, насыщенной двуокисью серы, можно применять и другие растворы. Для этой цели, например, рекомендована 3%-ная перекись водорода (не содержащая ацетанилида)<sup>4</sup>. При перегонке по описанному методу из объема около 225 мл в двух растворах перекиси водорода, имевших соответственно объемы 35 и 15 мл, можно было количественно уловить 10 мг рутения.

Поглотительные растворы следует охлаждать льдом. Перекись водорода, остающуюся после поглощения, разрушают кипячением с небольшим количеством соляной кислоты (0,5 мл на 100 мл раствора). Этот метод выделения рутения перед его колориметрическим определением мог бы, кажется, иметь некоторые преимущества перед другими и его следует подробнее изучить.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРИМЕНЕНИИ ТИОМОЧЕВИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

При нагревании кислых растворов солей рутения с тиомочевой и ее производными типа  $S = C \begin{cases} N=R_2 \\ N=R_2 \end{cases}$ , где R — водо-

род, алкил, арил или группа NHR, образуются интенсивно окрашенные продукты реакции. Осмий также реагирует с некоторыми из этих соединений. Различные реактивы этого типа были изучены с качественной стороны<sup>5</sup>; результаты исследований частью сведены в табл. 50. Соединения рутения с реактивами 5, 7 и 8

<sup>4</sup> Rogers, Beamish Russell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **12**, 561 (1940). Эти авторы осаждают рутений тионалидом из растворов, полученных после его поглощения.

<sup>5</sup> Steiger, Mikrochem. **16**, 193 (1934—35).



## Реактивы, дающие цветные реакции с солями рутения

№	Реактив	Окраска соединения с рутением	Открываемый минимум $\gamma/\text{мл}$
1	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NHCH}_3 \end{cases}$	Синяя	0,08
2	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	Синяя	0,08
3	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NHCH}_3 \end{cases}$	Красная	0,13
4	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	Фиолетовая	0,13
5	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{NHNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	Красная $\rightarrow$ зеленая	0,14
6	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовая	—
7	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовая	0,025
8	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	Фиолетовая	0,017
9	$\text{HS}-\text{C} \begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовая	0,025
10	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{NHNH}_2 \\ \text{NHNH}_2 \end{cases}$	Красная	0,6
11	$\text{S}=\text{C} \begin{cases} \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовая	—

(а может быть и с другими) можно экстрагировать эфиром. Осмий реагирует с 6, 7, 9, 11 (зеленая окраска) и не реагирует с реактивами 2, 3, 5.

Рубеановая кислота также реагирует с рутением (синяя окраска, открываемый минимум 0,2  $\gamma$ /мл)<sup>6</sup>.

Оттенок и интенсивность окраски, образуемой тиомочевинной с солями рутения, заметно зависит от концентрации кислоты. В интервале кислотности от 0,1 н. до 4 н. (соляная кислота) окраска изменяется от зеленоватой до синей, и интенсивность ее воз-

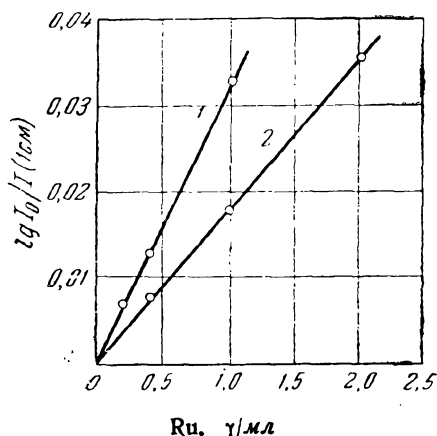


Рис. 58. Определение рутения:

1 — фенилтиосемикарбазидом; 2 — тиомочевинной.

10 мл, при нагревании с тиомочевинной слегка мутнеет; 25  $\gamma$  рутения в том же объеме мути не дают. Соли железа (III) образуют муть вследствие выделения серы.

Из других производных тиомочевины в качестве реактивов для определения рутения был испытан фенилтиосемикарбазид, который при нагревании в кислых растворах образует с рутением красивую красную или красно-фиолетовую окраску. Интенсивность окраски больше в 4 н. соляной кислоте, чем в 1 н. Чувствительность открытия рутения с этим реактивом выше, чем с тиомочевинной. Визуальная чувствительность — около 0,5  $\gamma$  рутения на  $\text{см}^2$ . Окрашенное соединение можно экстрагировать из разбавленных кислых растворов бутанолом; уже 0,5  $\gamma$  рутения заметно окрашивает 0,5 мл бутанола.

Соли железа (III) мешают, образуя муть или красную окраску, если количества их не очень малы. Влияние железа практически не имеет значения, так как рутений перед определением, как правило, всегда выделяют, отгоняя его четырехокись. 5 и 10  $\gamma$

растает с увеличением кислотности. В 6 н. соляной кислоте получается фиолетовая окраска примерно такой же интенсивности, как и синяя при 4 н. Реакцию удобно производить при кислотности 2—4 н., предпочтительно при 4 н. Окраска образуется при нагревании быстро и относительно устойчива. Для разбавления кислых растворов до определенного объема можно применять воду. Продукт реакции, по-видимому, очень мало растворим. Раствор, содержащий 50  $\gamma$  рутения в объеме

<sup>6</sup> Wölbling, Steiger, Mikrochem. 15, 295 (1934).

рутения в присутствии 0,1 мг железа (III) дали при определении соответственно 7 и 11 γ. Восстановление солей железа (III) посредством хлорида олова (II) для подавления реакции железа мало пригодно, так как уменьшается интенсивность окраски, вызываемой рутением при этих условиях.

#### *Ход анализа*

К 10 мл испытуемого раствора, 4 н. по соляной кислоте, содержащим до 25 γ рутения (или больше, если реактивом служит тиомочевина), прибавляют 0,5 мл свежеприготовленного 1%-ного спиртового раствора фенилтиосемикарбазида или 0,5 мл 5%-ного водного раствора тиомочевины. Нагревают 10 мин. в кипящей водяной ванне, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до 25 мл или до меньшего объема. Определяют немедленно по разбавлению прозрачность раствора, применяя синий или зеленый светофильтр (при фенилтиосемикарбазида) или же красный (при тиомочевине).

#### **Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ**

Среди многих других цветных реакций на рутений можно указать следующие реакции, которые могут иметь значение для количественного определения этого элемента.

Соли рутения (III) в соляной кислоте окрашивают раствор в интенсивный коричневый цвет. Интенсивность окраски очень зависит от концентрации кислоты, увеличиваясь с ее повышением. В 6 н. соляной кислоте чувствительность составляет приблизительно 0,5 γ/см<sup>2</sup>. Хлорокомплекс почти не экстрагируется этилацетатом из соляной кислоты (1 : 1).

Роданиды с солями рутения (III), взятыми в невысоких концентрациях в растворах разбавленных кислот, дают яркорозовую окраску. Окраска сильнее в разбавленной соляной кислоте (0,2—1 н.), чем в более концентрированной (4 н.). Чувствительность в 0,2 н. соляной кислоте соответствует 0,5 γ/см<sup>2</sup> или еще меньшему количеству рутения. Фосфорная кислота и фториды уменьшают интенсивность окраски или же совершенно ее разрушают; так же действует и хлорид олова (II). Окрашенное соединение можно экстрагировать бутанолом.

о-Оксихинолин с солями рутения (III) в ацетатной среде окрашивает раствор в зеленый цвет. Оксихинолат можно экстрагировать хлороформом.

Аммиачный раствор рутения, нагретый с тиосульфатом натрия, окрашивается в розовый цвет.

## ГЛАВА XXXIX

### СВИНЕЦ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Важными методами отделения малых количеств свинца являются: 1) экстрагирование посредством дитизона, 2) осаждение в виде сульфида, 3) электролитическое выделение в виде двуокиси свинца или металла, 4) соосаждение сульфата свинца с сульфатом стронция или бария и 5) осаждение в виде хромата или фосфата. Какой из этих методов следует применить в каждом частном случае, решают в зависимости от природы анализируемого вещества; иногда для удовлетворительного отделения необходимо применять комбинацию двух методов.

**Экстрагирование дитизоном.** Этот метод часто является простейшим методом отделения свинца. Применяя небольшой избыток раствора дитизона в четыреххлористом углеводе или в хлороформе, свинец можно полностью извлечь из слабощелочного раствора, содержащего цитрат или тартрат, которые предотвращают выпадение гидроокисей других металлов. При хлороформе оптимум <sup>1</sup> рН 8,5—11, при четыреххлористом углеводе он равен <sup>2</sup> 8—10. Если брать значительный избыток дитизона, как это обычно бывает при практической работе, то, применяя хлороформ в качестве растворителя, можно извлечь свинец количественно <sup>3</sup> при рН = 8.

Если в качестве комплексообразователя брать цианид, то дитизоном, кроме свинца, экстрагируются лишь висмут, таллий и олово (II), но тем не менее целый ряд веществ может затруднять проведение анализа. Ион железа (III) с цианидом в щелочной среде образует феррицианид, окисляющий дитизон. Поэтому, если железо присутствует в заметных количествах, рН раствора должен быть возможно малым, насколько это совместимо с пол-

<sup>1</sup> Clifford, Wichmann, J. Assoc. Official Agr. Chem. 19, 124 (1933)

<sup>2</sup> Müller, Z. anal. Chem. 113, 164 (1938).

<sup>3</sup> На полноту выделения свинца дитизоном при различных рН сильно влияет природа аниона, присутствующего в растворе. Так, при прочих равных условиях до 90% свинца экстрагируются хлороформом: а) при рН = 6,3 из среды, содержащей соляную кислоту и цианид; б) при рН = 6,8 из ацетатных растворов; в) при рН = 7,3 из аммиачно-тартратного раствора; г) при рН = 8,5 из среды, содержащей цитрат, цианид и аммиак. Для практически полного извлечения из среды, содержащей цитрат, цианид и аммиак, требуется рН = 9,5. Biefeld, Patrick Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 275 (1942).

нотой извлечения свинца, или же должен быть добавлен хлорид гидроксилamina. В щелочной среде дитизон может быть окислен также медью. Большие количества цианида затрудняют извлечение свинца и поэтому к раствору следует добавлять лишь столько цианида, сколько его необходимо для связывания посторонних металлов. Щелочной раствор должен быть свободен от осадка, могущего окклюлировать свинец (стр. 113). Извлечение дитизоном не удается в присутствии большого количества магния (или кальция) и фосфатов. Фосфаты этих металлов мало растворимы в аммиачно-цитратном растворе и, выпадая в осадок, захватывают много свинца. Оловянная кислота также сильно удерживает свинец, и если имеется много олова, его следует удалить, лучше всего в виде летучего бромида (стр. 448).

Висмут в малых количествах (от 0,5 до 1 мг) отделяли от свинца, экстрагируя его хлороформенным раствором дитизона при  $\text{pH} = 2$ . Реакция при этой кислотности протекает медленно<sup>4</sup>. Если применять раствор дитизона в четыреххлористом углероде, то висмут следует извлекать при  $\text{pH} 2,8-3,0$ . Извлечение висмута при  $\text{pH} = 3,0$  не достаточно полно, однако его остается так мало, что он не мешает при последующем колориметрическом определении свинца<sup>5</sup>. При  $\text{pH} 3,6-4,0$  свинец мало экстрагируется. Можно точно определить свинец в присутствии 5 мг висмута, если из раствора с относительно большой концентрацией цианидов экстрагировать весь свинец вместе с некоторой частью висмута и затем последний отделить при  $\text{pH} = 3,0$  (стр. 436). Иногда отделяют свинец от висмута<sup>6</sup>, встряхивая хлороформенный раствор дитизонатов с фталатным буферным раствором, имеющим  $\text{pH} = 3,4$ . Свинец переходит в водный раствор, висмут остается в хлороформе. При относительно больших количествах висмута немного его переходит в водный слой, из которого его можно затем извлечь дитизоном.

Дробным извлечением из цианидного раствора свинец можно удовлетворительно отделить от таллия (стр. 437).

При определении свинца в силикатах и биологических материалах, которые содержат мало тяжелых металлов, реагирующих с дитизоном, часто бывает выгодно выделить свинец, экстрагируя его дитизоном из щелочного цитратного раствора без добавления цианидов. Раствор дитизонатов в четыреххлористом углероде или хлороформе встряхивают затем с разбавленной (0,02 н.) соляной или азотной кислотой. Дитизонат свинца при этом раз-

<sup>4</sup> Willoughby, Wilkins, Kraemer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, 285 (1935). Horwit, Cowgill, J. Biol. Chem. 119, 553 (1937) экстрагируют висмут при  $\text{pH} 3-3,5$ .

<sup>5</sup> Fischer, Leopoldi, Z. anal. Chem. 119, 182, 184 (1940).

<sup>6</sup> Bamburg, Burkey, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 904 (1942).

лагается и свинец переходит в ионной форме в водную фазу, в которой его легко определить. При этом ходе анализа свинец отделяется от меди (дитизонат которой не разлагается разбавленной кислотой) и от железа; последнее окисляет дитизон в щелочной среде и поэтому его не должно быть в растворах, в которых требуется определять свинец. Во многих случаях нет необходимости в предварительном специальном отделении свинца из раствора, содержащего цианиды: свинец определяют непосредственно в присутствии, например, цинка, добавляя цианид и экстрагируя стандартным раствором дитизона.

**Осаждение сульфида.** Малые количества свинца нельзя вполне осадить сероводородом из разбавленного минеральнокислого раствора, даже если применять коллектор, как, например, сульфид меди или серебра<sup>7</sup>. Его следует осаждать при pH, близком к 3, в присутствии цитрата, который добавляют для удержания в растворе фосфатов железа и некоторых других элементов. В качестве коллектора добавляют немного меди. К осаждению сульфида свинца прибегают при анализе веществ, содержащих много фосфатов и много кальция или магния (например, костяная зола), при которых нельзя применять экстрагирование дитизоном.

**Электролитическое выделение в виде металла или двуокиси.** Электролитическое выделение свинца в виде металла было рекомендовано для отделения его из растворов, получаемых после разрушения биологических материалов<sup>8</sup>.

Пользуясь вращающимся сетчатым катодом (5—6 в; 0,2—0,5 а), можно практически полностью выделить несколько микрограммов свинца из 20—50 мл аммиачно-цитратного раствора. Выделение железа и меди сводят к минимуму, добавляя к раствору цианид калия.

Электролитическое выделение в виде двуокиси часто применяется для отделения малых количеств свинца. Условия электролиза см. на стр. 439. В отсутствие значительных количеств таких веществ, как железо и фосфор, можно получить удовлетворительные результаты (см. табл. 53, стр. 439).

При электролизе растворов, содержавших железо или фосфор, выделение свинца в виде двуокиси идет неполно<sup>8</sup>.

**Соосаждение с сульфатом стронция.** Образование смешанных кристаллов между сульфатами свинца и стронция (стр. 34) может служить основанием для хорошего метода выделения малых количеств свинца из очень разбавленных растворов. Этим путем можно практически полностью выделить свинец<sup>7</sup>. Осадок сульфатов стронция и свинца сплавляют с карбонатом натрия и

<sup>7</sup> Rosenqvist, Am. J. Sci. 240, 359 (1942).

<sup>8</sup> Bamber, Cholak, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 504 (1941).

сплав выщелачивают водой, чтобы получить карбонаты стронция и свинца, которые после тщательного промывания для удаления сульфатов можно растворить в кислоте.

**Осаждение в виде хромата или фосфата.** Растворимость хромата свинца в слабокислых растворах, содержащих уксусную кислоту и ацетат, весьма мала и поэтому небольшие количества свинца часто выделяют в виде этого соединения.

В приблизительно нейтральных растворах (рН 6,6—7,4) осаждается двойной хромат свинца и калия (см. стр. 116). В качестве коллектора для хромата свинца, вероятно, можно применить хромат бария.

Малые количества свинца можно успешно выделить, добавляя аммиак к раствору, содержащему кальций и фосфаты<sup>9</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ДИТИЗОНОВЫЙ МЕТОД

Дитизон, без сомнения, наилучший реактив для определения следов свинца. При правильном выполнении дитизоновый метод дает превосходные результаты<sup>10</sup>, если приняты меры против возможных источников ошибок (стр. 113).

Первые из описанных методов<sup>11</sup> для определения свинца основывались на колориметрировании по методу одноцветной окраски либо красного дитизоната свинца, либо эквивалентного свинцу количества дитизона, которое получается, если дитизонат свинца в органическом растворителе взбалтывать с разбавленной кислотой. Источник ошибки при этом методе — необходимость удалять из органического растворителя избыток дитизона встряхиванием со слабощелочной жидкостью; при этом с промывной жидкостью возможна потеря некоторого количества свинца (стр. 105). Так как потеря возрастает с увеличением щелочности промывной жидкости, то естественно стремление применять для промывания растворы лишь очень слабо щелочные, но тогда удаление дитизона происходит труднее и некоторое ко-

<sup>9</sup> Осаждение свинца совместно с оксалатом кальция не дает удовлетворительных результатов. Fairhall, Кеепан, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3075 (1941).

<sup>10</sup> О сравнении методов определения свинца в биологических материалах (спектрографического, дитизонного и дифенилкарбазидного) см.: Cholak, Hubbard, McNary, Story, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **9**, 488 (1937). Эти авторы пришли к заключению, что дитизоновый и спектрографический методы дают одинаково хорошие результаты, хотя последний следует предпочесть, если в распоряжении имеются лишь малые количества вещества. По дифенилкарбазидному методу получаются пониженные результаты (— 0,07 мг), однако метод пригоден, если определяют относительно большие количества свинца.

<sup>11</sup> Fischer, Leopoldi, Wiss. Veröffentlich. Siemens-Konzern **12**, 44 (1933); Z. angew. Chem. **47**, 90 (1934).

личество его может остаться в растворе (ошибку, вызванную этим обстоятельством, уменьшают, применяя соответствующие светофильтры при сравнении окрасок). Потери свинца при промывании характеризуются следующими данными<sup>12</sup>: если 25 мл раствора дитизоната свинца в четыреххлористом углероде, содержащего 38,5 γ свинца, встряхивали с равным объемом аммиака (1 : 200) в течение 1 мин., то в водной фазе было найдено 6,4 γ свинца. В действительности при анализе получаются меньшие потери, так как для промывания берется меньше аммиака и, кроме того, в растворе вначале имеется избыток дитизона. Если в качестве растворителя берут хлороформ, то при однократном промывании теряется меньше свинца, но зато приходится делать для полного удаления дитизона большее число извлечений, так что порядок ошибки получается тот же. Для получения правильных результатов при методе одноцветной окраски стандартные растворы готовят точно так же, как и анализируемый, и они должны содержать приблизительно равное количество свинца<sup>13</sup>. Метод стандартных серий следует предпочесть методу уравнивания; при надлежащем выполнении он совершенно свободен от указанных недостатков.

### 1. Метод смешанной окраски

При этом методе свинец сначала необходимо перевести в раствор, имеющий определенный объем и кислотность. Это легко сделать, экстрагируя анализируемый раствор дитизоном до полного извлечения свинца и встряхивая затем полученный раствор дитизоната свинца в четыреххлористом углероде или хлороформе с разбавленной кислотой для перевода свинца в водную фазу. После доведения раствора до должного pH (около 9,5) добавлением аммиачного раствора цитрата (или тартрата) и цианида его встряхивают с подходящим избытком хлороформенного раствора дитизона.

Концентрацию дитизоната свинца в органическом растворителе, содержавшем дитизон первоначально в определенной концентрации, очевидно, можно найти двумя способами<sup>14</sup>: а) изме-

<sup>12</sup> Clifford, Wichmann, J. Assoc. Official Agr. Chem. 19, 140 (1936).

<sup>13</sup> По методу одноцветной окраски можно получить результаты (см. сноску 12), точные приблизительно до 1 γ.

<sup>14</sup> Имеется и третий способ, по которому прозрачность раствора, содержащего дитизонат свинца и дитизон, определяют при двух длинах волн (520 и 660 мμ), соответствующих областям максимального поглощения света дитизонатом свинца и дитизоном. Концентрацию свинца затем можно найти по номограмме, в которой концентрация отнесена к логарифму прозрачности при двух длинах волн. Kozelka, Kluchesky, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 484 (1941).



ря поглощение сине-зеленого света раствором дитизоната свинца, или б) измеряя поглощение красного света избытком дитизона в жидкости и вычисляя результаты по калибровочной кривой, которая должна быть построена при тех же условиях.

Метод (б) более чувствителен, так как дитизонат свинца очень мало поглощает свет с длиной волны, большей, чем 600  $m\mu$ <sup>15</sup> (рис. 18, стр. 108), тогда как сам дитизон заметно поглощает и при 520  $m\mu$  — максимуме абсорбции дитизоната свинца. При методе (б) необходимо, чтобы большая часть взятого дитизона оставалась в органическом растворителе. Это требование выполняется, если применяют хлороформенный раствор дитизона и если водная фаза имеет рН 9,5—10,0, т. е. при условиях, при которых большая часть свинца в системе находится в виде дитизоната. В этих и близких к ним границах рН распределение дитизона между двумя фазами более чувствительно к небольшим изменениям рН, чем распределение дитизоната свинца, и поэтому, если возможны небольшие колебания рН, следует предпочесть метод (а). Обычно, однако, рН раствора можно без затруднения поддерживать постоянным.

Линейное соотношение между экстинкцией и концентрацией дитизоната свинца получается при обоих методах, если только вести измерение при достаточно монохроматическом свете, так как растворы и дитизона и дитизоната свинца в хлороформе и четыреххлористом углероде подчиняются закону Бера.

Приводимый ход анализа предназначался для определения следов свинца в биологических материалах после соответствующей подготовки пробы (стр. 445), однако с незначительным видоизменением его можно применить и к другим веществам. Ход анализа сходен с описанными у других авторов<sup>16</sup>.

## Р е а к т и в ы

**Вода.** Перегнанная в приборе из стекла пайрекс. Не должна давать реакции на свинец.

**Хлороформ.** Очищают перегонкой (стр. 111).

**Раствор дитизона (А),** 50 мг дитизона (без специальной очистки) в 1 л хлороформа. Защищают от действия света.

<sup>15</sup> Значения длин волн, приводимые здесь, относятся к растворам в четыреххлористом углероде, однако соответствующие значения для растворов в хлороформе почти такие же.

<sup>16</sup> Bamber, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 400 (1939); Hubbard, ibid. 9, 493 (1937); Clifford, Wichmann, J. Assoc. Official Agr. Chem. 19, 130 (1936). Описание метода, при котором свинец и висмут определяют одновременно по измерению прозрачности раствора дитизонатов в четыреххлористом углероде приблизительно при 450, 510 и 560  $m\mu$ , см.: Clifford, J. Assoc. Official Agr. Chem. 26, 25 (1943).

*Раствор дитизона (Б)*, 50 мг очищенного дитизона в 1 л перегнанного хлороформа. Сохраняют в темноте, желательно в холодильном шкафу. Для большей сохранности можно к раствору добавить 1% этанола (стр. 111).

*Аммиак*. Холодную дважды перегнанную воду насыщают газообразным аммиаком из баллона. При отсутствии последнего перегоняют концентрированный раствор аммиака.

*Азотная кислота (1:100)*. Бесцветную концентрированную кислоту (если необходимо, предварительно перегнанную в приборе из стекла пайрекс<sup>17</sup>) разбавляют в 100 раз водой.

*Раствор цитрата аммония*, 50 г в 100 мл воды. Подщелачивают аммиаком (рН 8,5—9) и извлекают несколькими порциями дитизона (раствор А), пока не будет удален весь свинец. Избыток дитизона удаляют встряхиванием с хлороформом.

*Раствор цианида калия*, 10 г в 100 мл воды. Цианид калия в случае необходимости очищают от свинца следующим образом. Готовят приблизительно насыщенный водный раствор (50 г в 100 мл воды) и взбалтывают его с небольшими порциями дитизона до тех пор, пока весь свинец не будет удален (до зеленой окраски последней хлороформенной вытяжки). Избыток дитизона из водной жидкости извлекают хлороформом и разбавляют раствор до концентрации цианида в 10%.

*Раствор хлорида гидроксилamina*, 20 г в 100 мл воды. Если необходимо, свинец и другие тяжелые металлы удаляют следующим путем. К раствору 20 г реактива примерно в 65 мл воды, содержащему несколько капель крезолпурпурного, добавляют аммиак до появления желтой окраски и затем 1 мл 5%-ного раствора диэтилдитиокарбамина натрия. Извлекают раствор хлороформом, пока карбаминаты металлов и избыток реактива не будут удалены. Для испытания на полноту извлечения реактива последнюю хлороформенную вытяжку встряхивают с разбавленным раствором соли меди; желтая окраска при этом не должна появляться. Затем к раствору хлорида гидроксилamina добавляют соляную кислоту (если нужно очищенную перегонкой), пока не появится розовое окрашивание, и разбавляют до 100 мл водой.

*Аммиачно-цианидный раствор*. 20 г цианида калия и 150 мл концентрированного аммиака (уд. вес 0,90) разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

---

<sup>17</sup> Концентрированная кислота ч. д. а. может содержать 10—30 γ свинца в литре.

**Стандартный раствор нитрата свинца, 0,00100%-ный в азотной кислоте (1 : 100).** Этот раствор лучше готовить свежим перед употреблением, разбавляя 0,100%-ный раствор (0,160 г сухого нитрата свинца в 100 мл раствора, подкисленного азотной кислотой).

#### **Ход анализа**

Выделение свинца. Анализируемый раствор или его аликвотную часть с содержанием от 1 до 100 γ свинца вливают в делительную воронку с притертой пробкой. Добавляют 15 мл цитрата аммония, 1 мл хлорида гидроксилamina и несколько капель индикатора тимолсинего. Затем добавляют аммиак, пока раствор не станет щелочным, и 5 мл (или, если требуется, больше) цианида калия. Доводят pH раствора до 8,5—9 (зеленоватая окраска индикатора), приливают 2—5 мл дитизона (А) и встряхивают 15 сек. Если приблизительное количество свинца неизвестно, обычно рекомендуется добавлять раствор дитизона небольшими порциями, например по 1 мл, встряхивая после каждого добавления, пока окраска хлороформенного слоя не начнет отличаться от красной окраски дитизоната свинца. Таким образом получают представление о количестве свинца, что можно затем использовать при конечном определении (1 мл чистого 0,005%-ного дитизона эквивалентен приблизительно 20 γ свинца). Хлороформ сливают в другую делительную воронку, извлекают анализируемый раствор новой порцией дитизона (2—5 мл), добавляют эту вытяжку к первой и, если необходимо, извлекают третий раз. Последняя вытяжка не должна иметь смешанной окраски. Соединенные хлороформенные вытяжки взбалтывают с 10—20 мл воды, отделяют хлороформ в делительную воронку, водный слой извлекают 1—2 мл дитизона и добавляют последний к основной дитизоновой вытяжке.

Хлороформенную вытяжку взбалтывают последовательно с двумя порциями по 25 мл азотной кислоты (1 : 100). Фактически весь свинец переходит в первую порцию кислоты; вторая порция служит главным образом для споласкивания воронки. Водные вытяжки соединяют в делительной воронке; если же будет взята аликвотная часть раствора, то их переводят в мерную колбу (50 мл) и доводят до метки. Предполагая наличие висмута, можно сделать реакцию на него и удалить его из раствора на этой стадии анализа (см. примечание 4). Капельки дитизона удаляют взбалтыванием с небольшим количеством хлороформа и отделяют его. Раствор в воронке приводят во вращательное движение, чтобы собрать мелкие капельки хлороформа в одну, которую удаляют, оставляя отверстие крана заполненным хлороформом. Если имеется пленка или капля хлороформа на поверх-

ности водного раствора, воронку оставляют открытой, пока хлороформ не испарится. Трубку воронки высушивают свернутой полоской фильтровальной бумаги.

**Определение свинца.** Выделенный свинец можно определить несколькими способами.

*а) Посредством фотометрирования при 510 мμ* (определяют поглощение света дитизонатом свинца). Если берут аликвотную часть раствора, содержащего выделенный свинец, то ее разбавляют до 50 мл азотной кислотой (1:100). В зависимости от приблизительного количества свинца, определяемого по объему дитизона, израсходованного на его выделение (см. выше), добавляют соответствующий точно отмеренный объем стандартного раствора дитизона, который готовят разбавлением раствора (Б) чистым хлороформом<sup>18</sup>, соблюдая следующие соотношения:

Содержание свинца, γ . . . . .	0—5	0—10	0—25	0—50	0—100
Концентрация дитизона, мг/л . .	5	10	10	10	10
Объем дитизона, мл . . . . .	5	5	10	20	35

Затем добавляют 10 мл аммиачно-цианидной смеси, взбалтывают 1 мин. и дают отделиться слоям. Если хлороформ окрашен в красный цвет (признак того, что дитизона взято мало), добавляют еще 5 мл 0,001%-ного раствора дитизона и снова взбалтывают. Выпускают небольшую часть хлороформенного раствора через трубку воронки, чтобы заменить хлороформ в отверстии крана, и оставшийся прозрачный раствор переводят в подходящую кювету, которую закрывают, чтобы устранить испарение. Определяют экстинкцию раствора при 510 мμ (можно пользоваться светофильтром, составленным из стекол Wratten 45 и 5). Другую кювету прибора заполняют водой. Калибровочную кривую строят для каждого интервала содержания свинца, отбирая подходящее количество последнего в 50 мл азотной кислоты (1:100), насыщают раствор хлороформом и поступают, как в случае анализируемого раствора. Запасной 0,005%-ный раствор дитизона в чистом хлороформе (раствор Б), сохраняемый в темноте при 10°, должен лишь незначительно изменяться за несколько недель. Тем не менее прозрачность приготовленных из него разбавленных растворов дитизона надо всегда определять при анализе для того, чтобы исключить ошибку из-за возможного

<sup>18</sup> Длина кюветы, применяемой при колориметрировании раствора, зависит от типа прибора (фотоэлектрический или визуальный фотометр) и, конечно, от светофильтра, если им пользуются. Если раствор окрашен так сильно, что нельзя точно измерить его прозрачность, то его разбавляют до определенного объема хлороформом.

изменения концентрации, происшедшего со времени построения калибровочной кривой. Примеры см. в табл. 51.

Таблица 51

Определение свинца дитизоном по методу смешанной окраски  
(хлороформ, 510 м $\mu$ )

Взято Pb, $\gamma$ . . .	2,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0
Найдено Pb, $\gamma$ . . .	2,0	5,0	11,0	20,0	30,0	41,0	49,5

б) *Посредством фотометрирования при 610 м $\mu$*  (определение абсорбции избытка дитизона<sup>19</sup>). К азотнокислому раствору выделенного свинца добавляют 10 мл аммиачно-цианидного раствора и затем 15 мл хлороформенного раствора дитизона, содержащего 4—5 мг/л, при количестве свинца 0—15  $\gamma$ , или 15 мл дитизонного раствора, содержащего 12 мг/л, при количестве свинца 15—50  $\gamma$ . Если известно, что свинца меньше 5  $\gamma$ , то можно достичь большей точности, применяя 15 мл раствора дитизона с содержанием 2 мг/л. Тщательно взбалтывают, наполняют кювету длиной 1 см хлороформенным слоем (не содержащим капелек воды) и определяют прозрачность раствора при 610 м $\mu$ . Содержание свинца определяют по калибровочной кривой. Рекомендуется кривую проверять при каждом анализе. Для проверки кривой, построенной для содержания свинца 0—15  $\gamma$ , применяют раствор дитизона (15 мл, 4 мг/л), а для кривой 15—50  $\gamma$  пользуются стандартом с 15  $\gamma$  свинца. Если отсчет отклоняется от соответствующей первоначальной точки калибровочной кривой, абсциссы точек кривой можно сместить на равные расстояния, так как используемые части всех кривых по существу параллельны.

в) *По методу стандартных серий*. Аликвотную часть анализируемого раствора с содержанием 0,5—3,0  $\gamma$  свинца переносят

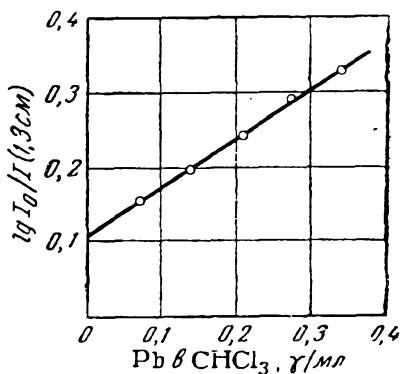


Рис. 59. Определение свинца дитизоном по методу смешанной окраски.

50 мл раствора свинца (10—50  $\gamma$  Pb) в HNO<sub>3</sub> (1 : 100) смешивали с 10 мл аммиачно-цианидной смеси и встряхивали с 20 мл 0,001%-ного раствора дитизона в хлороформе. 2 мл вытяжки были разбавлены до 14,7 мл и затем определена прозрачность в кювете 1,3 см приблизительно при 510 м $\mu$  (в контрольной кювете—вода).

<sup>19</sup> Guetzel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 639 (1939).

в пробирку размером  $18 \times 150$  мм, закрывающуюся стеклянной пробкой, добавляют на каждые 5 мл раствора свинца в азотной кислоте (1:100) по 1,0 мл аммиачно-цианидного раствора и 2,0 мл раствора дитизона в хлороформе с концентрацией 8—10 мг/л. Тщательно взбалтывают 10—15 сек., дают осесть хлороформу и сравнивают его оттенок с оттенками хлороформенных слоев соответствующей серии стандартов, полученных таким же путем. Пробирки сравнивают на белом фоне.

Для количеств свинца, меньших чем 0,5 γ, берут 1 мл раствора дитизона.

г) *Посредством колориметрического титрования.* Аликвотную часть раствора, содержащую до 5 γ свинца, помещают в пробирку ( $18 \times 150$  мм) со стеклянной пробкой. Для эффективного взбалтывания объем раствора не должен превышать 10 мл. На каждые 5 мл раствора добавляют по 1 мл аммиачно-цианидного раствора и затем, при взбалтывании после каждого добавления, достаточное количество раствора дитизона в хлороформе (8—10 мг/л), чтобы получилась пригодная для сравнения смешанная окраска (от сине-фиолетовой до красно-фиолетовой). В другую такую же пробирку прибавляют такие же объемы реактивов — азотной кислоты (1:100), аммиачно-цианидной смеси и дитизона, как и в первую пробирку. Затем из бюретки или пипетки, градуированной до 0,01 мл, прибавляют 0,001%-ный раствор свинца в пробирку для сравнения, хорошо встряхивая после каждого добавления, пока оттенок хлороформенного слоя не сравняется с оттенком хлороформа в пробирке, содержащей анализируемый раствор.

Примечания. 1. В найденное количество вводят поправку на количество свинца, вводимое с реактивами или из посуды. Для этого проводят слепой опыт через все стадии анализа, включая стадию обработки образца.

2. Конечный раствор дитизоната свинца не должен подвергаться действию сильного света. Без заметных изменений его можно хранить 12 час. и, может быть, даже более продолжительное время, если держать его в холодильном шкафу и предохранять от испарения. Лучше, однако, определять прозрачность раствора непосредственно по его получению, особенно при определении очень малых количеств свинца.

3. Фосфаты являются нежелательной примесью в цианиде калия, так как они могут осаждать свинец в конечном растворе и этим понизить результаты, особенно если раствору дать постоять некоторое время перед экстракцией дитизоном. Поэтому как только к анализируемому раствору будет прибавлен аммиачно-цианидный раствор, следует сейчас же взболтать его с дитизоном. Цианид калия можно очистить, приготовляя горячий насыщенный раствор и быстро упаривая его кипячением до кристаллизации; однако обычно такая очистка его не требуется.

4. Чтобы отделить висмут от свинца, поступают следующим образом. К анализируемому раствору (стр. 431, 6 строка снизу) добавляют 2 капли тимолсинего и доводят pH раствора до 3 (или немного больше), осторожно добавляя разбавленный аммиак, пока индикатор не станет

интенсивно желтым (для сравнения добавляют тимолсиний к равному объему воды). Взбалтывают раствор в течение 2 мин. с 1—2 мл 0,001%-ного (вес/объем) раствора дитизона. Если хлороформ остается зеленым, заключают об отсутствии заметных количеств висмута. Оранжевая или смешанная окраска хлороформа указывает на наличие висмута, который удаляют взбалтыванием несколько раз с малыми (2—3 мл) порциями 0,005%-ного дитизона, пока последняя порция не будет оставаться зеленой после 2—3-минутного взбалтывания. Наконец, чтобы быть уверенным в том, что висмут полностью экстрагирован, испытывают водный раствор, взбалтывая его не меньше 2 мин. с 1—2 мл 0,001%-ного дитизона. Хлороформенный слой должен оставаться зеленым. Доводят pH раствора до 8,5, добавляя аммиак, и продолжают определение в соответствии с данными выше указаниями. Для отделения висмута от свинца можно также придерживаться метода, описанного на стр. 425.

5. Если присутствует олово, необходима специальная обработка пробы (стр. 447 и 519).

## 2. Метод одноцветной окраски<sup>20</sup>

Этот метод менее точен, чем метод смешанной окраски, однако при определении свинца в присутствии больших количеств висмута и таллия он дает лучшие результаты.

### Р е а к т и в ы

*Раствор дитизона*, 6 мг очищенного дитизона в 100 мл перегнанного четыреххлористого углерода.

*Аммиак* (стр. 430).

*Раствор хлорида гидроксилamina*, насыщенный в холодной воде. Готовят незадолго перед употреблением.

*Раствор цианида калия (А)*, 5 или 10%-ный, не содержащий свинца.

*Раствор цианида калия (Б)*, 0,5%-ный, не содержащий свинца.

*Раствор цитрата аммония*, 500 г/л. Из раствора необходимо удалить свинец, экстрагируя его раствором дитизона (стр. 430).

*Стандартный раствор свинца* (стр. 431).

### Ход анализа

Если присутствуют металлы, осаждаемые аммиаком, раствор смешивают с цитратом аммония, чтобы воспрепятствовать их осаждению, и добавляют аммиак до слабощелочной реакции по лакмусу. Приливают раствор цианида калия (А) в количестве, достаточном для превращения присутствующих посторонних тяжелых металлов в цианидные комплексы. Обычно достаточно для этого 3—5 мл 5%-ного цианида калия на 10 мл анализируемого

<sup>20</sup> Fischer, Leopoldi, Z. anal. Chem. 119, 164 (1940).

раствора, однако при определении следов свинца в присутствии больших количеств цинка, меди, серебра и т. п. могут потребоваться 10 мл или больше 10%-ного цианида калия. Чтобы предотвратить помехи со стороны окислителей, как, например, иона  $\text{Fe}^{3+}$ , добавляют 1 мл раствора хлорида гидроксилamina, нагревают до кипения и охлаждают до комнатной температуры. Раствор извлекают в делительной воронке малыми порциями (по 3—5 мл) дитизона, пока слой четыреххлористого углерода не перестанет окрашиваться в красный цвет. Соединенные вытяжки отделяют от водной фазы и взбалтывают с несколькими миллилитрами цианида калия (раствор Б). Слой четыреххлористого углерода отделяют и снова промывают цианидом калия. После второго промывания слой четыреххлористого углерода должен быть практически освобожден от дитизона, а водный слой бесцветен, хотя допустима слабая окраска его. Наконец, промывают несколькими миллилитрами воды.

Конечное определение свинца производят различными способами. Разбавив раствор дитизоната свинца до определенного объема четыреххлористым углеродом, экстинкцию его измеряют спектрофотометром или фильтрфотометром (пригоден световой фильтр с максимумом прозрачности при 520—530 мμ). Концентрацию свинца находят по калибровочной кривой. Можно также сравнивать со стандартным раствором дитизоната свинца в колориметре Дюбоска или же применить метод стандартных серий (см. определение свинца в силикатных породах, стр. 443). Дитизонат также можно превратить в эквивалентное количество дитизона, встряхивая раствор в четыреххлористом углероде с 0,1—0,2 н. азотной кислотой и измеряя или сравнивая со стандартом интенсивность окраски полученного зеленого раствора (при измерении применяют световой фильтр с максимумом пропускания при 610 мμ). Чтобы удалить капельки воды из четыреххлористого углерода, можно его профильтровать через небольшой беззольный фильтр, промытый предварительно разбавленной азотной кислотой и высушенный при 100°. Раствор дитизона для сравнения получают, обрабатывая определенное количество свинца так же, как обработан анализируемый раствор.

Определение свинца в присутствии больших количеств висмута (1 мг). Анализируемый раствор должен содержать не более 25 γ свинца и 5 мг висмута. Добавляют 1 мл раствора цитрата аммония и затем аммиака до слабощелочной реакции по лакмусу. Затем приливают на каждые 10 мл анализируемого раствора 10 мл 10%-ного цианида калия и встряхивают 3—5 мин. с 2 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде (3 мг дитизона в 100 мл растворителя). Удобно применять механическое взбалтывание, так как извлечение свинца



в присутствии больших количеств висмута протекает медленно. Отделяют слой четыреххлористого углерода, извлекают следующими 2 мл дитизона и продолжают такое извлечение до тех пор, пока окраска последней вытяжки не будет чисто оранжевой (цвет дитизоната висмута). Для уверенности в полноте извлечения свинца последнюю вытяжку взбалтывают с тремя небольшими порциями 1%-ного цианида калия. Если после такой обработки слой четыреххлористого углерода остается розовым, то анализируемый раствор еще раз встряхивают с дитизоном. Соединенные вытяжки, содержащие весь свинец и немного висмута, взбалтывают с 5 мл азотной кислоты (1:100), отделяют водную фазу, доводят pH раствора до 2,8—3 (яркожелтая окраска тимолинового) и 3—4 мин. взбалтывают с малыми порциями дитизона (6 мг/100 мл), пока дитизон не будет оставаться зеленым.

Водный раствор промывают четыреххлористым углеродом, подщелачивают раствор аммиаком, добавляют 5 мл 5%-ного цианида калия и 1 мл раствора хлорида гидроксиламина и определяют свинец, в соответствии с данными выше указаниями.

Определение свинца в присутствии таллия. К анализируемому раствору, содержащему до 500 γ таллия, добавляют 0,5—1 мл цитрата аммония, слабо подщелачивают аммиаком и добавляют 10 мл 10%-ного цианида калия. Экстрагируют несколько раз порциями по 2 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде (40 мг/л). Первые вытяжки содержат свинец, последние — свинец вместе с таллием или один таллий. И свинец и таллий образуют дитизонаты красного цвета, которые нельзя отличить друг от друга по внешнему виду; их, однако, можно различить следующим образом. Взбалтывают каждую

Таблица 52

Определение свинца дитизоном  
(в присутствии висмута и таллия)

Посторонние элементы . .	Bi								Tl			
	0,1*1	0,1*1	0,5*1	1,0*1	1,0*1	5,0*2	5,0*2		0,15	0,3	0,75	0,75
Количество, мг .												
Взято Pb, γ . . .	9,5	9,5	18,7	7,4	7,4	9,8	7,4	9,5	4,8	9,5	9,5	
Найдено Pb, γ . .	10,0	9,0	17,7	7,1	8,3	8,3	6,9	10,6	4,2	8,2	10,6	
Ошибка, γ . . .	+0,5	-0,5	-1,0	-0,3	+0,9	-1,5	-0,5	+1,1	-0,6	-1,3	-1,1	

\*1 Висмут экстрагировали дитизоном при pH 2,8—3,0.

\*2 После дробного извлечения свинца из цианидного раствора частично экстрагированный висмут удаляли при pH 2,8—3,0.

вытяжку с двукратным объемом 0,5%-ного цианида калия. При этом разлагается лишь дитизонат таллия, и, если окраска была вызвана только последним, четыреххлористый углерод обесцвечивается. Соединенные вытяжки промывают 0,5%-ным цианидом калия, чтобы удалить избыток дитизона, разбавляют до определенного объема четыреххлористым углеродом и определяют свинец по методу одноцветной окраски (табл. 52) <sup>21</sup>.

Примечание. 1. Для промывания следует брать 0,5%-ный цианид калия, а не аммиак (1:200), так как с последним могут реагировать другие тяжелые металлы, находящиеся в каплях водного раствора, увлеченных слоем четыреххлористого углерода.

0,5%-ный цианид калия имеет рН около 11,4 и поэтому можно предполагать, что некоторое количество свинца будет теряться, если раствор дитизоната свинца в четыреххлористом углероде промывать цианидом. Действительно, после того как 19,6 г свинца были экстрагированы в соответствии с вышеописанным ходом анализа, а затем раствор в четыреххлористом углероде был в течение 5 сек. дважды промыт 0,5%-ным цианидом калия (порциями по 5 мл) и дважды водой (по 5 мл), было найдено в среднем 18,5 г. Ошибку компенсируют тем, что стандартный раствор обрабатывают таким же путем <sup>21</sup>.

2. Превращение дитизоната свинца в дитизон иногда имеет преимущество, что растворы дитизона длительное время сохраняются без изменения. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде практически не изменяется в течение месяца, если его покрыть слабокислым раствором хлорида гидроксиламина и сохранять в коричневой склянке из рассеянном дневном свете <sup>21</sup>. Почти так же стабилизирует растворы дитизона 0,1 н. серная кислота. Между тем растворы дитизоната свинца нельзя сохранить без изменений в течение такого длительного периода. При хранении в коричневой склянке раствор дитизоната свинца не изменяется за 4 дня, но значительно разлагается за 15 дней. Если покрыть такой раствор щелочным раствором цианида, то скорость разложения увеличивается <sup>21</sup>.

3. В присутствии таких металлов, как цинк, кадмий и др., избыток цианида надо увеличить. Несмотря на высокую щелочность полученного раствора, свинец можно извлечь количественно, если принять избыток дитизона. При определении свинца в металлическом цинке, содержащем всего около 0,001% свинца, добавляли 40 мл 10%-ного цианида калия к 5 мл раствора, содержащим 1 г цинка <sup>22</sup>

#### Б. ТЕТРАМЕТИЛДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНОВЫЙ МЕТОД

Свинец можно определить колориметрически, выделив его сначала электролизом в виде двуокиси и обработав последнюю тетраметилдиаминодифенилметаном, окисляющимся при этом до интенсивно окрашенного в синий цвет дифенилметанового красителя <sup>23</sup>.

Следующий ход анализа <sup>24</sup> иногда предпочитают дитизонному, особенно в том случае, когда присутствуют такие металлы

<sup>21</sup> Fischer, Leopoldi, Z. anal. Chem. 119, 164 (1940).

<sup>22</sup> Fischer, Metall. u. Erz. 35, 87 (1938).

<sup>23</sup> Trillat, C. r. 133, 1205 (1903).

<sup>24</sup> Müller, Z. anal. Chem. 113, 161 (1938).

как железо, цинк, висмут и галлий (табл. 53)<sup>25</sup>. Его можно применить при количествах свинца, превышающих 5 γ. Серьезно мешают выделению свинца в виде двуокиси хлориды и фосфаты, и поэтому обычно свинец предварительно выделяют в виде сульфида.

Таблица 53

**Определение свинца тетраметилдиаминодифенилметаном**  
(после электролитического выделения свинца в виде двуокиси)

Взято свинца γ	Найдено свинца γ	Посторонние элементы	Взято свинца γ	Найдено свинца γ
6	7,5	100 γ Bi	0	1
8	9	500 γ Bi	0	0
15	15	50 γ Bi	15	20
17	18,5	500 γ Bi	20	18
43	42	2 000 γ Zn	12	14
63	60	100 γ Tl	23	24
		100 γ Mn	18	16,5
		10 000 γ Fe	10	14
		10 000 γ Fe	55	56
		5 000 γ Fe	6	8

**Реактив**

Раствор тетраметилдиаминодифенилметана, 50 мг в 100 мл чистой (перегнанной) ледяной уксусной кислоте. Тетраметилдиаминодифенилметан следует перекристаллизовать из горячего этанола, содержащего несколько капель желтого сульфида аммония; очищенные кристаллы необходимо сохранять, защищая от света. Раствор устойчив 24 часа.

**Ход анализа**

Раствор выделенного свинца должен иметь объем не больше 40 мл и должен содержать около 12 мг меди и 4—6 г нитрата аммония. Осторожно добавляют аммиак до появления синей окраски медно-аммиачного комплекса<sup>25а</sup> и затем 0,5 мл 1 н. азотной кислоты. Раствор переводят в сосуд для электролиза, разбавляют до 100 мл или до другого объема, достаточного, чтобы покрыть электроды. Берут сетчатый цилиндр в качестве анода и вращающийся катод (500—700 об/мин). Подогревают

<sup>25</sup> Müller, l. c.

<sup>25а</sup> \* Аммиака добавляют столько, чтобы окрашивание исчезало от 1 капли 20%-ной азотной кислоты. \*

раствор до 30—33° и ведут электролиз 20 мин. (2,3 в, приблизительно 0,5 а). Когда отложение свинца закончено, тщательно промывают электроды водой. Затем анод опускают в кипящую воду на одну секунду, стряхивают с него капельки воды и погружают на минуту в сосуд кольцеобразного сечения соответствующих размеров, содержащий 25,0 мл свежеприготовленного раствора тетраметилдiamiнодифенилметана. Окраску раствора сразу же после этого сравнивают с окраской полученного таким же образом стандартного раствора. Применяют светофильтр с максимумом пропускания при 570 мμ, а если количество свинца меньше 20 γ, то при 600 мμ.

Примечания. 1. После электролиза в растворе может остаться не более 1—2 γ свинца<sup>24</sup>.

2. Хотя утверждают, что в присутствии других металлов, особенно висмута, получаются хорошие результаты, однако приводимые числа (см. табл. 53) показывают некоторые отклонения. В чистых растворах точность лежит обычно в пределах 10% для количеств, больших 8—10 γ. Можно заключить, что этот метод уступает, в общем, дитизоновому методу, особенно если количество свинца менее 5 γ, так как в последнем случае электролитический метод почти совершенно не пригоден.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИЗОНОВОГО МЕТОДА

#### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

Следующий ход анализа дает надежные результаты при определении свинца в силикатных породах и минералах. В нем сохранен первоначальный ход анализа<sup>26</sup>, разработанный для определения свинца с раствором дитизона в четыреххлористом углеороде по методу одноцветной окраски с применением стандартных серий. Однако следует отметить, что после выделения свинца его можно определить и по другим методам, например с хлороформенным раствором дитизона в соответствии с общим ходом анализа, приведенным на стр. 432.

#### Специальные реактивы

*Дитизон*, 0,01%-ный (вес/объем) в четыреххлористом углеороде. Специальной очистки твердый дитизон не требует, если только количество содержащегося в нем дифенилтиокарбодиазона (стр. 109) мало.

*Дитизон*, 0,001%-ный в четыреххлористом углеороде. Готовят разбавлением 0,01%-ного раствора незадолго перед применением. Разбавленный раствор при взбалтывании с не-

<sup>26</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 464 (1937). Типичные результаты см. в табл. 54.

большим количеством разбавленного аммиака, содержащего около 0,5% цианида калия, должен стать практически бесцветным.

*Хлорная кислота, 70%-ная.* При пользовании достаточно чистой кислотой предварительная перегонка ее не является необходимой, если только не приходится определять содержание свинца в несколько микрограммов на грамм вещества.

*Плавиковая кислота.* Она обычно содержит сравнительно большие количества свинца (1—2  $\gamma$ /мл) и ее очищают перегонкой в платиновом приборе или соосаждением свинца вместе с фторидом стронция (стр. 426). В последнем случае добавляют две порции по 10 мл 10%-ного хлорида стронция к 1 л концентрированной плавиковой кислоты и после отстаивания декантируют прозрачную жидкость, обращая внимание на то, чтобы в жидкости не было взвешенных частичек фторида стронция. Этим способом содержание свинца в кислоте можно уменьшить до концентрации ниже 0,002  $\gamma$ /мл.

*Соляная кислота (1 : 1).* Предпочтительно перегнанная.

*Соляная кислота (1 : 500)* (около 0,02 н.).

*Цитрат натрия или аммония, 10%-ный.* Раствор слабо подщелачивают аммиаком и удаляют свинец и другие металлы, реагирующие с дитизоном, взбалтывая последовательно с порциями 0,01%-ного дитизона, пока слой четыреххлористого углерода не станет бесцветным или же будет иметь лишь розовый оттенок.

*Цианид калия, 5%-ный.* 1 мл раствора при разбавлении 2 мл воды и взбалтывании с 1—2 мл 0,001%-ного дитизона не должен окрашивать слой четыреххлористого углерода в розовый цвет.

*Карбонат натрия.* Если необходимо, соль можно освободить от свинца, добавляя по каплям 1—2 мл 10%-ного хлорида стронция к 100 мл почти насыщенного раствора карбоната натрия. Осадок отфильтровывают, фильтрат выпаривают в платиновой чашке и остаток слабо прокаливают.

#### Ход анализа

Разложение пробы. Отвешивают 0,25 г<sup>27</sup> мелко измельченной (100 меш) породы в платиновой чашке и добавляют 1—2 мл воды, 0,5 мл 70%-ной хлорной и 3 мл концентрированной

<sup>27</sup> Если конечное определение производят в фотометре, то необходимо брать навеску анализируемого вещества в 0,5—0,75 г и пропорционально увеличивать объемы применяемых реактивов для того, чтобы объем раствора в четыреххлористом углероде, в котором определяют прозрачность, был достаточен (5 мл) для заполнения кюветы фотометра.

ной плавиковой кислоты. Выпаривают досуха, изредка размешивая платиновым шпателем или проволокой, чтобы предупредить образование комков, и удаляют избыток хлорной кислоты более сильным нагреванием. Добавляют несколько миллилитров воды и 0,5 мл хлорной кислоты, снова выпаривают досуха и удаляют избыток хлорной кислоты. К остатку приливают 2 мл соляной кислоты (1:1) и 5 мл воды и, если необходимо, нагревают, чтобы перевести в раствор все, что может раствориться. Затем добавляют 5 мл цитрата аммония или натрия, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют аммиак до щелочной реакции по лакмусовой бумаге и затем избыток его в 0,25—0,3 мл. Если раствор становится мутным по добавлении аммиака, ему дают постоять 15 мин. и фильтруют через маленький фильтр (диаметр 40—50 мм) средней плотности, переносят остаток в чашке на фильтр и промывают 3—4 раза, применяя по 1 мл воды, содержащей по капле аммиака и раствора цитрата. Фильтрат сохраняют (раствор 1). Фильтр с осадком сжигают в платиновом тигле при невысокой температуре. Остаток смешивают с 0,1—0,2 г карбоната натрия, сплавляют и добавляют к сплаву несколько миллилитров воды. Нагревают для ускорения распада сплава и отфильтровывают раствор через фильтр диаметром 40 мм, оставляя большую часть осадка в тигле. Промывают небольшими порциями воды, беря всего 10 мл. Сохраняют фильтрат (раствор 2), фильтр переносят в платиновый тигель и сжигают при невысокой температуре. Добавляют 1 мл плавиковой и 2—3 капли хлорной кислоты, выпаривают досуха и удаляют хлорную кислоту. Остаток обрабатывают несколькими каплями воды и 1—2 каплями хлорной кислоты и снова удаляют избыток последней. Добавляют 1 мл соляной кислоты (1:1) и 2—3 мл воды и нагревают для растворения остатка. Если остается нерастворимый остаток, его повторно сплавляют с карбонатом натрия. Добавляют 1 мл раствора цитрата, затем нейтрализуют аммиаком и добавляют еще 3—4 капли аммиака (раствор 3).

Выделение свинца и других металлов, реагирующих с дитизоном. Основной раствор (раствор 1) переносят в небольшую делительную воронку, добавляют 5 мл 0,01%-ного дитизона и 0,5 мин. взбалтывают<sup>28</sup>. Если дитизон остается зеленым, взбалтывают еще 0,5 мин. Дают слоям разделиться и сливают четыреххлористый углерод в другую делитель-

---

<sup>28</sup> Если при этом не определяют одновременно медь и цинк, то к раствору добавляют еще 1 мл цианида калия и 1 мл 20%-ного хлорида гидроксилamina, чтобы перевести эти металлы в цианидные комплексы и этим предотвратить их извлечение. Благодаря этому уменьшается объем дитизона, расходуемого на извлечение свинца. Добавляют, если необходимо, еще аммиака, чтобы раствор был щелочным, и поступают далее, как описано выше.

ную воронку. Если слой четыреххлористого углерода не имеет отчетливой зеленой окраски, добавляют еще 5 мл дитизона, взбалтывают 0,5—1 мин., отделяют его и так продолжают до тех пор, пока последняя порция дитизона не будет оставаться зеленой после взбалтывания в течение, по крайней мере, 0,5 мин. Затем так же экстрагируют раствор сплава с карбонатом натрия (раствор 3) с той лишь разницей, что дитизона берут на каждое извлечение по 1—2 мл. Эти вытяжки соединяют с предыдущими. Далее к профильтрованному раствору содового сплава (раствор 2) добавляют 0,5 мл цитрата и количество соляной кислоты, достаточное для получения зеленоватого промежуточного цвета тимолсинего, и, наконец, производят экстрагирование двумя миллилитрами дитизона. Соединенные вытяжки в четыреххлористом углероде промывают 2—3 мл воды, разделяют слои, промывную воду взбалтывают с 1 мл дитизона и присоединяют последний к промывному слою четыреххлористого углерода. Важно, чтобы в отделенном слое четыреххлористого углерода не было капелек водного раствора, содержащего железо.

Отделение свинца (и цинка) от меди. Соединенные вытяжки четыреххлористого углерода взбалтывают в течение 1 мин. с 10 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 500). Если после взбалтывания слой четыреххлористого углерода остается красным, добавляют еще 1—2 мл 0,01%-ного дитизона и снова взбалтывают. Четыреххлористый углерод отделяют в другую делительную воронку и 1 мин. тщательно взбалтывают с новыми 10 мл разбавленной кислоты (1 : 500). Соединяют обе кислотные вытяжки, добавляют несколько капель четыреххлористого углерода и выпускают его, чтобы удалить возможно имеющиеся окрашенные капельки четыреххлористого углерода. Раствор переводят в мерную колбу (25 мл) и доводят до метки разбавленной кислотой. Этот раствор содержит свинец и цинк из анализируемого вещества.

В четыреххлористом углероде содержится медь (определение ее см. на стр. 320).

Определение свинца. Для определения свинца по методу стандартных серий 5 мл раствора переносят в пробирку для сравнения окрасок (стр. 58), добавляют 0,1 мл цитрата, 0,1 мл концентрированного аммиака и 1 мл цианида калия. Готовят серию стандартов (содержащих, например, 0, 0,5, 0,75... 2 γ свинца) в 5 мл разбавленной кислоты и обрабатывают их цитратом, аммиаком и цианидом. Тотчас добавляют из бюретки к анализируемому раствору и к каждому из стандартов по 2 мл 0,001%-ного раствора дитизона. Хорошо встряхивают пробирки 10—15 сек. и рассматривают сбоку на белом фоне. После первого сравнения можно произвести более точное определение путем сравнения со смесью смежных образцов стандартной серии.

В случае применения фотометра 5—10 мл раствора свинца смешивают с цитратом, аммиаком и цианидом, как указано выше, но беря по 2 мл цианида калия на 10 мл раствора свинца.

Таблица 54

Определение свинца в силикатных породах

Анализируемое вещество	Содержится Pb г/т	Найдено Pb г/т
Гранит . . . . .	4	2,5
Диабаз . . . . .	8	7
Гранит . . . . .	8	8
Гранит <sup>1</sup> . . . . .	15	12
Гранит . . . . .	35	35
Габбро . . . . .	47	41
Гранит . . . . .	55	57
Гранит <sup>2</sup> . . . . .	55	51

<sup>1</sup> Содержит 0,01% Ti, 0,02% Ag, 1% Sn.

<sup>2</sup> Содержит 0,4% Cr<sup>III</sup>, 0,6% Ba, 0,25% S. При разложении применяли азотную кислоту вместо хлорной.

Взбалтывают с 2—3 мл 0,001%-ного дитизона. Определяют прозрачность слоя четыреххлористого углерода при 525 мμ и вычисляют содержание свинца по калибровочной кривой, полученной при тех же условиях. Необходимо ставить слепой опыт, чтобы определить количество свинца, вводимого в ходе анализа с реактивами. Примеры см. в табл. 54.

## Б. ВОДА

Объем воды, который берут для анализа, зависит от концентрации свинца и метода, применяемого при конечном измерении или при сравнении окрасок. Необходимо принимать меры против потерь свинца из-за адсорбции или соосаждения его вместе с какими-либо осадками нерастворимых соединений, образующихся при стоянии отобранной для анализа воды. Пробу воды непосредственно после отбора следует подкислить соляной кислотой.

При отсутствии, как это обычно бывает, больших количеств металлов, реагирующих с дитизоном, пригоден следующий ход анализа. К пробе воды добавляют не содержащий свинца цитрат аммония или натрия до концентрации последнего приблизительно в 2% и слабо подщелачивают аммиаком (рН около 9). Экстрагируют свинец и другие металлы, реагирующие с дитизоном, несколько раз порциями 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и продолжают далее, как описано на



стр. 442 и сл. В присутствии относительно больших количеств цинка или меди применяют ход анализа в соответствии с приведенным на стр. 429.

## В. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Органические вещества можно разрушить озолением или же обработкой окисляющими кислотами. Первый способ в некоторых отношениях более удобен, однако при нем возможны потери свинца вследствие улетучивания (?) и захватывания его поверхностью чашки, в которой производится сожжение, особенно если количество золы невелико. При разрушении кислотами эти источники ошибок отсутствуют, однако в слепом опыте может получиться чрезмерно большая величина, если только не пользоваться кислотами, очищенными перегонкой.

Приводим описание обоих методов разрушения органических веществ.

### 1. Озоление сухим путем

#### *Ход анализа*

Для анализа следует брать столько вещества, чтобы в аликвотной части конечного раствора, применяемой для колориметрического определения, содержалось от 5 до 10  $\gamma$  свинца. Взятую навеску вещества помещают в фарфоровую чашку подходящих размеров, имеющую неразъединенную глазурованную внутреннюю поверхность<sup>29</sup>. Если вещество влажное, его высушивают на водяной бане или же на теплой плитке. Если вещество озоляется с трудом или же содержит очень мало золы, его смачивают несколькими миллилитрами раствора нитратов алюминия и кальция<sup>30</sup> и высушивают. Вещество затем обугливают на горелке или на плитке, дающей достаточно высокую температуру, после чего чашку помещают в муфельную печь, снабженную пирометром, и постепенно повышают температуру до 500°. Чашка должна стоять на куске асбестового картона или на фарфоровом треугольнике. Вещество не должно воспламеняться. Нагревание продолжают при температуре 500° (но не выше), пока не исчезнет уголь. Если вещество после нескольких часов прокаливания все еще темное, можно добавить 2—3 мл раствора нитратов алюминия и кальция и после

<sup>29</sup> Целесообразно чашку перед употреблением очистить, нагревая ее несколько минут с 1 н. едким натром и споласкивая ее затем разбавленной азотной кислотой и водой.

<sup>30</sup> 40 г  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и 20 г  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды (Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, стр. 396, 5-е изд., 1940).

высушивания снова прокалывать в течение часа. Если и после этого остаток остается еще темным, можно добавить 1—2 мл концентрированной азотной кислоты, высушить и осторожно прокалить.

Добавляют 10 мл соляной кислоты (или, по усмотрению, несколько больше или меньше) и нагревают почти до кипения. Если после 30-минутного нагревания не получается прозрачный раствор, то выпаривают досуха на водяной бане и остаток нагревают 15 мин. при 100—115° для обезвоживания кремнекислоты. Прибавляют в чашку 2—5 мл соляной кислоты и затем 5 мл воды, нагревают на водяной бане до полного извлечения всех растворимых веществ, добавляют еще от 3 до 5 мл раствора цитрата аммония (стр. 430) и нагревают 10 мин. Если количество нерастворившегося вещества (кремнекислоты) очень мало, то раствор отфильтровывают через стеклянный или фарфоровый фильтрующий тигель и промывают небольшим количеством разбавленной соляной кислоты. При большем количестве кремнекислоты раствор профильтровывают через небольшой беззольный фильтр, предварительно промытый разбавленной соляной кислотой, и осадок на фильтре промывают также разбавленной соляной кислотой. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель<sup>31</sup>, сжигают, добавляют около 1 мл плавиковой и несколько капель хлорной кислот и выпаривают до появления паров последней.

Остаток растворяют в нескольких миллилитрах разбавленной соляной кислоты и полученный раствор присоединяют к основному.

Холодный кислый цитратный раствор подщелачивают аммиаком (по лакмусу) и дают постоять 5 минут. Если осадок не образуется, то свинец далее определяют, как описано на стр. 431. В случае образования осадка (обычно фосфата кальция или магния), его растворяют, прибавляя на холоду соляной кислоты и доводя рН раствора до 3—3,5. Прибавляют 5 мг сульфата меди, насыщают сероводородом в течение 5—10 мин. и дают постоять час или больше. Отфильтровывают, лучше через пористый стеклянный или фарфоровый тигель; осадок не промывают. Сульфиды растворяют в нескольких миллилитрах горячей азотной кислоты, фильтр промывают водой и раствор кипятят до удаления сероводорода, после чего в нем определяют свинец в соответствии с ходом анализа, приведенным на стр. 431.

Объемы всех употребленных реактивов отмечают, чтобы точно такие же количества их взять для слепого опыта.

---

<sup>31</sup> Если может присутствовать олово, то сжигание ведут в фарфоровом тигле, а затем полученную золу переносят в платиновый тигель и обрабатывают плавиковой кислотой.

## 2. Разрушение кислотами

Серную кислоту лучше всего исключить из смеси кислот, применяемых для разрушения органического вещества, так как с ней можно ввести в пробу относительно много свинца, если ее предварительно не очищали перегонкой. При ее применении может также образоваться малорастворимый сульфат кальция, а если его не перевести полностью в раствор, то он может окклюдировать свинец. Для разрушения органического вещества можно пользоваться смесью хлорной и азотной кислот. Продажная хлорная кислота содержит мало свинца. Следующий простой способ разрушения пригоден для веществ растительного происхождения<sup>32</sup> и его можно также применить и к другим органическим материалам, в случае надобности, с некоторыми изменениями в деталях.

### *Ход анализа* <sup>33</sup>

Навеску в 4—5 г анализируемого вещества помещают в стакан из стекла пайрекс (400 мл), добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до тех пор, пока не прекратится первоначально бурная реакция. Нагревают до кипения и затем упаривают, кипятя до тех пор, пока содержимое стакана не станет почти сухим. Добавляют 10 мл азотной кислоты (1:1) и 10 мл 70%-ной хлорной кислоты. Нагревают до слабого кипения и выдерживают при этой температуре, пока со стенок стакана не будут удалены органические вещества и жидкость не станет практически бесцветной. Стакан снимают с плитки, дают охладиться в течение нескольких минут и смывают в стакан налет солей с часового стекла. Раствор выпаривают почти досуха, добавляют 5 мл соляной кислоты (1:1) и 10 мл воды и нагревают, пока в раствор не перейдет все, что может раствориться. Если необходимо, кремнекислоту отфильтровывают, прокаливают и затем обрабатывают плавиковой кислотой, как это описано на стр. 446. В полученном растворе или в его аликвотной части определяют свинец по общему ходу анализа (стр. 431). Если при подщелачивании аммиаком цитратного раствора не удастся получить прозрачный раствор, свинец выделяют в виде сульфида (стр. 446).

Ход анализа в присутствии олова. Если олово присутствует в заметных количествах, оно при обоих видах разрушения превращается в нерастворимую метаоловянную кис-

<sup>32</sup> Giesekeing, Snider, Getz, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 7, 185. (1935); аналогичный метод анализа см.: Gerriitz, ibid. 7, 167 (1935).

<sup>33</sup> См. также стр. 303.

лоту, которая может окклюлировать свинец. Большую часть выпавшей метаоловянной кислоты можно перевести в раствор и удалить в виде летучего бромида олова (IV) следующим образом<sup>34</sup>. К золе, а при разрушении кислотами — к остатку после выпаривания (см. предыдущий абзац) добавляют 15 мл или большее количество концентрированной бромистоводородной кислоты и нагревают на водяной бане. Если при озолении применялись нитраты, то выделяется бром, и раствор тогда кипятят до полного его удаления. Нитраты должны быть при этом полностью восстановлены. После растворения золы или солей смотрят, не имеется ли в растворе нерастворившаяся метаоловянная кислота. При наличии остатка добавляют 50—100 мг мелко измельченного чистого олова (с известным, возможно меньшим, содержанием свинца порядка тысячных долей процента) и осторожно кипятят, пока оно не растворится. После этой обработки раствор должен стать прозрачным. Затем добавляют 10 мл или больше 60%-ной хлорной кислоты и несколько миллилитров смеси бромистоводородной кислоты и брома (100 мл очищенной перегонкой 40%-ной HBr и 15 мл жидкого Br<sub>2</sub>). Выпаривают до появления паров хлорной кислоты, добавляя время от времени смесь брома и бромистоводородной кислоты, всего в количестве 15 мл. Когда олово и бром будут полностью удалены, охлаждают и растворяют содержимое стакана в возможно меньшем количестве горячей воды. Затем продолжают определение, как описано выше. Количество свинца, введенного с металлическим оловом, смесью брома и бромистоводородной кислоты и хлорной кислотой, определяют, ставя слепо́й опыт.

---

<sup>34</sup> Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, стр. 404, 5-е изд., 1940.

## ГЛАВА XL

### СЕРЕБРО

#### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Серебро можно успешно выделить, осаждая его сероводородом из разбавленного сернокислого или азотнокислого раствора. Этот метод пригоден в отсутствие больших количеств металлов, сульфиды которых нерастворимы в минеральнокислой среде. Кислотность раствора может быть равной приблизительно 0,1 н. Желательно отсутствие хлоридов и других галоидных солей. В качестве коллектора можно применять сульфиды меди и ртути, причем как при роданиновом, так и при медно-дитизоновом методе не нужно последующее удаление меди, если количество ее не превышает 0,5—1,0 мг; ртуть же мешает в обоих методах и ее следует удалить, осторожно прокаливая осадок. Возможно, что этим путем можно выделить ничтожнейшие количества серебра, так как сульфид серебра является одним из наиболее трудно растворимых сульфидов, и что метод будет применим к столь различным веществам, как силикаты, метеориты и биологические материалы. Однако сейчас нет еще достаточных данных о применимости этого метода при определении очень малых количеств серебра.

Экстракция при помощи дитизона в кислом растворе представляет другую возможность для отделения малых количеств серебра в отсутствие золота, палладия, ртути или больших количеств меди.

При этом методе в растворе должны отсутствовать такие анионы, которые образуют малорастворимые или комплексные соли серебра (анионы галоидоводородных или роданистоводородных кислот). Константа равновесия дитизоната серебра имеет такую величину (стр. 99), что уже малый объем дитизонного раствора достаточен, чтобы практически полностью удалить серебро из слабокислого раствора. Этим путем серебро можно отделить от умеренных количеств меди (ср. стр. 455), но разделение не удастся, если отношение  $\text{Cu} : \text{Ag}$  очень велико.

Другой метод выделения серебра, который можно применить в колориметрическом анализе (хотя первоначально он предназначался для заключительного определения серебра посредством капелирования), состоит в осаждении серебра смесью металлической ртути и каломели, образующейся при действии металлического магния на солянокислый раствор сулемы. Со-

осаждение возможно также со смесью ртути и меркураммониевой соли, получающейся от добавления аммиака к раствору, содержащему нитрат ртути<sup>1</sup>.

Иногда серебро отделяют, осаждая его в виде хлорида или, лучше, бромида при небольшом избытке осадителя<sup>2</sup>. Коллектором может служить бромид ртути(I)<sup>3</sup>. Перед колориметрическим определением серебра ртуть полностью удаляют прокаливанием. Неудобством методов отделения серебра в виде галогенида является необходимость растворения осадка перед определением серебра любым из колориметрических методов.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Наиболее пригодными реактивами для колориметрического определения малых количеств серебра являются *n*-диэтиламинобензилиденроданин и дитизон, однако ни один из них не специфичен для серебра, так как в тех же условиях оба реактива реагируют с солями золота, палладия и ртути. При дитизоновом методе, по сравнению с роданиновым, допустимы более высокая кислотность и большая концентрация нейтральных солей в анализируемом растворе; кроме того, при нем анализу не мешает наличие окрашенных ионов. Серьезной помехой в обоих методах являются анионы, образующие комплексные или мало-растворимые соли с серебром.

При определении малых количеств серебра всегда возможна адсорбция серебра стеклянной посудой. Из нейтрального раствора серебро заметно адсорбируется мягким стеклом и слабо — стеклом пайрекс, совсем не адсорбируется плавленным кварцем. Адсорбция уменьшается или совсем не происходит в слабокислом растворе. Растворы солей серебра выпаривают в кварцевой посуде. Очень разбавленные стандартные растворы солей серебра готовят перед анализом, разбавляя более концентрированный запасный раствор.

### А. ДИЭТИЛАМИНОБЕНЗИЛИДЕНРОДАНИНОВЫЙ МЕТОД

Этот метод определения серебра применим лишь в отсутствие палладия, золота, ртути и меди(I), которые также образуют интенсивно окрашенные соединения с реактивом. Недо-

<sup>1</sup> Caldwell, McLeod, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 530 (1937).

<sup>2</sup> Выделяют серебро в виде бромида, растворяют осадок в аммиаке и определяют серебро в полученном растворе посредством гипосульфита натрия (стр. 459). Jelliey, J. Soc. Chem. Ind. 51, 191T (1932).

<sup>3</sup> В качестве коллектора можно применять бромид таллия (I) и бромид свинца, малые количества которых не требуется отделять перед определением серебра.

статком метода является необходимость строгого контроля кислотности анализируемого раствора, которая должна быть точно такой же, как и кислотность раствора для сравнения. Подходящая кислотность 0,05 н. При более высокой кислотности чувствительность реакции сильно понижается. Интенсивность окраски зависит как от избытка реактива, так и от кислотности.

Образующееся при реакции солей серебра с роданиновым реактивом красно-фиолетовое соединение очень трудно растворимо и образует устойчивую, очень тонко диспергированную взвесь. При концентрации серебра около 1  $\gamma/\text{мл}$  интенсивность окраски практически получается максимальной сразу после добавления реактива и заметно не меняется в течение 0,5 часа, но при более низких концентрациях (0,1—0,5  $\gamma/\text{мл}$ ) максимальная интенсивность достигается через 15—20 мин. при условиях, рекомендуемых ниже.

Закон Бера соблюдается в пределах концентрации 0,1—1  $\gamma/\text{мл}$  серебра (рис. 60). На интенсивность окрашивания могут влиять нейтральные соли<sup>4</sup>. Нитрат калия при концентрации 1—2% слабо изменяет интенсивность окраски, но 2% сульфата калия в растворе серебра, содержащего 0,4  $\gamma/\text{мл}$ , повышают экстинкцию от нормального значения 0,047 до 0,070.

Свинец и медь в малых количествах не оказывают большого влияния. Так, в растворе с содержанием 10  $\gamma$  серебра в 25 мл было найдено 9,2  $\gamma$  серебра в присутствии 20 мг свинца и 9,8  $\gamma$  в присутствии 19 мг меди (в виде  $\text{CuSO}_4$ ), если голубая окраска, вызванная наличием меди, была компенсирована применением подобного же раствора в контрольной кювете фотометра.

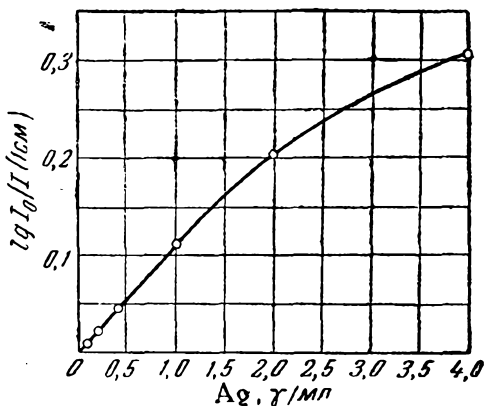


Рис. 60. Определение серебра *n*-диэтиламинобензилиденроданином (зеленый свет-фильтр).

Кислотность 0,05 н. по азотной кислоте; 0,50 мл 0,05%-ного роданинового реактива в конечном объеме 25 мл. Взяты экстинкции, достигшие постоянных значений.

<sup>4</sup> Растворенные соли, как, например, нитрат кальция, нитрат натрия, сульфат калия и т. д., имеют вообще тенденцию к повышению интенсивности окраски; также повышает интенсивность окраски и серная кислота в малых количествах. Schoopover, J. Research, 15, 377 (1935).

## Специальные растворы

*n*-Диэтиламинобензилиденроданин, 0,05%-ный раствор в этаноле. Можно применять также метильное производное (*n*-диметиламинобензилиденроданин).

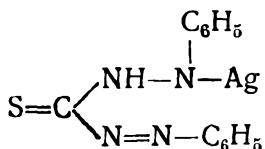
Стандартный раствор серебра, 0,01%-ный или 0,001%-ный в 0,1 н. азотной кислоте. Готовят разбавлением 0,100%-ного раствора (0,158 г нитрата серебра, высушенного при 110°, растворяют в 100 мл 0,1 н. азотной кислоты).

### Ход анализа

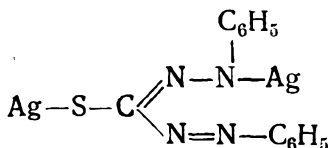
К 20 мл анализируемого раствора, содержащего азотную кислоту в концентрации 0,05 н. и серебро в концентрации 0,1—2 γ/мл, добавляют 0,5 мл роданинового реактива, разбавляют до 25 мл и перемешивают. Определяют прозрачность взвеси (зеленый светофильтр) через 5 мин. при концентрации серебра около 1 γ/мл или через 20 мин. при 0,1—0,5 γ/мл серебра. Стандарты для построения калибровочной кривой должны иметь точно такую же кислотность и такую же концентрацию посторонних солей, как и анализируемый раствор.

### Б. ДИТИЗОНОВЫЙ МЕТОД<sup>5</sup>

С дитизоном серебро количественно реагирует даже в 0,5 н. минеральнокислом растворе, образуя кетодитизонат



растворимый в хлороформе или четыреххлористом углероде с желтой окраской. В нейтральной или щелочной среде образуется энольное соединение красно-фиолетового цвета



практически нерастворимое в четыреххлористом углероде или хлороформе. Энольное соединение не имеет аналитического значения, хотя его можно применить для отделения серебра.

<sup>5</sup> Fischer, Leopoldi, Uslar, Z. anal. Chem. 101, 1 (1935).



Кетодитизонат серебра устойчив по отношению к щелочам, так что, образовавшись, он уже заметно не превращается в энольную форму даже при встряхивании его раствора в четыреххлористом углероде с 5%-ным едким натром. Поэтому при реакции солей серебра с дитизоном избыток дитизона можно удалить из четыреххлористого углерода, встряхивая последний с разбавленным аммиаком, и затем определить серебро колориметрически, сравнивая со стандартным раствором дитизоната серебра. Растворы дитизоната серебра подчиняются закону Бера.

Более быстро серебро можно определить по методу смешанной окраски (стр. 454), особенно если пользоваться фотометром. При отсутствии меди в качестве реактива можно применить разбавленный раствор дитизона; смешанная окраска при этом будет изменяться от некоторого оттенка зеленого цвета до желтого. Прозрачность раствора следует определять при желтом светофилтре.

Зависимость  $\lg 10I/I_0$  от концентрации серебра представляет почти или совершенно прямую линию, и значения  $\lg 10I/I_0$  повышаются с увеличением содержания серебра в соответствии с количеством дитизона, превращенного в дитизонат серебра (рис. 61). Металлы, количественно реагирующие с дитизоном лишь в нейтральной или слабощелочной среде (свинец, цинк и др.), не мешают, если они присутствуют не в очень высоких концентрациях. Константа равновесия дитизоната серебра точно не определена, но, повидимому, она имеет величину порядка  $10^7$  (четыреххлористый углерод), так что серебро можно количественно экстрагировать из 0,5—1 н. кислого раствора, из которого дитизон экстрагирует лишь ничтожные следы отмеченных металлов, если они не присутствуют в чрезмерно высокой концентрации.

Извлечение серебра протекает неполно, если растворы содержат серную кислоту в концентрации 6 н. и лишь небольшой избыток дитизона. Так, например, в двух растворах в 6 н. серной кислоте, содержавших 10 и 15  $\gamma$  серебра, было найдено

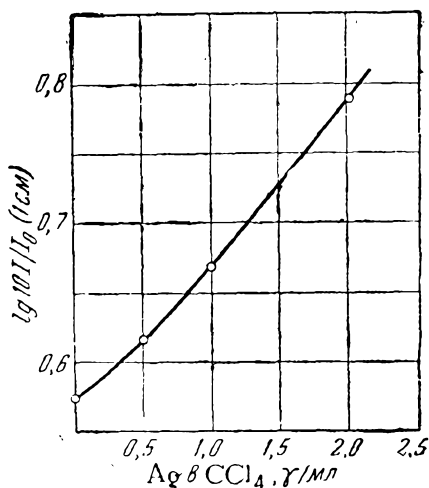


Рис. 61. Определение серебра дитизоном по методу смешанной окраски (желтый светофилтр).

соответственно 9,5 и 13,9 γ, если их анализировали по прописи, данной на стр. 455 (10 мл водной фазы, 5 мл дитизона).

В присутствии меди серебро можно определить по методу смешанной окраски, применяя в качестве реактива дитизоната меди (II); смешанная окраска при этом варьирует от фиолетовой до желтой. С соответствующим желтым светофильтром находят линейное соотношение между  $\lg 10 I/I_0$  и концентрацией серебра в четыреххлористом углероде (рис. 62). Небольшие количества меди почти не влияют, но если содержание ее возрастает, то для серебра получаются пониженные результаты. Величина ошибки иллюстрируется ниже данными, полученными при определении серебра по приведенной прописи; водная фаза имела объем 10 мл

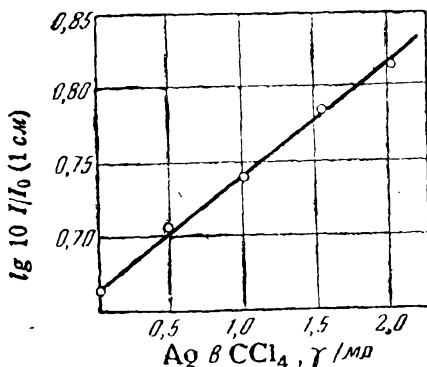


Рис. 62. Определение серебра дитизонатом меди (желтый светофильтр).

(0,5 н. по серной кислоте), объем четыреххлористого углерода составлял 5 мл:

Введено меди, мг . . .	10,0	5,0	2,5
Взято серебра, мг . . .	0,0100	0,0100	0,0100
Найдено серебра, мг . .	0,0082	0,0091	0,0095

Определение серебра по методу смешанной окраски с дитизонатом меди в качестве реактива можно применять во всех случаях. При этом методе не требуется очистка кислот, дистиллированной воды и т. д. от следов меди или других металлов, как это необходимо при дитизоновом методе смешанной окраски и, особенно, при методе одноцветной окраски.

Серебро нельзя определять дитизоном в присутствии палладия, золота и ртути, так как эти металлы имеют к дитизону даже большее сродство, чем серебро.

### 1. Метод смешанной окраски

В отсутствие меди реактивом служит разбавленный раствор дитизона, в других случаях — раствор дитизоната меди (II).

#### Специальные растворы

**Дитизон**, 0,001%-ный раствор (вес/объем) в реактивном (для анализа) четыреххлористом углероде. Очистка дитизона не требуется, но четыреххлористый углерод лучше перегнать.

**Дитизонат меди.** Встряхивают 1—2 мин. 0,001%-ный раствор дитизона с небольшим избытком разбавленного раствора сульфата меди приблизительно в 0,05 н. серной кислоте и затем промывают четыреххлористый углерод 0,01 н. серной кислотой для удаления взвешенных в нем капелек водного раствора меди.

**Стандартный раствор серебра,** 0,001% серебра в 0,1 н. серной или азотной кислоте (стр. 452).

### Ход анализа

С дитизоном в качестве реактива. От 5 до 20 мл анализируемого раствора, приблизительно 0,5 н. по серной кислоте<sup>6</sup>, помещают в пробирку с плоским дном (размером 18 × 150 мм), закрывающуюся стеклянной пробкой. Добавляют 2,0 мл раствора дитизона при количествах серебра 1—5 γ и соответственно меньший или больший объем при других его количествах. Хорошо взбалтывают в течение 15 сек., дают отстояться слою четыреххлористого углерода и сравнивают его окраску с окраской серии стандартных растворов, приготовленных таким же способом. Сравнение окрасок производят на белом фоне при хорошем освещении. Можно также определять содержание серебра колориметрическим титрованием, добавляя стандартный раствор нитрата серебра (тщательно встряхивая после каждого добавления) в пробирку для сравнения, содержащую такой же объем дитизона и 0,5 н. серной кислоты, как и в определяемом растворе. Титруют до тех пор, пока не сравняются окраски слоев четыреххлористого углерода. Наибольшая точность сравнения получается при желтовато-зеленой окраске растворов, приблизительно средней между окраской растворов дитизоната серебра и свободного дитизона.

При количествах серебра больше нескольких микрограммов рекомендуется пользоваться фотометром. Подкисленный раствор серебра 0,5 мин. взбалтывают в делительной воронке с 10 мл раствора дитизона (при количествах серебра около 25 γ) и отстоявшийся прозрачный слой четыреххлористого углерода выпускают в кювету через сухую трубку делительной воронки<sup>7</sup>. Прозрачность раствора определяют с оранжевым или желтым светофильтром (см. рис. 61).

<sup>6</sup> Раствор можно подкислять азотной кислотой (но не свыше 0,5 н.) свободной от окислов азота, которые могут окислить дитизон. Растворы продуктов окисления дитизона в четыреххлористом углероде имеют желтую окраску, сходную с окраской растворов дитизоната серебра.

<sup>7</sup> Большую точность, конечно, достигают, применяя 5 мл раствора дитизона вместо 10, но тогда анализируемый раствор должен содержать не более 15 γ серебра.

Для построения калибровочной кривой готовят серию стандартных растворов, взбалтывая каждый раз 10 мл раствора дитизона с подкисленными растворами различных количеств серебра, имеющими приблизительно тот же объем, что и анализируемый раствор.

С дитизонатом меди в качестве реактива. От 5 до 20 мл анализируемого раствора, содержащего серную кислоту в концентрации около 0,5 н., помещают в пробирку со стеклянной пробкой и добавляют 2,0 мл раствора дитизоната меди (при количествах серебра 0,5—5,0 γ). Взбалтывают 2 мин. и сравнивают окраску четыреххлористого углерода с окраской стандартных растворов, приготовленных подобным же образом. Сравнение также можно производить путем колориметрического титрования.

Если желают применить фотометр, то берут количество анализируемого раствора, содержащее от 2 до 10 γ серебра, и 2 мин. взбалтывают его в делительной воронке с 5,0 мл дитизоната меди. Определяют прозрачность раствора четыреххлористого углерода с желтым светофильтром (см. рис. 62). Стандартные растворы серебра, служащие для построения калибровочной кривой, должны иметь приблизительно те же объем и кислотность, что и анализируемый раствор.

## 2. Метод одноцветной окраски

Следующий ход анализа<sup>8</sup> можно применить как в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов, магния, алюминия, сурьмы, мышьяка и других металлов, которые совершенно не реагируют с дитизоном, так и в присутствии таких металлов, как свинец, цинк и кадмий, которые с дитизоном в кислой среде реагируют слабо или совсем не реагируют.

### Специальные растворы

*Дитизон.* 5 мг очищенного реактива растворяют в 100 мл чистого четыреххлористого углерода.

*Разбавленный аммиак* (1:1000) для промывания. Раствор не должен сообщать заметной окраски слою четыреххлористого углерода при взбалтывании его с раствором дитизона.

### Ход анализа

Приблизительно 10 мл анализируемого раствора с содержанием серебра 1—10 γ/мл подкисляют 1 мл 4 н. азотной или серной кислоты и 1—2 мин. тщательно встряхивают в неболь-

<sup>8</sup> Fischer, Leopoldi, Usler, Z. anal. Chem. 101, 1 (1935).

шой делительной воронке с 5 мл раствора дитизона. Дают жидкостям разделиться и сливают слой четыреххлористого углерода в другую делительную воронку. Повторяют извлечение малыми порциями дитизона до тех пор, пока серебро не будет полностью экстрагировано, т. е. пока последняя порция дитизона не будет оставаться без изменения зеленой после взбалтывания в течение 1—2 мин. Наконец, промывают водный раствор 1—2 мл четыреххлористого углерода.

Соединенные экстракты промывают 1—2 раза 5—10 мл 0,1 н. серной кислоты. Если присутствуют металлы, реагирующие с дитизоном в щелочном растворе, то их полностью отмывают, иначе они будут реагировать с дитизоном в следующей стадии анализа при промывании четыреххлористого углерода аммиаком. Затем взбалтывают экстракт несколько раз с небольшими порциями (по 2—5 мл) разбавленного аммиака (1 : 1000) для удаления избытка дитизона. Последняя порция промывной жидкости должна быть бесцветна; если она желтовата, продолжают промывание.

Промытый раствор дитизоната серебра разбавляют до определенного объема четыреххлористым углеродом и сравнивают со стандартным раствором, приготовленным подобным же образом из соответствующего объема 0,001%-ного раствора серебра. Перед сравнением окрасок растворы фильтруют через небольшой сухой бумажный фильтр для удаления капелек водной фазы, взвешенных в четыреххлористом углероде. Применяя фотометр, прозрачность раствора определяют при 460 мμ.

### В. ХЛОРИДНЫЙ МЕТОД

Рассмотрение нефелометрического определения серебра в виде хлорида не входит в задачу этой книги<sup>9</sup>, однако здесь следует сказать несколько слов о турбидиметрическом определении с помощью фотометра.

Соотношение между концентрацией серебра и экстинкцией суспензии хлорида серебра показано на рис. 63. Суспензии были получены добавлением в один прием 2,0 мл 0,05 н. соляной кислоты к 20 мл раствора серебра в 0,1 н. азотной кислоте; во время добавления кислоты смесь приводили во вращательное движение, после чего разбавляли до 25 мл водой. Воспроизводимость суспензий, образованных таким путем, была вполне удовлетворительной, как показывают следующие величины экстинкций, полученных при различных опытах;

<sup>9</sup> См.: Lamb, Carleton, Meldrum, J. Am. Chem. Soc. 42, 253 (1920); Kolthoff, Yutzy, J. Am. Chem. Soc. 55, 1915 (1933); Johnson, J. Phys. Chem. 35, 540, 830, 2237, 2581 (1931); Scott, Hurley, J. Am. Chem. Soc. 56, 333 (1934); Greene, J. Am. Chem. Soc. 56, 1269 (1934).

0,004 и 0,0045; 0,0105 и 0,012; 0,030, 0,029 и 0,030; 0,078 и 0,077; 0,120 и 0,122. Прозрачность

суспензий определяли через 20 мин. стояния при комнатной температуре. Этот срок выбран произвольно; при более длительном стоянии количество света, пропускаемого суспензиями, значительно понижается в случае разбавленных суспензий и повышается при более концентрированных (рис. 64).

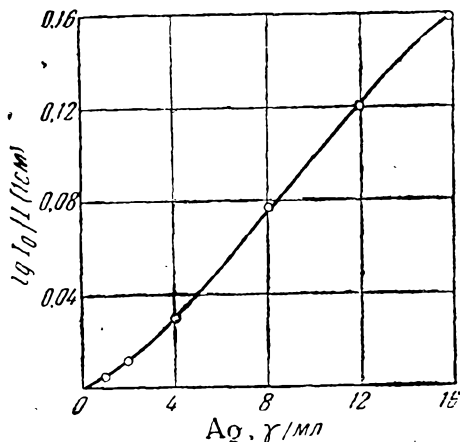


Рис. 63. Турбидиметрическое определение серебра в виде хлорида.

Как известно, величина поглощения света у суспензий хлорида серебра зависит от количества и природы присутствующих посторонних электролитов, следовательно, этот метод нельзя непосредственно применить к растворам неизвестного состава.

Турбидиметрический метод для определения серебра не является особенно чувствительным; достигаемая на практике чув-

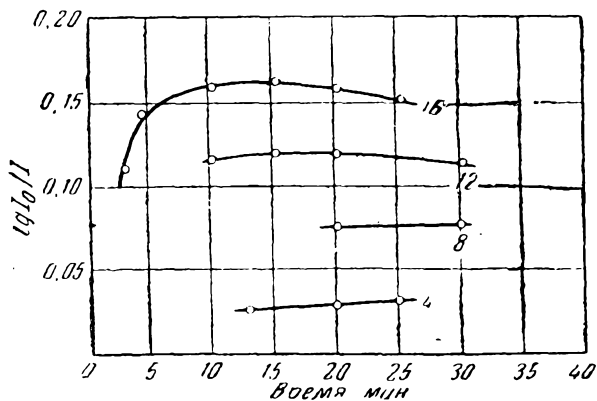


Рис. 64. Изменение экстинкции во времени при турбидиметрическом определении серебра в виде хлорида.

цифры у кривых означают концентрацию серебра в γ/мл.

ствительность метода равна 1 γ/мл при пользовании кюветой в 1 см. Роданиновый метод значительно чувствительнее хлоридного метода (см. рис. 60 и 63),

## Г. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Гипосульфит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  восстанавливает серебро из аммиачных растворов, содержащих желатину, образуя желтый золь, пригодный для определения серебра в концентрации от 1 до 20  $\gamma/\text{мл}$ . При этом методе требуется предварительное отделение серебра от большинства металлов<sup>10</sup>.

Серебро можно определить фотометрически в виде сульфида, добавляя сероводородную воду к аммиачному раствору, полученному, например, по растворении в аммиаке осадка хлорида серебра. Раствор затем подкисляют, чтобы устранить мешающее влияние таких элементов, как, например, железо и свинец<sup>11</sup>.

2-Тио-5-кето-4-карбэтокси-1,3-дигидропиримидин образует в нейтральном или слабокислом растворе с солями серебра пурпурово-красную окраску вследствие образования труднорастворимого соединения<sup>12</sup>. Эта реакция была применена к определению серебра в очень разбавленных растворах<sup>13</sup>. По своему выполнению метод очень сходен с роданиновым (см. выше II, А). Чувствительность этих двух методов одного порядка, и помехи, наблюдающиеся при выполнении анализа по обоим методам, в общем, одни и те же.

---

<sup>10</sup> Jolley, J. Soc. Chem. Ind. 51, 191T (1932). О применении танина в качестве восстановителя при определении серебра см.: Makris, Mepache, Ann. chim. anal. appl. 22, 117 (1940).

<sup>11</sup> Danckwortt, Arch. Pharm. 252, 29 (1914); Heidelberg, Biochem. Z. 192, 238 (1928).

<sup>12</sup> Sheppard, Brigham, J. Am. Chem. Soc. 58, 1046 (1936).

<sup>13</sup> Yoe, Overholser, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 148 (1942).

## ГЛАВА ХLI

### СКАНДИЙ

Большим затруднением для практического колориметрического определения скандия является отсутствие реакций, пригодных для отделения незначительных количеств его от сходных с ним элементов<sup>1</sup>. Цветные и флуоресцентная реакции, известные в настоящее время, не специфичны и имеют лишь ограниченное применение<sup>1а</sup>.

Метод, который, вероятно, можно применить для определения скандия в отсутствие алюминия, бериллия, галлия и некоторых других металлов, реагирующих подобно скандию, основан на образовании флуоресцирующего комплекса с морином в нейтральном или слабокислом растворе (стр. 125). Эта реакция с количественной стороны была мало исследована. Повидимому, изменение среды имеет ограниченное значение для отличия скандия от других металлов, реагирующих с морином<sup>2</sup>. В сильнощелочном растворе (едкий натр) алюминий и галлий не дают флуоресценции, но интенсивно флуоресцирует бериллий. Гидроокись скандия, осажденная едким натром, в присутствии морина флуоресцирует, возможно, вследствие адсорбции морина. Гидроокись магния ведет себя подобным же образом.

В связи с применением морина интересно отметить, что некоторые соли или соединения скандия с органическими кислотами экстрагируются из водной среды такими органическими растворителями, как амиловый спирт, бутанол или этилацетат. При добавлении спиртового раствора морина к полученному раствору скандия в органическом растворителе появляется зеленоватая флуоресценция. При таком способе концентрирования чувствительность мориновой реакции на скандий можно повысить. Этот

<sup>1</sup> Для отделения следов скандия можно использовать трудную растворимость его фторида, если применять подходящий коллектор (фторид магния?). Ализарин-3-сульфонат скандия очень слабо растворим в разбавленной уксусной кислоте и его, вероятно, можно использовать для отделения скандия от редких земель и алюминия; торий сопровождает скандий. Веск, *Mikrochem.* 27, 47 (1939).

<sup>1а</sup> ★ О цветных реакциях на скандий см. Кузнецов, *ЖОХ* 13, 897 (1944). ★

<sup>2</sup> Утверждают, что скандий флуоресцирует лучше в разбавленном минерально-кислом растворе [Веск, *Mikrochim. Acta* 2, 9 (1937)]; по нашим наблюдениям флуоресценция скандия и алюминия в кислой среде мало зависит от pH.

<sup>3</sup> Johnson, Неопубликованная работа, Миннезотский университет, 1942.



метод предварительно исследован при экстрагировании скандия в виде роданида или бензоата<sup>3</sup>. К сожалению, многие элементы, включая железо (III), алюминий, бериллий, галлий и индий, экстрагируются при тех же условиях, как и скандий, так что экстрагирование имеет ценность лишь как метод концентрирования скандия для повышения чувствительности реакции, но не как способ отделения. Для экстрагирования бензоат следует предпочесть роданиду, так как на бензоат следы железа оказывают меньшее влияние. Железо (III) в органическом растворителе не дает флуоресценции при добавлении морина, но мешает, поглощая ультрафиолетовые лучи. Алюминий, бериллий, галлий и индий флуоресцируют в органической фазе. Извлечение скандия лучше всего производить из нейтральной или слабокислой среды. Для создания в растворе pH около 7 удобно пользоваться ацетатом аммония. Важно, чтобы анализируемый и стандартный растворы имели очень близкие pH (разница pH на 0,2 может явиться причиной большой ошибки). В этих условиях магний, цинк и торий не дают флуоресценции. Фосфаты и фториды уменьшают или совсем препятствуют извлечению как скандия, так и алюминия, бериллия и др.

Приведенный ниже ход анализа применяли<sup>3</sup> для определения скандия экстракционным методом в отсутствие мешающих металлов, перечисленных выше.

#### Р е а к т и в ы

*Ацетат аммония, 50 г в 100 мл воды.*

*Бензоат натрия, 25 г в 100 мл воды.*

*Морин, 0,01%-ный раствор в этаноле или ацетоне.*

*Стандартный раствор скандия, 0,001% Sc в 0,1 н. серной кислоте.*

#### Ход анализа

Анализируемый раствор может иметь объем от 5 до 15 мл и содержать от 0,2 до 5 γ скандия. Если раствор заметно кислый, то его необходимо приблизительно нейтрализовать едким натром (не содержащим алюминия). К анализируемому и стандартному растворам, находящимся в пробирках емкостью 25 мл с притертыми пробками, добавляют по 2,0 мл раствора ацетата аммония и по 1,0 мл раствора бензоата натрия, перемешивают и после этого приливают 2,0 мл этилацетата (или 3—4 мл для количеств скандия около 5 γ). Хорошо взбалтывают и дают жидкостям расслоиться. К верхнему слою приливают 0,05 мл раствора морина и перемешивают осторожным встряхиванием. После этого сравнивают в ультрафиолетовом свете флуоресценцию верхних слоев жидкости в пробирках.

## ГЛАВА XLII

### СУРЬМА

Определение незначительных количеств сурьмы требуется не часто, и методы определения следов этого элемента мало разработаны.

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Осаждаемость сульфида сурьмы (III или V) в разбавленных минеральнокислых растворах (1 н. или слабее по соляной кислоте) может иногда иметь значение для отделения небольших количеств сурьмы. Осаждение в присутствии оксалатов [отделение от олова (IV)] или фторидов (отделение от олова и германия), вероятно, может найти такое же применение при определении следов сурьмы, как и в макроанализе. Неизвестно, можно ли отделить относительно большие количества мышьяка (III) от очень малых количеств сурьмы сульфидным осаждением в концентрированной соляной кислоте (6—9 н.); существует опасность потери сурьмы вследствие соосаждения или последующего осаждения. Растворимость сульфида сурьмы в щелочном растворе иногда используют для отделения, например, от меди (стр. 470).

Хлорид сурьмы (III) можно отогнать из сернокислого раствора при 200° в присутствии восстановителей, например серы, если пропускать через раствор струю газообразного хлористого водорода. Отгонка в виде бромида идет значительно легче (стр. 46). Хлорид мышьяка (III) отгоняется при более низкой температуре (105°), чем сурьма, и поэтому фракционной перегонкой можно отделять относительно большие количества мышьяка от малых количеств сурьмы<sup>1</sup>.

Образование сурьмянистого водорода использовали и для выделения следов сурьмы, но метод этот разработан недостаточно полно. Перевести сурьму в сурьмянистый водород можно действием цинка в солянокислом растворе<sup>2</sup> или электролизом раствора со свинцовым катодом, над которым пропускается струя водорода<sup>3</sup>. Сурьмянистый водород можно разложить, пропуская его через нагретую стеклянную трубку, в которой при этом отлагается металлическая сурьма. Вероятно, возможно также погло-

<sup>1</sup> Ср. Г. Бильц и В. Бильц, Количественный анализ, стр. 329, М.-Л. 1933. См. также: Scherrer, J. Research 16, 253 (1936); 21, 95 (1938).

<sup>2</sup> Sanger, Gibson, J. Soc. Chem. Ind. 26, 58 (1907).

<sup>3</sup> Grant, Analyst 53, 626 (1928); Sand, Electrochemistry and Electrochemical Analysis, стр. 141, т. II, Brooklyn 1940.

щать сурьмянистый водород раствором нитрата серебра или хлорида ртути (II).

Сурьму можно выделить на меди в солянокислом растворе<sup>3а</sup>. Мышьяк можно предварительно отделить, осаждая его гипофосфитом (подробности см. на стр. 470). Сурьму осаждают также посредством внутреннего электролиза из горячего, разбавленного солянокислого раствора, содержащего солянокислый гидразин; катодом служит спираль из медной проволоки и анодом — железо или свинец<sup>4</sup>. Электролиз проходит медленно; для его ускорения можно добавить 1 мг мышьяка.

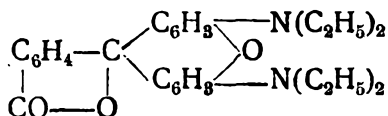
В слабокислом растворе сурьму можно соосадить с двуокисью марганца [образующейся при добавлении перманганата к раствору, содержащему соль марганца (II)]<sup>5</sup>. Медь даже в больших количествах не мешает. Гидроокись железа является хорошим коллектором для сурьмы (отделение от меди и молибдена).

Небольшие количества многих тяжелых металлов (серебра, ртути, меди, висмута, никеля, кадмия, цинка и т. п.) можно отделить от сурьмы, извлекая их дитизоном из слабоаммиачного раствора, содержащего тартрат или цитрат. Мышьяк остается в водной фазе вместе с сурьмой.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### A. РОДАМИНОВЫЙ МЕТОД

В солянокислом или сернокислом растворе, содержащем хлориды, сурьма (V) реагирует с родамином С (родамин В, тетраэтилродамин)



образуя нерастворимое красное соединение неизвестного состава<sup>5а</sup>. После разложения избытка реактива бромом это соединение можно растворить в этаноле и определить колориметрически<sup>6</sup>. Определению мешают очень многие катионы и анионы. Метод нельзя считать совершенным<sup>6а</sup>, но он дает приемлемые результаты, если количество сурьмы приближается к 50 γ. Ниже приводим этот ход анализа<sup>6</sup> (ср. также табл. 55).

<sup>3а</sup> ★ Реакция Рейнша. ★

<sup>4</sup> Лурье, Таль, Флигельман, Зав. лаб, 8, 1222 (1939).

<sup>5</sup> Park, Lewis, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 182 (1933); Luke, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 626 (1943). Ср. литературу о висмуте на стр. 171.

<sup>5а</sup> ★ О составе соединения см.: Кузнецов, ДАН 52, 231 (1946). ★

<sup>6</sup> Fredrick, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 922 (1941).

<sup>6а</sup> ★ Для бнохмиков, особенно для работников клинических лабораторий, представляют большой интерес следующие работы, в которых также применяли родамин С: Margen, Bull. John Hopkins Univ. 77, 338 (1945); Anal. Chem. 19, 487 (1947). ★

**Помехи при определении сурьмы родамином С**  
(в каждом случае 100 γ Sb)

Посторонние элементы	Количество мг	Действие
Al	7,5	Никакого
Bi	7,5	То же
Mg	7,5	" "
Mn	7,5	" "
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200	" "
As <sup>III</sup> , As <sup>V</sup>	Следы*	Изменение оттенка
Ce	1,0*	То же
Fe	4,0*	" "
Tl	Следы*	" "
NaF	1*	" "
NaNO <sub>3</sub>	1*	" "
Cd	3,0*	Увеличение интенсивности окраски
Hg	0,5*	То же
Sn	3,5*	" "
Zn	3,5*	" "
HClO <sub>4</sub>	Следы*	" "
Cu	То же*	Уменьшение интенсивности окраски
Ni	7,5*	То же
NaNO <sub>2</sub>	Следы*	" "
NaBr	0,5*	" "

\* Максимально допустимое количество (при 100 γ Sb).

**Специальные растворы**

*Серная кислота*, 25%-ная, 125 мл концентрированной кислоты разбавляют водой до 500 мл.

*Сульфат церия*, Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 0,1 н. раствор в 1 н. серной кислоте (3,3 г безводного Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в 100 мл).

*Тиосульфат натрия*, 0,1 н. (2,5 г пятиводной соли в 100 мл воды).

*Хлорид лития*, 25 г в 100 мл водного раствора.

*Бромная вода*, насыщенная.

*Родамин С*, 0,2%-ный водный раствор (если нужно, профильтрованный).

*Хлорид гидроксилamina, 1%-ный водный раствор.*

*Стандартный раствор сурьмы, 0,010%-ный. 0,100 г чистой металлической сурьмы растворяют в 25 мл горячей концентрированной серной кислоты, охлаждают и доводят водой до 100 мл; 10 мл этого раствора и 25 мл концентрированной серной кислоты разбавляют водой до 100 мл. Стандартный раствор можно готовить также из антимонитартрата калия (стр. 466).*

#### *Ход анализа*

1—5 мл анализируемого раствора, 25%-ного (9 н.) по серной кислоте и содержащего 50—250 γ сурьмы, помещают в градуированный цилиндр (50 мл) с притертой пробкой. Разбавляют до 5 мл 25%-ной серной кислотой, приливая последнюю так, чтобы сполоснуть стенки цилиндра. Добавляют последовательно, при помешивании, 1 мл хлорида лития, 0,1 мл сульфата церия (или количество, достаточное для образования бледножелтой окраски) и затем раствор хлорида гидроксилamina в количестве, достаточном для уничтожения желтой окраски. Охлаждают 15 мин. во льду, добавляют 1 мл родамина (1,5 мл для 150 γ Sb и 2,0 мл для 200—300 γ Sb) и охлаждают еще 10 мин. Приливают 10 мл воды и снова 10 мин. охлаждают во льду. После этого добавляют 0,10 мл бромной воды, быстро перемешивают, немедленно приливают 0,10 мл тиосульфата и перемешивают раствор, быстро вращая цилиндр (эти растворы необходимо приливать прямо в анализируемый раствор, но не по стенкам цилиндра). Приливают в один прием 20 мл 95%-ного этанола, перемешивают и разбавляют водой до 50 мл. Через 20—30 мин. сравнивают со стандартным раствором, приготовленным подобным же образом. Если пользуются фотометром, измеряют экстинкцию при 525 мμ.

При количествах сурьмы меньше 25 γ пользуются методом стандартных серий, а не методом уравнивания в колориметре Дюбоска. В этом случае применяют 0,5 мл раствора родамина.

Необходимо проводить слепой опыт.

**Примечания.** 1. Разложение избытка родамина — решающая стадия в ходе анализа. Количество добавленного брома не должно быть слишком велико и его избыток надо быстро устранить. Температура раствора должна быть ниже 10°.

2. Слепая проба имеет слабую остаточную окраску, интенсивность которой возрастает с увеличением количества добавленного родамина.

3. Кислотность раствора влияет как на окраску раствора комплекса сурьмы, так и на разрушение избытка реактива бромом; поэтому она не должна отличаться более чем на 5% от указанной в ходе анализа.

4. Интенсивность окраски зависит от температуры, но не изменяется заметно при стоянии.

5. Спиртовый раствор комплекса подчиняется закону Бера.

6. Хлорид лития — единственный подходящий хлорид, растворимый в этаноле.

7. Вместо 25%-ной серной кислоты можно пользоваться разбавленной (1:1) соляной кислотой, но серную кислоту следует предпочесть.

8. При количествах сурьмы меньше 10 γ ошибка определения может достигать 25%. При больших количествах (100 γ) ошибка определения обычно не превышает 5%.

### Б. ПИРИДИНО-ИОДИДНЫЙ МЕТОД

Различные органические основания образуют с сурьмой (III) труднорастворимые окрашенные двойные иодиды общей формулы  $B \cdot HJ \cdot SbJ_3$ . Сурьма (V) реагирует точно так же, так как иодиды восстанавливают ее до трехвалентного состояния. Определение основано на образовании желтого пиридино-иодидного комплекса сурьмы, удерживаемого в коллоидном состоянии гумми-арабиком<sup>7</sup>. Раствор подкисляют серной кислотой. Хлориды понижают интенсивность окраски или же полностью ее уничтожают. Максимальная интенсивность окраски достигается в растворе 6—8 н. по серной кислоте. Концентрация иодида калия должна соответствовать содержанию его в конечном растворе в количестве 1%. Слишком большое количество пиридина ослабляет окраску. Сульфаты щелочных металлов не оказывают заметного действия. Выделение иода вследствие окисления воздухом предупреждают, добавляя немного сернистой кислоты. Концентрация последней должна быть низкой, так как иначе образуется желтая окраска (см. стр. 175).

Олово и мышьяк в небольших количествах (несколько сантиграммов на 100 мл раствора) не образуют окраски и не мешают определению сурьмы. Многие тяжелые металлы дают трудно растворимые иодиды или двойные иодиды или же выделяют свободный иод. Висмут дает оранжевый осадок, никель зеленый, кобальт розовый, цинк белый и т. п.

#### Специальные растворы

*Пиридин*, 10%-ный водный раствор.

*Иодид калия*, 20%-ный свежеприготовленный водный раствор.

*Гумми-арабик*, 1%-ный водный раствор.

*Сернистая кислота*. Насыщают холодную воду сернистым газом и разбавляют раствор девятикратным объемом воды. Готовят каждый раз свежим.

*Стандартный раствор сурьмы*, 0,100 мг Sb в 1 мл. Берут 0,0274 г антимонилтартрата калия, растворяют его в 60 мл 6 н. серной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

<sup>7</sup> Clarke Analyst 53, 373 (1928).

### Ход анализа

В плоскодонную пробирку (25—30 мл) отмеривают 1 мл гумми-арабика, 0,5 мл иодида калия, 0,10 мл пиридина, 0,10 мл сернистой кислоты и 6 мл серной кислоты (1:3). К этой смеси добавляют 3—4 мл раствора анализируемого образца в серной кислоте (1:3), содержащего не более 0,1 мг сурьмы<sup>8</sup>. Раствор для сравнения должен содержать такие же количества иодида, пиридина и т. д., как и анализируемый раствор, но 9—10 мл серной кислоты (1:3) вместо 6 мл в анализируемом растворе. К раствору для сравнения добавляют из микробюретки при помешивании стандартный раствор сурьмы до уравнивания окрасок в обеих пробирках (наблюдение сверху). При приближении к конечной точке объемы обоих растворов приблизительно уравнивают водой.

Если интенсивность окраски очень мала, двойной иодид сурьмы и пиридина можно экстрагировать небольшим объемом амилового спирта<sup>9</sup>.

### В. ИОДИДНЫЙ МЕТОД<sup>10</sup>

В кислом растворе иодид, добавленный в избытке, образует с сурьмой ионы сурьмянистоиодистоводородной кислоты, которые сильно окрашены в желтый цвет [сурьма (V) восстанавливается до трехвалентного состояния с выделением свободного иода]. В концентрированном растворе иодида калия чувствительности реакции приближается к чувствительности висмут-иодидной реакции, но, вообще, необходимо ограничивать количество применяемого иодида, так как в концентрированных растворах иодидов очень трудно предотвратить выделение иода вследствие окисления воздухом. Тем не менее в приведенных ниже условиях 2 γ сурьмы еще образуют слабую окраску, если вести определение в пробирке диаметром 15 мм. Выделение иода вследствие окисления воздухом можно устранить, добавляя к кислому раствору гипофосфит. Реакция между иодом и гипофосфитом, в условиях определения сурьмы, протекает так медленно, что в анализируемом растворе допустимы лишь следы окислителей, могущих выделить иод. Хлорид олова (II) является лучшим реактивом для связывания иода, чем гипофосфит, но, к сожалению, в концентрированных растворах иодида олова образует желтую окраску.

<sup>8</sup> Раствор не должен содержать хлоридов. Хлориды можно удалить выпариванием с серной кислотой до появления паров последней после добавления азотной кислоты, чтобы предотвратить потери сурьмы вследствие улетучивания.

<sup>9</sup> Васильев, Шуб, ЖПХ 6, 560 (1933).

<sup>10</sup> Сr. Fauchon, J. pharm. Chim. 25, 537 (1937).

Висмут, естественно, должен отсутствовать. Небольшие количества свинца, ртути, мышьяка  $[0,1—0,2 \text{ мг As}^{\text{III}}]$  и меди могут присутствовать; иод, выделяемый медью (II), довольно быстро реагирует с гипофосфитом, причем медь, вероятно, оказывает каталитическое действие.

#### Р е а к т и в

*Иодид калия — гипофосфит натрия.* 100 г иодида калия и 10 г гипофосфита натрия растворяют в 100 мл воды <sup>11</sup>.

#### Ход анализа

К 5 мл сернокислого (1 н.) раствора сурьмы (III) добавляют 2,0 мл реактива, перемешивают и через 5 мин. или более продолжительное время сравнивают с серией стандартных растворов, приготовленных подобным же образом. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы концентрация иодида была одинаковой во всех растворах, так как от этого сильно зависит интенсивность окраски. В серию стандартов включают слепой опыт, чтобы устранить ошибку, связанную с наличием невосстановленного иода из реактива.

#### Г. СУЛЬФИДНЫЙ МЕТОД

Этот неспецифический метод довольно чувствителен и имеет значение для случаев, когда отсутствуют другие тяжелые металлы, сульфиды которых нерастворимы в минеральных кислотах. Например, его можно применить после выделения сурьмы в виде сурьмянистого водорода, разложения последнего при пропускании через нагретую трубку и растворения налета сурьмы в концентрированной соляной кислоте. Следует заметить, что мышьяк не мешает определению, так как он почти не растворяется в соляной кислоте <sup>12</sup>.

#### Ход анализа

Кислотность раствора сурьмы (III) доводят до 2 н. по соляной кислоте и на каждые 10 мл анализируемого раствора (содержащих 2—20 γ или немного более сурьмы) прибавляют 2 мл прозрачной насыщенной сероводородом воды и сравнивают со стандартным раствором, приготовленным подобным же образом.

<sup>11</sup> При стоянии раствор медленно желтеет. Слабая желтая окраска не вредит, так как иод восстанавливается при добавлении реактива к подкисленному испытуемому раствору. Но вследствие того, что реакция между иодом и гипофосфитом протекает медленно, реактив следует заменить новым, если он приобретет резко выраженный желтый цвет.

<sup>12</sup> G. apt, *Analyst* 53, 626 (1928).



При концентрации сурьмы меньше 2—3  $\gamma$ /мл добавление защитного коллоида, например гумми-арабика, излишне. В том случае, когда добавление гумми-арабика окажется желательным, добавляют 0,1 мл 5%-ного раствора последнего на каждые 10 мл анализируемого раствора.

#### **Д. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСРЕДСТВОМ ОБРАЗОВАНИЯ СУРЬМЯНИСТОГО ВОДОРОДА**

В методе, предложенном для определения сурьмы в налетах, образующихся на растениях при опрыскивании их сурьмяным инсектицидом, сурьму выделяют в виде сурьмянистого водорода, который пропускают над полоской бумаги, пропитанной сулемой так, как при аналогичном определении мышьяка<sup>13</sup>. Длину окрашенной части бумажной полоски измеряют после погружения последней в 5%-ный раствор аммиака. Метод пригоден для определения 25—150  $\gamma$  сурьмы. Мышьяк мешает. Органические вещества можно озолить при 550° без потери сурьмы, если она находилась в веществе в виде тартрата антимонил-калия.

#### **Е. ФОСФОМОЛИБДЕНОВОЛЬФРАМАТНЫЙ МЕТОД<sup>14</sup>**

В разбавленных кислых растворах сурьма (III) восстанавливает фосфорномолибденовольфрамовую кислоту, образуя синюю окраску. Этим способом можно определить 0,05 мг сурьмы в 100 мл раствора. Для восстановления сурьмы до трехвалентного состояния пригодна сернистая кислота. Этот метод был применен для определения сурьмы в меди после выделения сурьмы путем соосаждения с двуокисью марганца, которая образуется, если перманганат добавляют к кипящему раствору, содержащему сульфат марганца. Установлено, что определению не мешают серебро, железо (II), никель, кобальт, мышьяк и висмут.

#### **Ход анализа**

К анализируемому раствору образца в 3 н. соляной кислоте добавляют водный раствор сернистой кислоты или немного твердого сульфита натрия и кипятят до полного удаления двуокиси серы. Охлаждают и доводят кислотность до 0,02—0,1 н. (индикатор  $\beta$ -динитрофенол). Добавляют по каплям до появления окраски раствор фосфорномолибденовольфрамовой

<sup>13</sup> Davidson, Pulley, Cassil, J. Assoc. Official Agr. Chem. **21**, 314 (1938).

<sup>14</sup> Makishima J. Soc. Chem. Ind. Japan **34**, Suppl. bindings 322 (1931).

кислоты (стр. 480), кислотность которого предварительно уменьшают до 0,1 н., нагревают до развития полной окраски и сравнивают со стандартом, приготовленным таким же путем.

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### А. МЕДЬ И МЕДНЫЕ СПЛАВЫ<sup>15</sup>

Ход анализа заключается в восстановлении меди (II) в кислом растворе гипофосфитом натрия, выделении сурьмы на металлической меди, растворении налета сурьмы при помощи перекиси натрия и определении сурьмы по пиридино-иодидному методу.

#### Ход анализа

5 г образца (меди, бронзы, медноникелевого сплава, латуни и т. п.) растворяют в 30 мл серной кислоты (1 : 3) и 15 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают до сильного выделения паров серной кислоты. Остаток растворяют в 150 мл воды, добавляют 150 мл концентрированной соляной кислоты и 10 г гипофосфита натрия и кипятят 10 мин. Если отсутствуют заметные количества мышьяка, определение продолжают непосредственно так, как описано в следующем абзаце. Если, однако, выпадает буро-черный осадок мышьяка, кипятят еще 20 мин., охлаждают и взбалтывают жидкость с 20 мл бензола для коагулирования осадка. Фильтруют через смоченный водой бумажный фильтр и промывают минимальным количеством воды; осадок отбрасывают. При анализе оловянистой бронзы в солянокислом растворе образца растворяют 10 г щавелевой кислоты, а затем уже добавляют гипофосфит; образующаяся при этом белая муть не имеет никакого значения.

Скручивают в плоскую спираль кусок фольги из чистой электролитической меди, размером 25 × 200 мм, очищают ее, осторожно нагревая в разбавленной азотной кислоте (уд. вес 1,2), промывают водой и опускают в находящийся в колбе анализируемый раствор. Раствор осторожно кипятят 2 часа, лучше со спиралью, прямо стоящей в жидкости, но не лежащей на боку. Затем стеклянным крючком вынимают спираль из раствора, быстро споласкивают ее, погружая в стакан с водой, и тотчас же помещают в маленький стакан, диаметр которого лишь немного больше диаметра спирали. В стакан наливают воды так, чтобы она покрыла спираль, и прибавляют 1 г перекиси натрия. Через 5—10 мин. начинают осторожно нагревать до потемнения меди из-за образования на ней налета окиси.

<sup>15</sup> Clarke, Evans, Analyst 54, 23 (1929).

Жидкость переливают в маленькую колбу и дважды споласкивают спираль водой. Проверяют полноту растворения сурьмы, погружая спираль в разбавленную серную кислоту; при этом окись меди растворяется и оставшаяся сурьма становится заметной.

В раствор сурьмы 15 сек. пропускают быструю струю сероводорода и жидкость оставляют на водяной бане на 30 мин. Осадок сульфидов меди и висмута отфильтровывают через маленький фильтр и слегка промывают 1%-ным нитратом аммония. К фильтрату добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до выделения паров последней, добавляя перед концом выпаривания несколько капель азотной кислоты.

Сернокислый раствор разбавляют 15 мл воды, нагревают до начала кипения и охлаждают. Раствор, если нужно, фильтруют и определяют сурьму по пиридино-иодидному методу, описанному выше, увеличив соответственно объем реактивов. Если пользуются несслеровскими цилиндрами емкостью 100 мл, лучше, чтобы количество сурьмы не превышало 0,5 мг.

#### Б. РТУТНЫЕ РУДЫ <sup>16</sup>

##### Ход анализа

Следующий ход анализа применим к ртутным рудам, содержащим железо, мышьяк и кремнекислоту.

1—2 г тонко измельченного образца нагревают в колбе Кьельдаля с 10—20 мл концентрированной серной кислоты до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Раствор переливают в мерную колбу (250 мл) и доводят до метки 10%-ной серной кислотой, содержащей 1% винной кислоты. Раствор фильтруют. В несслеровский цилиндр вливают в нижеследующем порядке: 10 мл 0,5 %-ной желатины, 5 мл 10%-ного иодида калия, 1 мл 10%-ного пиридина, 1 мл сернистой кислоты (насыщенный водный раствор, разбавленный водой в отношении 1 : 3), 60 мл серной кислоты (1 : 3) и 10 или 20 мл раствора образца.

В другом несслеровском цилиндре готовят раствор для сравнения, имеющий такой же состав, как и в первом цилиндре <sup>16а</sup>, и добавляют к нему стандартный раствор сурьмы (0,1 мг Sb в 1 мл) до тех пор, пока окраски обоих растворов не сравниваются.

<sup>16</sup> Шапиро. Зав. лаб. 8, 986 (1939).

<sup>16а</sup> ★ За исключением раствора образца, который заменяют соответствующим количеством 10%-ной серной кислоты. ★

## ★ В. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

(С ПОПУТНЫМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ВИСМУТА)

Метод определения сурьмы в биологических материалах <sup>166</sup> основан на том, что сурьма (III) с раствором, содержащим по 10% серной кислоты и иодида калия, образует желтый комплекс  $\text{KSbJ}_4$ , который можно определить колориметрически <sup>16a</sup> (стр. 469).

Иодид калия и серную кислоту применяют отдельно, а не смесь их в виде одного реактива. Кроме того, вместе с иодидом калия вводят аскорбиновую кислоту. Роль последней троякая: 1) она восстанавливает иод, который образуется при окислении иодида сурьмой (V); 2) она стабилизирует окраску, мешая образованию свободного иода из иодида калия, и 3) действует как буфер на окислители, которые могут находиться в анализируемом растворе в виде примесей. При определенной концентрации иодида калия (реактив А) подобно сурьме реагирует также висмут, а при меньшей концентрации его (реактив Б) только висмут. Таким образом, если в анализируемом растворе имеется и висмут, то реактив А дает суммарную окраску обоих элементов, а реактив Б — окраску, вызываемую только висмутом.

### Р е а к т и в ы

*Серная кислота*, уд. вес 1,17 (16%-ная по объему). 160 мл концентрированной серной кислоты разбавляют водой до 1 л.

*Иодид калия, реактив А*. 112 г иодида калия х. ч. и 20 г кристаллической аскорбиновой кислоты растворяют в воде и доводят до 1 л. При хранении в коричневой склянке реактив устойчив приблизительно 1 месяц. При появлении плесени его выливают.

*Иодид калия, реактив Б* (для определения висмута). 16 г иодида калия и 20 г аскорбиновой кислоты растворяют в воде и доводят до 1 л. Реактив готовят свежим раз в неделю.

*Смесь хлорной и азотной кислот*. 3 объема 70%-ной хлорной кислоты и 1 объем концентрированной азотной кислоты.

*Перекись водорода*, 30%-ная.

*Стандартный раствор сурьмы*. 0,110 г тартрата антимошила калия растворяют в 500 мл воды, прибавляют 160 мл концентрированной серной кислоты и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл раствора содержится 40 γ сурьмы.

<sup>166</sup> ★ Mc Chesney, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 146 (1946). ★

<sup>16a</sup> ★ Fauchon, J. pharm. chim. 25, 537 (1937). ★

### Ход анализа

Приводим пример определения сурьмы в кровяной плазме.

В колбу Кьельдаля (100 мл) вливают 10 мл или меньше кровяной плазмы, затем 1,8 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл смеси хлорной и азотной кислот (3 : 1). Разложение производят на небольшом пламени, время от времени добавляя смесь хлорной и азотной кислот, чтобы воспрепятствовать обугливанню.

По окончании разрушения раствор охлаждают, приливают 30 мл воды и выпаривают до появления паров серной кислоты. После этого раствор разбавляют водой точно до 10 мл. К аликвотной части раствора прибавляют равный объем реактива А (иодид калия)<sup>16г</sup> и через 5 мин. определяют прозрачность раствора при 420 мμ, поместив в контрольную кювету смесь из равных частей 16%-ной серной кислоты и реактива А.

Если получающаяся окраска интенсивнее того предела, при котором еще можно произвести измерение прозрачности, раствор, полученный после разложения анализируемого материала, разбавляют 16%-ной серной кислотой, пока не получится концентрация сурьмы, удобная для измерения прозрачности раствора. Для построения калибровочной кривой в пробирки, градуированные на 10 мл, вливают от 0,5 до 5 мл стандартного раствора сурьмы и доводят объемы до 5 мл 16%-ной серной кислотой. Затем приливают 5 мл реактива А, перемешивают и через 5 мин. измеряют прозрачность при 420 мμ. В качестве раствора для контрольной кюветы применяют раствор, состоящий из смеси равных частей 16%-ной серной кислоты и реактива А. Полученные данные используют при построении калибровочной кривой для количеств сурьмы от 0 до 200 γ. Возможны также определения и до 500 γ.

График зависимости экстинкции от концентрации сурьмы в растворе дает прямую линию в пределах от 50 до 500 γ Sb. При количествах сурьмы меньше 50 γ получающаяся окраска интенсивнее той, какую должно было бы ждать при точном подчинении закону Бера, хотя это отклонение не превышает 5%. Поэтому для количеств сурьмы 0—50 γ, если необходимо, строят специальную калибровочную кривую.

При определении очень малых количеств сурьмы для точных результатов необходимо ввести поправку по слепому опыту, который производят с таким же количеством кровяной плазмы, не содержащей сурьмы.

<sup>16г</sup> \* Если в этой стадии анализа появится осадок перхлората калия, то его отделяют центрифугированием. \*

Одновременное определение сурьмы и висмута. Одну аликвотную часть анализируемого раствора обрабатывают равным объемом реактива Б, а другую — равным объемом реактива А. Измеряют прозрачность обоих растворов, применяя в контрольной кювете смесь из равных частей 16%-ной серной кислоты и реактива А. Первая аликвотная часть дает количество имеющегося висмута, а вторая — количество висмута и сурьмы. Если окраска второй аликвотной части слишком интенсивна, то анализируемый раствор разбавляют 16%-ной серной кислотой до получения с реактивом А окраски, подходящей для измерения. ★

## ГЛАВА XLIII

### ТАЛЛИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Известно много реакций, которые можно было бы использовать для выделения таллия и его отделения от других элементов, однако лишь немногие из них изучены в отношении применимости их к микроколичествам таллия.

Таллий (I) можно количественно экстрагировать дитизоном из цианидного раствора при pH 9—12. Оптимальная величина pH = 11 (извлечение раствором дитизона в четыреххлористом углероде). Вместе с таллием извлекаются также свинец, висмут и олово (II). Таллий этим путем легко отделить от большинства других элементов. Относительно большие количества цинка, ртути и никеля (более 0,1 мг в 50 мл) делают извлечение таллия неполным<sup>1</sup>. Марганец может сопровождать таллий при извлечении и поэтому если его в растворе много, необходимо производить второе извлечение, разрушив дитизон в первой вытяжке.

Хлорид таллия (III) можно экстрагировать эфиром из раствора в 6 н. соляной кислоте. Недостатком метода является одновременное извлечение хлорида железа (III). Экстракция эфиром в соединении с экстракцией дитизоном из цианидного раствора позволяет отделить таллий от всех других металлов. Бромид таллия (III) в растворе бромистоводородной кислоты можно экстрагировать эфиром и отделить таким образом от всех металлов за исключением золота<sup>2</sup>.

Тионалид является специфическим осадителем таллия из тартратно-цианидного раствора, содержащего едкий натр (стр. 479).

При веществах, не содержащих больших количеств тяжелых металлов, может быть пригодно осаждение таллия в виде сульфида. Сульфид таллия (I) (произведение растворимости  $10^{-24}$ ) количественно осаждается в нейтральной или аммиачной среде. В качестве коллекторов можно взять сульфиды ртути, свинца и серебра.

Малая растворимость хлороплатината, иодида, хромата, кобальтинитрита и фосфоровольфрамата таллия может найти при-

<sup>1</sup> Haddock, Analyst **60**, 394 (1935).

<sup>2</sup> Wada, Ishii, Bull. Inst. Phys. Chem. Research Tokyo **13**, 264 (1934).

менение для отделения малых количеств этого элемента <sup>3</sup> (табл. 56). В качестве коллектора, вероятно, можно добавить соли калия или рубидия, если осадителем служит хлороплатинат, кобальт-нитрит или фосфоровольфрамат; для хромата таллия коллектором, вероятно, мог бы служить хромат бария. Гидроокись таллия (III) очень мало растворима и ее можно осадить аммиаком или едким натром в присутствии подходящих окислителей; в качестве соосадителя берут гидроокись железа (III) или марганца (IV).

Таблица 56

Растворимость некоторых солей таллия

Соединения . . . . .	TlBr	TlCl	TlI	TlCrO <sub>4</sub>	Tl <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
Растворимость, г/100 мл .	0,042	0,21	0,002	0,03	0,0064
Температура, °C . . . . .	18	0	0	60	15

Осаждение металлического таллия цинком в солянокислом или сернокислом растворе имеет значение для выделения его из больших навесок (50 — 100 г) сульфидов; как, например, пирита или сфалерита; анализируемое вещество переводят в раствор соответствующим способом и удаляют окислители. Осадок нужно отфильтровать быстро и не промывать. Таллий и выделившиеся совместно с ним другие металлы — медь, кадмий и свинец — растворяют и разделяют уже упомянутыми методами.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Колориметрически таллий определяют непрямым путем, — обычно по количеству иода, выделяющегося при реакции между солями таллия (III) и иодидами.

### А. ИОДНЫЙ МЕТОД

— В кислых растворах соли таллия (III) количественно восстанавливаются иодидами до солей таллия (I). Выделившийся иод можно определить, измеряя прозрачность растворов, получаемых после извлечения иода растворителями, не смешивающимися с водой, например четыреххлористым углеродом или сероуглеродом или же после добавления раствора крахмала. Для окисления тал-

<sup>3</sup> Осаждение таллия в виде хромата использовано для его определения в рафинированном цинке. После отделения свинца в виде сульфата к раствору добавляют сульфосалициловую кислоты, затем избыток аммиака и хромат. Ensslin, Metall Erz. 37, 171 (1940). О других применениях сульфосалициловой кислоты при определении таллия см.: Moser, Br u k l, Monatsh. 47, 709 (1926).



дия (I) до таллия (III) в солянокислой среде (но не в сернокислой) пригодна бромная вода. Избыток брома удаляют кипячением, которое, однако, не должно быть продолжительным, чтобы не восстановить часть таллия (III). Безопаснее всего удалить большую часть брома кипячением, а остаток его связать фенолом<sup>4</sup>. Другие окислители, конечно, должны отсутствовать. Малые количества солей железа (III) обезвреживают, ведя реакцию с иодидом в присутствии фосфата.

В приведенном ниже ходе анализа описано выделение таллия посредством извлечения эфиром хлорида таллия (III)<sup>5</sup> и экстракцией дитизоном раствора соли таллия (I)<sup>4</sup>. Некоторые результаты, полученные при выделении таллия дитизоном с последующим определением иодом и крахмалом, приведены в табл. 57.

Таблица 57

Определение таллия по иодному методу  
(после отделения дитизоном)<sup>4</sup>

Посторонние элементы . . . . .	Ag	Cu				Fe	Hg	Mg	Na	Ni	Sb	Sn	Zn
Количество, г . . . . .	1,0	0,5	1,0	1,0	0,5	0,1	0,5	1,96* <sup>1</sup>	0,1	0,5	0,5	0,1	
Взято TI, γ . . . . .	30	100	20	60	40	50	70	70	80	25	30	90	
Найдено TI, γ . . . . .	28	100	21	63	43	47	75* <sup>2</sup>	68	76	27	32* <sup>2</sup>	85	

\*<sup>1</sup> Взято 5 г NaCl.

\*<sup>2</sup> Двукратное извлечение дитизоном.

### Специальные реактивы

**Бромный реактив.** Растворяют 10 г однозамещенного фосфата натрия в смеси 90 мл свежеприготовленной бромной воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты.

**Крахмал с глицерином.** 1 г крахмала смешивают с 5 мл воды и полученную смесь постепенно вносят в 50 мл кипящей воды. Затем добавляют 50 мл глицерина и кипятят 5 мин.

**Раствор фенола,** 25 г фенола в 100 мл ледяной уксусной кислоты.

<sup>4</sup> Haddock, Analyst 60, 394 (1935).

<sup>5</sup> Этим методом 0,5 мг таллия определяли с точностью  $\pm 0,01 - 0,02$  мг в присутствии 5 мг меди, свинца, железа, мышьяка, ртути, вольфрама и молибдена (выделившийся иод извлекали сероуглеродом). Shaw, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 93 (1933).

*Иодид калия*, 0,2%-ный раствор. Этот раствор должен быть свежеприготовленным из иодида, не содержащего нодата.

*Этиловый эфир*, реактивный или *раствор дитизона*, 0,1%-ный в хлороформе.

*Перекись водорода*, 30%-ная.

*Стандартный раствор таллия*. Из нитрата таллия готовят 0,01 или 0,1%-ный запасный раствор таллия в 1 н. азотной кислоте ( $\text{TlNO}_3/\text{Tl} = 1,303$ ) и разбавляют до концентрации 0,001%. Последний раствор следует часто менять.

#### *Ход анализа*

**Выделение таллия<sup>6</sup>.** а) *Извлечение эфиром*. Анализируемый раствор должен быть 6 н. по соляной кислоте и должен иметь возможно меньший объем (не больше 50 мл). Добавляют 5 мл или, если необходимо, большее количество свежеприготовленной хлорной воды для окисления таллия до трехвалентного состояния. Взбалтывают в течение 1 мин. в делительной воронке с равным объемом эфира, предварительно насыщенного 6 н. соляной кислотой. Экстрагируют еще двумя порциями эфира и соединяют эфирные вытяжки. Последние можно промыть небольшим количеством 6 н. соляной кислоты, если водный раствор содержит медь, висмут или другие металлы, которые могут мешать определению таллия. Эфир выпаривают досуха в небольшой конической колбе и добавляют 1 мл воды, несколько капель соляной кислоты и 2 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают до появления паров последней и добавляют по каплям азотную кислоту до полного разрушения веществ, способных окисляться, и получения бесцветного или бледножелтого раствора<sup>7</sup>. Для разложения нитритов прибавляют 25 мл хлорида

<sup>6</sup> Органические материалы (токсикологический материал) можно разрушать следующим образом (см. сводку 5). Навеску мелко измельченного вещества обрабатывают таким количеством соляной кислоты (1:1), чтобы получилась жидкая масса; смесь нагревают до кипения и добавляют небольшими порциями хлорат калия до почти полного разложения органического материала (ср. стр. 416). По охлаждении смесь отфильтровывают для удаления неразложившихся частиц жира и фильтрат выпаривают до тех пор, пока он слегка не потемнеет. Раствор охлаждают и обрабатывают хлорной водой в количестве, достаточном чтобы после просветления остался еще значительный избыток ее. Затем хлорид таллия (III) экстрагируют эфиром, как описано в (а).

Если для извлечения применяют дитизон, то лучше разлагать органические материалы смесью серной и азотной кислот (или хлорной вместе с серной или азотной кислотами). Кислую смесь разбавляют, почти полностью нейтрализуют кислоту и добавляют хлорид гидроксидаминна (ср. стр. 414), нитрат и едкой щелочи до слабощелочной реакции. Затем прибавляют цианид и экстрагируют дитизоном, как описано в (б).

<sup>7</sup> Вместо азотной кислоты можно использовать 30%-ную перекись водорода; после нее хлорид аммония можно не добавлять.

аммония (150 г/л) и выпаривают досуха, следя за тем, чтобы раствор не разбрызгивался.

б) *Извлечение дитизоном.* Приблизительно к 50 мл анализируемого нейтрального раствора, содержащего таллий в одновалентном состоянии (для этого его восстанавливают сернистой кислотой или хлоридом гидроксилamina), добавляют 0,5 г цианида калия и 0,5 г цитрата аммония (ср. стр. 430). Экстрагируют 4 раза 0,1%-ным раствором дитизона в хлороформе, беря его каждый раз по 10—15 мл. Соединенные вытяжки промывают 20—50 мл аммиака (1:1000) и промывную жидкость взбалтывают с несколькими миллилитрами раствора дитизона, чтобы выделить незначительные количества таллия, которые могут перейти в аммиачный раствор. Хлороформенные вытяжки выпаривают досуха в колбе Кьельдаля (100 мл) или же в небольшой конической колбе. К остатку добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты, нагревают и прибавляют понемногу 30%-ную перекись водорода, пока не будут разрушены все органические вещества.

Определение таллия. К остатку, полученному по (а) или (б), добавляют 20 мл воды, затем 1 г хлорида аммония (если пользуются для отделения дитизоном) и 2,5 мл бромного реактива. Нагревают до кипения в широкогорлой колбе и кипятят с такой скоростью, чтобы раствор обесцветился за 3 мин. Быстро охлаждают до 18°, разбавляют приблизительно до 35 мл, добавляют 0,25 мл раствора фенола и дают постоять 3 мин. Затем добавляют 5 мл свежеприготовленного 0,2%-ного иодида калия и 1 мл раствора крахмала в глицерине. Смешивают и дают постоять 5 мин. при 18°, затем определяют прозрачность приблизительно при 600  $m\mu$ <sup>7a</sup>. Контрольный раствор, который готовят одновременно с анализируемым раствором, должен содержать иодид, крахмал в глицерине и пр. в тех же концентрациях, что и анализируемый раствор, чтобы исключить ошибку от выделения воды под действием кислорода воздуха.

#### Б. ТИОНАЛИДНЫЙ МЕТОД<sup>\*</sup>

При этом методе таллий осаждают тионалидом в тартратно-цианидном растворе, содержащем едкий натр (при этих условиях ни один из посторонних металлов не осаждается тионалидом). Промытый осадок растворяют в кислоте и обрабатывают фосфорномолибденово-вольфрамовой кислотой. Последняя при нагревании восстанавливается и по интенсивности образовавшейся синей окраски находят количество таллия.

<sup>7a</sup> ★ После разбавления до определенного объема (50 мл). ★

<sup>8</sup> Berg, Fahrenkamp, Roebeling, Mikrochem. (Molisch Festschrift) 44 (1936).

## Специальные реактивы

*Тионалид*, свежеприготовленный 5%-ный раствор в ацетоне.

*Цианид калия*, свежеприготовленный 10%-ный раствор.

*Серная кислота*, 1 н.

*Этанол*, 95%-ный.

*Фосфорномолибденовольфрамовая кислота*. В колбе с пришлифованным обратным холодильником 2 часа кипятят смесь 1 г фосфорномолибденовой кислоты, 5 г вольфрамата натрия, 5 мл концентрированной фосфорной кислоты и 18 мл воды.

*Формамид*.

### Ход анализа

Анализируемый раствор может иметь объем от 3 до 5 мл и должен быть нейтральным или очень слабо кислым. Добавляют к нему в центрифужной пробирке 0,5 мл 2 н. едкого натра и 0,5 мл цианида калия. Осаждают таллий 5—6 каплями раствора тионалида. Около 5 мин. нагревают на водяной бане при 90°, непрерывно перемешивая, для превращения осадка в кристаллическую форму. Охлаждают, центрифугируют и капиллярной трубкой отделяют находящуюся сверху жидкость. Промывают три раза порциями в 3 мл ацетона, тщательно споласкивая внутренние стенки пробирки; каждый раз центрифугируют.

Осадок растворяют в 2 каплях серной кислоты и 1 мл этанола и, если нужно, осторожно нагревают. Раствор переводят в пробирку для сравнения окрасок и споласкивают центрифужную пробирку 1 мл теплого этанола и 1—2 раза 1 мл теплой воды. В зависимости от количества осадка прибавляют 1—3 капли фосфорномолибденовольфрамовой кислоты и 1,5—2 мл формамида. Смешивают и дают постоять 15 мин. при 40°. Одновременно обрабатывают фосфорномолибденовольфрамовой кислотой серию стандартных растворов тионалата таллия, полученных точно таким же путем. Разбавляют до определенного объема и сравнивают в колориметре анализируемый раствор со стандартом, наиболее подходящим к нему по окраске.

**Примечания.** 1. Можно применять серию искусственных стандартов из смеси водных растворов красителей Чикаго синего, нафталинового черного и следов китайской туши, подгоняя окраску смеси к окраске растворов, развиваемой известным количеством тионалата таллия. Этими стандартами пользуются для предварительного определения таллия в пробе с точностью в 20%. Для точного определения осаждают вторую порцию анализируемого раствора и такое количество таллия, которое найдено в предварительном опыте. Каждый из осадков растворяют, полученными растворами восстанавливают фосфорномолибденовольфрамовую кислоту и затем оба раствора сравнивают в колориметре.

2. Подобным же образом можно определить и другие металлы, осаждаемые тионалидом но в этих случаях осадки промывают горячей водой и растворяют в пиридине.

### В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Таллий можно определить турбидиметрически или нефелометрически, добавляя раствор фосфорномолибденовой кислоты (0,2 мл 5%-ного раствора) к раствору соли таллия (I) в 0,1 н. азотной кислоте, содержащему в 5 мл от 10 до 50  $\gamma$   $Tl^+$ . Образуется устойчивый желтый золь фосфоромолибдата таллия, прозрачность которого можно определить через 5 мин. Среди металлов, не дающих осадка с реактивом, отметим свинец, кадмий, висмут и ртуть (II). Соли ртути (I) образуют незначительный осадок, растворяющийся при добавлении достаточного количества азотной кислоты. Соли калия и аммония должны отсутствовать, так как они образуют труднорастворимые фосфоромолибдаты.

В чистых растворах его солей таллий определяют в виде сульфида, добавляя избыток сульфида натрия, причем образуется коричневатый золь. Окраска получается также в присутствии цианида и в этом отношении таллий ведет себя аналогично свинцу и висмуту.

---

<sup>9</sup> Pavelka, Morth, Mikrochem. 11, 30 (1932).

## ГЛАВА XLVI

### ТИТАН

#### І. ОТДЕЛЕНИЕ

Титан можно отделить от ванадия, молибдена и фосфора, дважды осаждая гидроокись титана горячим 1 н. едким натром. В отсутствие железа титан полностью не осаждается, однако осаждение происходит количественно, если в растворе содержится немного железа<sup>1</sup>. Этим путем титан можно отделить также от хрома, если последний окислить до шестивалентного состояния, например, персульфатом в сернокислом растворе. Сплавление с карбонатом натрия и выщелачивание сплава водой служат для той же цели, что и осаждение едким натром; в присутствии относительно больших количеств хрома к карбонату натрия следует добавить немного нитрата натрия.

От железа титан можно отделить двукратным осаждением сульфида железа (II) в аммиачном растворе в присутствии тартрата. Хорошим методом отделения большей части железа от титана является извлечение хлорида железа (III) эфиром из раствора в соляной кислоте (1 : 1).

Иногда для выделения титана пригодна осаждение его купферомом (ср. стр. 488). В качестве коллектора можно воспользоваться небольшим количеством железа (III) или циркония. Этим путем титан можно отделить от никеля, кобальта, хрома, урана (VI) и фосфора, но не от ванадия.

*n*-Оксифениларсоновая кислота<sup>2</sup>, образующая малорастворимые соли с титаном и цирконием в разбавленной минеральной кислоте, вероятно, пригодна для выделения малых количеств титана и для отделения его от железа, ванадия, молибдена и т. п.

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

##### A. ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД

Желтой окраской, образующейся при добавлении перекиси водорода к кислому раствору соли титана (IV), давно пользуются для определения этого элемента<sup>3</sup>. Окрашенное соединение, образующееся при этой реакции, представляет собой, ве-

<sup>1</sup> Гиллебранд, Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу. Стр. 494, М. 1935.

<sup>2</sup> Simpson, Chandless, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 642 (1938).

<sup>3</sup> Weller, B. 15, 2592 (1882).

роятно,  $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)^{2-}$  или другой аналогичный ион<sup>4</sup>. Определение обычно ведут в растворе 1,5—3,5 н. серной кислоты. В 6 н. серной кислоте окраска, вызываемая титаном, немного слабее, чем в 1,5—2 н. кислоте<sup>5</sup>.

Ряд веществ уменьшает интенсивность окраски растворов титана, обработанных перекисью водорода. Сульфаты щелочных металлов несколько ослабляют интенсивность окраски (табл. 58) и тем сильнее, чем меньше концентрация серной кислоты в растворе<sup>6</sup>. В присутствии относительно больших количеств сульфатов щелочных металлов раствор должен содержать 10% (объемных) серной кислоты, вместо обычных 5%, и стандарты должны иметь ту же кислотность и содержать посторонние соли в той же концентрации. Фосфаты и особенно фториды образуют с титаном комплексы и значительно уменьшают интенсивность окраски. Лимонная кислота обесцвечивает окраску, винная кислота практически не влияет.

Соли железа в значительной мере мешают своей окраской, которую устраняют, добавляя фосфорной кислоты; такое же количество ее следует добавить и к стандарту<sup>7</sup>. Ванадий и молибден также дают желтую окраску с перекисью водорода; хром (VI) образует быстро исчезающую синюю окраску. Окраска, которую дает ванадий, сравнима с окраской, вызываемой титаном (см. табл. 58), окраска же молибдена значительно слабее.

При использовании фотометра влияние железа, никеля, хрома (III) и других окрашенных ионов, не реагирующих с пере-

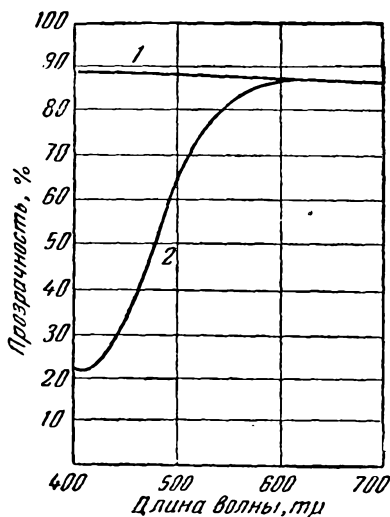


Рис. 65. Кривые прозрачности растворов:

1 — слепой опыт; 2 — раствор титана (8 γ/мл Ti), смешанный с перекисью водорода.

<sup>4</sup> Schwartz, Z. anorg. Chem. **210**, 303 (1933).

<sup>5</sup> Раствор, содержащий 0,50 мг Ti в 50 мл 6 н. серной кислоты, имел ту же интенсивность окраски, что и раствор 0,47 мг Ti в 50 мл 1,8 н. кислоты.

<sup>6</sup> Merwin, Am. J. Sci. **28**, 119 (1909).

<sup>7</sup> Ошибка, вызываемая наличием железа, значительно устраняется применением зеленого светофильтра при сравнении окрасок, однако при этом сильно понижается чувствительность открытия титана [Bendig, Hirschmüller, Z. anal. Chem. **92**, 1 (1933)].

кисью водорода, можно компенсировать, помещая в контрольную кювету фотометра раствор пробы, не содержащий перекиси водорода.

Таблица 58

Влияние посторонних веществ на определение титана перекисью водорода \*

Посторонние вещества	Найдено Ti мг
1,0 г $K_2SO_4$ . . . . .	0,48
1,0 мл 85%-ной $H_3PO_4$ . . . . .	0,39
2,0 мг NaF . . . . .	0,40
1,0 г винной кислоты . . . . .	0,49
0,050 г $Fe^{III}$ . . . . .	0,66
0,25 мг $V^V$ . . . . .	0,61
2,5 мг $Mo^{VI}$ . . . . .	0,56

\* Во всех случаях было взято 0,50 мг титана, 15 мл 6 н. серной кислоты, 5 мл 3%-ной перекиси водорода и разбавлено до 50 мл.

Интенсивность окраски растворов соединения титана с перекисью водорода слегка увеличивается с повышением температуры и почти не меняется с течением времени. Закон Бера сохраняет свою силу при концентрациях титана до 50  $\gamma/мл$  <sup>8</sup>.

#### Стандартный раствор

*Приготовление из титанооксалата калия* <sup>9</sup>. В колбу Кьельдаля (500 мл) отвешивают 3,68 г перекристаллизованного воздушно-сухого  $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  и добавляют 8 г сульфата аммония и 100 мл концентрированной серной кислоты. Постепенно нагревают до кипения и кипятят 5—10 мин. Охлаждают и раствор вливают в 700—800 мл воды. После охлаждения разбавляют до 1 л. Если отвешенная соль чиста и содержит нормальное количество кристаллизационной воды, каждый миллилитр раствора будет содержать 0,50 мг Ti. Если нет уверенности в том, что эти условия выполнены, раствор следует проверить, осаждая определенный объем его аммиаком (или лучше купфероном) и прокаливая осадок до получения  $TiO_2$ .

Для приготовления раствора с содержанием 0,50 мг  $TiO_2$  в 1 мл отвешивают 2,21 г  $K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  и поступают по вышеописанному.

<sup>8</sup> Ginsberg, Z. anorg. Chem. **211**, 401 (1938).

<sup>9</sup> Thornton, Roseman, Am. J. Sci. **20**, 14 (1930).



*Приготовление из фторотитаната калия.* В платиновую чашку помещают 2,70 г перекристаллизованного воздушно-сухого  $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ , добавляют 100 мл серной кислоты (1 : 1), нагревают до сильного выделения паров последней, охлаждают, тщательно споласкивают стенки чашки водой и снова нагревают до сильного выделения паров. Для уверенности в полноте удаления плавиковой кислоты целесообразно в третий раз нагреть до выделения паров серной кислоты, предварительно смыв стенки чашки. Холодный раствор вливают в 700—800 мл воды, добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и после охлаждения разбавляют до 1 л. Каждый миллилитр раствора содержит 0,50 мг Ti, если соль чиста и содержит требуемое количество кристаллизационной воды. Концентрацию раствора проверяют, осаждая титан аммиаком или купфером и прокаливая осадок до получения  $TiO_2$ . Чтобы приготовить раствор с содержанием  $TiO_2$  0,50 мг/мл, отвешивают 1,62 г  $K_2TiF_6 \cdot H_2O$  и поступают, как выше изложено.

#### *Ход анализа*

К анализируемому раствору добавляют 15 мл 6 н. серной кислоты (конечная кислотность раствора должна быть между 1,5 и 3,5 н.) и, если железо присутствует в заметных количествах, добавляют из бюретки или градуированной пипетки разбавленной фосфорной кислоты до исчезновения желтой окраски солей железа (III). Такое же количество фосфорной кислоты добавляют к стандартам. Если проба содержит много сульфата калия или натрия, то к стандартам добавляют равное количество их.

Приливают 5 мл 3%-ной перекиси водорода и раствор разбавляют в мерной колбе до 50 мл<sup>10</sup>. Определяют прозрачность раствора с помощью синего светофильтра с максимумом прозрачности при 420—430 мμ (рис. 66).

Для определения очень малых количеств титана предпочтительнее пользоваться методом стандартных серий или же колориметрическим титрованием (стр. 59). В пробирке размером 18 × 150 мм с внутренним поперечным сечением около 2 см<sup>2</sup> 2 γ титана дают слабую окраску, легко заметную при сравнении со слепым опытом.

#### *Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ*

Тимол образует с соединениями титана (IV) в концентрированной серной кислоте красновато-желтую окраску<sup>11</sup>. Реакция даже более чувствительна, чем с перекисью водорода. Реактив

<sup>10</sup> Конечную концентрацию титана удобно иметь в 2—2,5 γ/мл при применении фотометра (кувета 1 см). Подобные же границы концентраций применимы при пользовании колориметром типа Дюбоска.

<sup>11</sup> Lenher, Crawford, J. Am. Chem. Soc. 35, 141 (1913).

готовят, растворяя 5 г тимола в 5 мл концентрированной уксусной кислоты и разбавлением до 100 мл концентрированной серной кислотой. Раствор титана в концентрированной серной кислоте смешивают с 20 мл реактива, разбавляют до 100 мл серной кислотой и сравнивают с аналогично приготовленным стандартом. Оба раствора должны иметь одинаковую температуру; интенсивность окраски падает с повышением температуры. При концентрации серной кислоты в растворе менее 80% интен-

сивность окраски заметно уменьшается. Вольфрам мешает.

Галловая кислота образует с растворами титана, особенно в присутствии ацетатов, окраску от желтой до красно-коричневой<sup>12</sup>. Для колориметрического определения титана применялась салициловая кислота<sup>13</sup>.

Хромотроповая кислота

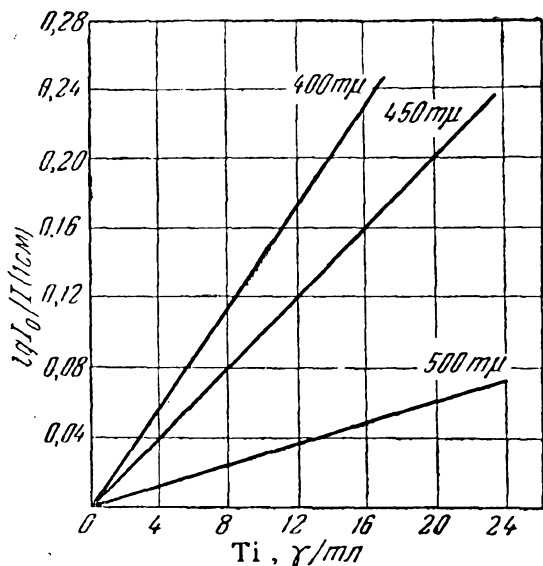
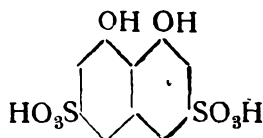


Рис. 66. Прозрачность растворов титана, смешанных с перекисью водорода при 400, 450 и 500 мμ.

невую окраску с титаном в кислых растворах и была предложена для определения титана<sup>14</sup>.

★ Колориметрическое определение титана посредством 1,2-диоксibenзол-3,5-дисульфоната натрия производят в нессеровском цилиндре емкостью 50 мл.<sup>14a</sup> Так как этот реактив реагирует также и с Fe<sup>III</sup>, то помеху со стороны последнего устраняют, восстанавливая его гипосульфитом натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в растворах,

или ее натриевая соль образует корич-

<sup>12</sup> Das-Gupta, J. Indian Chem. Soc. 6, 855 (1929). Пирокатехин в слабых кислых растворах образует с титаном оранжево-красную окраску. J. Persgard, B. 42, 4343 (1909). Реакция более чувствительна, чем с перекисью водорода, но не специфична (железо и другие металлы также дают окраски).

<sup>13</sup> Muller, J. Am. Chem. Soc. 33, 1506 (1911).

<sup>14</sup> Klinger, Stengel, Wirtz, Metall u. Erz. 38, 124 (1941).

<sup>14a</sup> ★ Yoe, Armstrong, Anal. Chem. 19, 100 (1947). ★

буферированных до  $\text{pH} = 4,7$ . Пользуясь этим реактивом, можно одновременно определять и железо и титан, измеряя поглощение желтого комплекса титана при 410  $\text{m}\mu$  и синего комплекса  $\text{Fe}^{\text{III}}$  при 560  $\text{m}\mu$ . Чувствительность равна 0,01  $\gamma$   $\text{Ti}^{\text{IV}}$ . \*

### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

Обычно при анализе горных пород титан определяют в растворе, после того как в нем было оттитровано общее содержание железа перманганатом. Следующий ход анализа пригоден для определения титана в отдельной навеске.

##### *Ход анализа*

Отвешивают 0,3 г тонко измельченной породы в платиновом тигле, смешивают с 1,5 г безводного карбоната натрия и сплавляют обычным путем. Сплав выщелачивают приблизительно 50  $\text{мл}$  воды при нагревании на водяной бане; добавляют несколько капель спирта для восстановления манганата. Отфильтровывают через небольшой фильтр, оставляя возможно большее количество осадка в стакане. Промывают водой, фильтрат и промывные воды выливают. Нерастворившееся вещество растворяют в 50  $\text{мл}$  серной кислоты (1 : 20), пропускают раствор через фильтр и собирают фильтрат в мерную колбу (100  $\text{мл}$ ). Промывают серной кислотой (1 : 20), к соединенным фильтратам и промывным водам добавляют 5  $\text{мл}$  3%-ной перекиси водорода и разбавляют до 100  $\text{мл}$  серной кислотой (1 : 20). Сравнивают с подходящим стандартом каким-либо удобным способом.

**Примечание.** Если присутствует столько железа, что раствор имеет заметную желтую окраску, то к нему добавляют фосфорную кислоту (стр. 485) до обесцвечивания раствора.

#### Б. СТАЛЬ

Следующий ход анализа <sup>15</sup> применим для анализа сталей, не содержащих ванадия и молибдена. Влияние железа устраняют, помещая аликвотную часть анализируемого раствора в контрольную кювету фотометра. О точности метода можно судить по следующим числам: при анализе проб, содержащих 0,08, 0,25, 0,37 и 0,51% титана, были получены соответственно величины: 0,082, 0,25, 0,365 и 0,50%.

Если прозрачность раствора, обработанного перекисью водорода, измерить при двух подходящих длинах волн (420—440 и 550—580  $\text{m}\mu$ ), можно определить как титан, так и ванадий при одновременном их присутствии <sup>15</sup>.

<sup>15</sup> P. J. N. S. I., *Angew. Chem.* 50, 115 (1937).

### *Ход анализа*

Навеску стали в 1—1,25 г растворяют в 50 мл азотной кислоты (1 : 1), кипятят для удаления окислов азота, добавляют 5 мл персульфата аммония (500 г/л) и кипятят для разложения избытка последнего. Охлаждают и разбавляют в мерной колбе до 100 мл. 20 мл перемешанного раствора помещают в мерную колбу (25 мл), добавляют 3 мл 3%-ной перекиси водорода и разбавляют до метки водой. Определяют прозрачность раствора, применяя в качестве контрольного раствора другие 20 мл раствора пробы, разбавленные до 25 мл водой. Экстинкцию измеряют при 400—450 мμ.

Для построения калибровочной кривой лучше всего исходить из стали, не содержащей титана, к которой добавляют известные количества последнего и поступают по вышеописанному.

## **В. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

### *Ход анализа*<sup>16</sup>

Озоляют 50—100 г анализируемого вещества (животной ткани) и золу растворяют в концентрированной серной кислоте. Раствор разбавляют с таким расчетом, чтобы кислотность его была приблизительно 2 н., и добавляют винной кислоты до концентрации ее в 1—2%. Прибавляют в качестве коллектора несколько миллиграммов железа (III) и осаждают избытком 5%-ного купферона. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 0,2%-ным раствором купферона в 2 н. серной кислоте и озоляют. Остаток после прокаливании сплавляют с небольшим количеством пиросульфата калия и сплав растворяют в разбавленной серной кислоте. Добавляют столько винной кислоты, чтобы ее концентрация составляла около 1%, неполностью нейтрализуют аммиаком, оставив раствор слабокислым, и насыщают сероводородом. Раствор подщелачивают аммиаком, отфильтровывают осадок сульфида железа и промывают его разбавленным раствором сульфида аммония. Фильтрат подкисляют серной кислотой и, доведя ее концентрацию до 2 н., кипятят для удаления сероводорода. К раствору добавляют несколько миллиграммов соли циркония и осаждают купфероном. Осадок отфильтровывают, промывают, сжигают и остаток сплавляют с 0,1 г пиросульфата калия.

Сплав растворяют в 5—10 мл серной кислоты (1 : 20), добавляют 1 мл 3%-ной перекиси водорода и сравнивают со стандартом, содержащим столько же сульфата калия, как и анализируемый раствор.

<sup>16</sup> Maillard, Ettore, C. r. 202, 594 (1936).

## ГЛАВА XLV

### УРАН

Колориметрические методы определения урана недостаточно чувствительны и поэтому не особенно пригодны для определения очень малых количеств его. Однако при помощи имеющихся люминисцентных методов можно определять исключительно малые количества этого элемента.

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Уран отделяют от металлов сероводородной группы, осаждая их сероводородом в кислой среде, содержащей тартрат. Из раствора, содержащего аммиак и тартрат, сульфид аммония не осаждаёт урана и, таким образом, последний можно отделить от железа и других металлов, образующих при этих условиях нерастворимые сульфиды.

Соли урана (VI) образуют с карбонатами щелочных металлов растворимые комплексы. Карбонатом аммония можно осадить соли железа (III), алюминия и некоторых других металлов; уран остаётся в растворе. В растворе остаются также следы железа, которые при определении очень малых количеств урана могут впоследствии вызвать затруднения, так как железо реагирует с некоторыми реактивами, применяемыми для колориметрического определения урана. Посредством сплавления с карбонатом натрия и последующего выщелачивания сплава водой уран, повидимому, можно отделить от железа и других металлов, образующих при этих условиях малорастворимые осадки.

Электролиз со ртутным катодом в сернокислом растворе служит для отделения железа и имеет то преимущество перед другими методами, что при этом нет потерь урана вследствие осаднения. Купферон в разбавленном сернокислом растворе осаждаёт железо, ванадий, титан и т. п., но не осаждаёт соли урана (VI); уран (IV) осаждаётся.

Очень малые количества урана можно выделить, осаждая его вместе с гидроокисями железа (III) или алюминия<sup>1</sup> или же вместе с фосфатами железа и алюминия<sup>2</sup> (стр. 491).

<sup>1</sup> Urry, Am. J. Sci. **239**, 191 (1941).

<sup>2</sup> Уран можно отделить от ванадия (V), осаждая фосфат из почти нейтрального (очень слабо кислого) раствора. В качестве коллектора можно использовать фосфат алюминия. Черников, Гульдина, Z. anal. Chem. **96**, 257 (1934).

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД

Соли урана (VI) в водных растворах флуоресцируют довольно слабо, зато сильная желтоватая флуоресценция в ультрафиолетовом свете наблюдается в твердом растворе урана во фториде натрия<sup>3</sup>. Малые количества урана можно определить, если анализируемый раствор выпарить с определенной навеской фторида натрия, сухой остаток для гомогенизирования растереть в агатовой ступке, часть порошка сплавить в платиновой петле и полученный перл сравнить со стандартными перлами в ультрафиолетовом свете. Сравнение можно произвести более точно, фотографируя спектры флуоресценции анализируемого и стандартного перлов и измеряя почернение фотографической пластинки микрофотометром<sup>4</sup>. Для получения перлов с постоянным весом (с точностью до 5%) можно применить таблеточный пресс микроразмеров. Интенсивность флуоресценции пропорциональна количеству присутствующего урана в пределах от  $10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  мг U в 25-миллиграммовом перле. Можно открыть даже  $10^{-7}$  мг урана.

Раствор, в котором желают определить уран по этому методу, должен быть, в общем, свободен от посторонних элементов, так как некоторые из них могут сильно уменьшать интенсивность флуоресценции. Мешают кремнекислота, соли титана, тория, железа и сульфаты; влияние марганца менее сильно. Калий, магний и барий в малых количествах не оказывают действия, однако кальций сильно мешает. Уже 6% фторида кальция в перле почти полностью погашают флуоресценцию, при 2% интенсивность флуоресценции понижается на 83% и при 1% — на 45%. В присутствии кальция оттенок флуоресценции зеленый. Достаточно всего 1% кальция, чтобы произошло видимое глазом изменение цвета свечения, благодаря чему можно избежать больших ошибок при оценке содержания урана<sup>5</sup>.

Ниже кратко описано применение флуоресцентного метода к определению урана в различных образцах материалов природного происхождения.

1. Морская вода<sup>4, 6</sup>. Пробу воды в количестве от 1 до 20 л слабо подкисляют и концентрируют выпариванием; выделив-

<sup>3</sup> Papish, Hoag, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 13, 726 (1927); Nichols, Slattery, J. Optical Soc. Am. 12, 449 (1926).

<sup>4</sup> Hernegger, Karlik, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse, Abt. IIa, 144, 217 (1934).

<sup>5</sup> Lahner, Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Math. naturw. Klasse, Abt. IIa, 148, 149 (1939).

<sup>6</sup> В морской воде было найдено урана 1—2 γ/л.

шийся при этом сульфат кальция отфильтровывают. Концентрированный раствор солей кипятят для удаления углекислоты, добавляют для образования коллектора немного хлорида железа (III) и осаждают гидроокись железа (III) аммиаком, не содержащим карбонатов. Приблизительно 90% урана выпадает вместе с осадком железа. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, снова добавляют хлорида железа (III) и осаждают гидроокись железа по предыдущему. Третье осаждение в большинстве случаев излишне. Соединенные осадки гидроокиси железа (III) растворяют в соляной кислоте и, осаждая железо аммиаком, отделяют его от солей щелочных металлов. Железо затем отделяют от урана, трижды осаждая карбонатом аммония. Соединенные фильтраты выпаривают досуха и аммонийные соли удаляют прокаливанием в платиновой чашке. Остаток, состоящий в основном из кремнекислоты, обрабатывают плавиковой и серной кислотами и последнюю удаляют выпариванием. Остаток растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и раствор выпаривают досуха. Добавляют навеску фторида натрия (например, 1 г) вместе с водой и с 1—2 каплями плавиковой кислоты и смесь выпаривают досуха. Порошок перемешивают растиранием в агатовой ступке и, сплавляя его в платиновой петле, получают перл (весом около 25 мг).

При получении перла следует избегать излишнего нагревания. Достаточно нагреть лишь до момента, когда спавленный шарик станет прозрачным.

Ход анализа был испытан добавлением определенного количества урана к пробе, в которой содержание урана уже было определено. Добавленное количество было найдено в пределах ошибки метода.

**2. Карбонатные породы**<sup>5, 7</sup>. Пробу (2—5 г) растворяют в разбавленной соляной кислоте. Если остается нерастворимый остаток, его обрабатывают плавиковой и серной кислотами, последнюю выпаривают, остаток растворяют в соляной кислоте и полученный раствор добавляют к первоначальному.

Уран затем соосаждением с гидроокисью железа выделяют и железо отделяют карбонатом аммония, как при анализе морской воды.

**3. Силикаты, силикатные породы и стекло**<sup>8</sup>. Навеску вещества в 1 г сплавляют с карбонатом натрия и кремнекислоту отделяют обработкой сплава соляной кислотой и выпариванием досуха на водяной бане. Смачивают соляной кислотой, выщела-

<sup>7</sup> В известняках и доломитах Австрийских Альп количества урана варьируют от 0,01 до 1 г/м.

<sup>8</sup> Hoffmann, Sprechsaal, 73, 153 (1940); Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse, Abt. IIa, 148, 189 (1939).

чивают водой и отфильтровывают кремнекислоту, которую прокаливают, выпаривают с плавиковой кислотой и остаток разлагают, сплавляя его со смесью карбоната натрия (10 ч.) и буры (3 ч.). Раствор этого сплава соединяют с фильтратом от кремнекислоты. Металлы группы сероводорода отделяют обычным способом; если присутствует молибден, то осаждение сероводородом производят в склянке под давлением. Металлы, мешающие люминисцентному определению, например хром и никель, отделяют, повторно осаждая их сульфидом аммония. Уран затем осаждают вместе с другими металлами, добавляя аммиак, не содержащий карбонатов; при вторичном осаждении добавляют немного хлорида железа (III), чтобы обеспечить полное осаждение урана. Затем уран отделяют от других гидроксидов, обрабатывая солянокислый раствор осадка аммиачным раствором карбоната аммония. Это осаждение повторяют, и при втором осаждении раствор долго нагревают, чтобы достичь полного выделения возможно присутствующего карбоната кальция. Раствор, содержащий уран, выпаривают в платиновой чашке в присутствии плавиковой кислоты. Добавляют 0,5—1,0 г фторида натрия и немного воды, раствор выпаривают и остаток прокаливают. Последний переводят в агатовую ступку и хорошо измельчают, чтобы обеспечить равномерное распределение урана во фториде натрия.

После этого на платиновой проволоке получают перл и сравнивают его со стандартными перлами. Для сравнения можно применять серию перлов, содержащих в перле весом в 25 мг от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $10^{-6}$  мг урана. В изверженных породах содержание урана равно от 0,01 до 10 г/т.

**4. Органические вещества.** Ниже приводим краткое изложение метода, применявшегося для определения урана в животных тканях<sup>9</sup>.

Вещество озоляют, золу растворяют в азотной кислоте и удаляют фосфаты, осаждая их оловом. Избыток последнего осаждают сероводородом и фильтрат обрабатывают хлоридом гидроксилamina и избытком аммиака. Фильтрат выпаривают и остаток обрабатывают дымящей азотной кислотой. Добавив немного хлорида железа (III), уран осаждают чистым аммиаком. Осадок растворяют в кислоте и железо осаждают аммиачным раствором карбоната аммония. Осаждение повторяют, фильтрат выпаривают досуха и остаток прокаливают. Затем добавляют раствор фторида натрия, выпаривают и получают по вышеописанному перл фторида натрия<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> Hoffman n. Wien. tierärztl. Monatsschr. 28, 561 (1941).

<sup>10</sup> Насколько малые количества урана можно еще определить этим путем, видно из содержания урана, найденного в тканях крупного рогатого скота<sup>9</sup>: в крови  $1,6 \cdot 10^{-13}$  г/мл, в мышцах  $4 \cdot 10^{-11}$  г/г, в костях  $1,3 \cdot 10^{-8}$  г/г.



## Б. ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД

Перекись водорода образует желтую окраску с солями урана (VI) в растворе карбоната натрия или аммония. Реакция не особенно чувствительна, однако иногда ее можно применить к фильтрату после осаждения карбонатом натрия или же после сплавления с ним. На этой реакции основан метод определения урана в силикатных породах<sup>11</sup>. Предел чувствительности такого метода лежит приблизительно при 0,01% урана. Влияние солей хрома (VI) можно компенсировать, помещая аликвотную часть анализируемого раствора в контрольную кювету фотоколориметра. Соединения молибдена (VI) и ванадия (V) также дают с перекисью водорода желтоватую окраску, однако последняя значительно менее интенсивна, чем образуемая ураном. Соли церия (III, IV) образуют интенсивную желтую окраску с перекисью водорода в карбонатном растворе (стр. 511). Фториды и фосфаты в малых количествах не влияют, однако в больших количествах (около 0,1 г аммониевой соли в 50 мл раствора) уменьшают интенсивность окраски. Силикаты практически не влияют.

### Ход анализа

К приблизительно нейтральному раствору, содержащему подходящие количества урана (ср. рис. 67), добавляют 5 мл

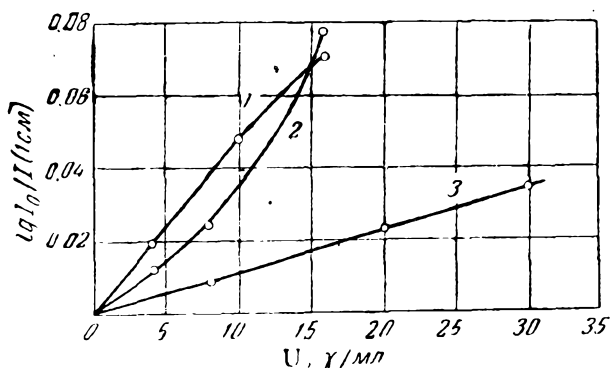


Рис. 67. Определение урана:

1 — диэтилдитиокарбаминатный метод; 2 — ферроцианидный метод (нейтральный раствор); 3 — пероксидный метод.  
Для 1 и 3 применяли синий светофильтр Wratten 47, для 2 — зеленый.

10%-ного раствора карбоната натрия и 2 мл 3%-ной перекиси водорода (приготовленной разбавлением 30%-ного пергидроля)

<sup>11</sup> Наск1, Z. anal. Chem., 119, 321 (1940); ср. Arnold, Pray, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 294 (1943).

и разбавляют до 25 мл водой. Прозрачность определяют с синим светофильтром (450 мμ). Стандартный раствор урана можно приготовить из уранилнитрата  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{U} = 2,11]$ .

### **В. ФЕРРОЦИАНИДНЫЙ МЕТОД**

Ферроцианидный ион в нейтральной или слабокислой среде образует с ионом уранила малорастворимый ферроцианид уранила коричневого цвета, чем можно воспользоваться для колориметрического определения урана. При немногочисленных опытах автора по определению урана по этому методу в разбавленной минеральнокислой среде было трудно получать воспроизводимые результаты при низких концентрациях урана<sup>12</sup>. Окраска развивалась медленно и часто получался мутный раствор. В нейтральных растворах окраска более воспроизводима (хотя и менее интенсивна) и жидкость не тотчас мутнеет. Закону Бера окраска не подчиняется (см. рис. 67). Чтобы получить приблизительно нейтральный раствор, нельзя добавлять ацетат аммония, так как окраска от этого сильно бледнеет. Конечная концентрация ферроцианида калия может быть 2%-ной. Измерение можно производить через 10 или 15 мин. после добавления ферроцианида. Следы железа и меди сильно мешают.

### **Ход анализа**

К 10—15 мл почти нейтрального анализируемого раствора (не более 0,02 н. по минеральной кислоте), содержащим от 0,1 до 0,5 мг урана, добавляют 5 мл 10%-ного ферроцианида калия, содержащего 1% сульфита натрия, разбавляют до 25 мл и через 15 мин. определяют экстинкцию раствора с синим светофильтром. Стандарты должны иметь ту же кислотность и содержать посторонние соли в той же концентрации, что и анализируемый раствор.

### **Г. ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАТНЫЙ МЕТОД**

При добавлении диэтилдителиокарбамината натрия к нейтральному раствору ураниловой соли образуется устойчивая желтая окраска, пригодная для определения урана в отсутствие солей железа и меди. Очень важно, чтобы анализируемый раствор до введения реактива был нейтральным. При слабокислой реакции раствора ( $\text{pH} = 6$ ) желтая окраска быстро бледнеет. Получающаяся вначале окраска более интенсивна в слабокислом рас-

---

<sup>12</sup> Приблизительно к 15 мл раствора урана, содержащего 1 мл 1 н. серной кислоты, добавляли 5 мл 10%-ного ферроцианида калия и жидкость разбавляли до 25 мл. Защитный коллоид не добавляли.

творе, чем в нейтральном. Если добавить немного карбоната натрия, окраска исчезает.

#### *Ход анализа*

К анализируемому раствору, который должен содержать не больше чем 0,1 мл 6 н. серной или соляной кислоты, добавляют 5 мл 20%-ного ацетата аммония, затем 1 мл 1%-ного диэтилдитиокарбамината натрия и разбавляют до 25 мл. Экстинкцию раствора определяют через 5 мин. с синим светофильтром.

#### *Д. ДРУГИЕ МЕТОДЫ*

Салицилат натрия образует красно-коричневую окраску с нейтральными растворами солей уранила<sup>13</sup>. Реакция не особенно чувствительна и, кроме того, при ней мешают уже малые количества железа. Различные бензолоксикарбоновые кислоты (например, таннин и галловая кислота) образуют коричневую окраску с ураном в растворах, содержащих ацетат натрия (последний добавляют после прибавления реактива)<sup>14</sup>. Интенсивность окраски и в данном случае невелика и так же сильно мешает железо.

---

<sup>13</sup> Müller, Chem. Ztg. **43**, 739 (1919).

<sup>14</sup> Das-Gupta, J. Indian Chem. Soc. **6**, 763 (1929).

## ГЛАВА XLIV

### ХРОМ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Наиболее часто применяемый метод отделения хрома основан на окислении последнего в щелочной среде до хромата, который остается в растворе, в то время как многие металлы — железо, титан, марганец, никель, кобальт и т. п., выпадают при этом в осадок. Элементы, остающиеся вместе с хромом в растворе, частью не мешают дальнейшему колориметрическому определению (алюминий, мышьяк, фосфор), частью же нарушают ход определения (уран в хроматном методе, ванадий и большое количество молибдена в дифенилкарбазидном методе). Окисление можно вести в горячем растворе перекисью натрия или перекисью водорода с едким натром. Окислять можно также сплавлением с перекисью натрия или со смесью карбоната натрия (10 ч.) и нитрата калия (1 ч.), а некоторые образцы, например, силикаты анализируют, сплавляя даже с одним карбонатом натрия. При сплавлении марганец окисляется до манганата, но последний можно восстановить до гидрата двуокиси марганца, добавляя спирт к горячему раствору сплава. Хром обычно не остается в нерастворимом остатке после выщелачивания содового сплава, и поэтому повторное сплавление не требуется. Следует избегать плавня, содержащего слишком много нитрата, а также слишком высокой температуры при сплавлении, так как это может привести к разъеданию платинового тигля и ввести в раствор немного платины.

Малая растворимость гидроокиси хрома дает возможность отделять хром от большинства металлов, сопровождающих его при упомянутом выше хроматном отделении. Хромат восстанавливают до хрома (III) и кипящий раствор обрабатывают избытком едкого натра. Если добавить также карбонат, то уран остается в растворе. Очень малые количества железа (III), вероятно, можно добавить в качестве коллектора; количество это не должно превышать нескольких десятых долей миллиграмма, если хром определяется в дальнейшем по дифенилкарбазидному методу, который допускает присутствие очень малых количеств железа.

Ванадат можно отделить от хромата, добавляя к раствору оксихинолин и экстрагируя хлороформом при  $\text{pH} \approx 4$ . Хром остается в растворе (стр. 505). Ванадий и железо можно осадить купферомом в кислой среде и таким образом отделить от хрома (III).

Эфирная экстракция солянокислого раствора отделяет от хрома большую часть трехвалентного железа так же, как и молибдена (если железо присутствует в избытке). Другой метод отделения большей части железа заключается в осаждении хрома бикарбонатом натрия из раствора, содержащего железо в двухвалентном состоянии (стр. 506).

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Дифенилкарбазидный метод определения хрома по меньшей мере в 5 раз чувствительнее хроматного метода<sup>1</sup> и обладает еще тем преимуществом, что образующуюся окраску нельзя принять за окраску какого-либо другого вещества. С другой стороны, хроматный метод хорош в том случае, когда количество хрома не очень мало. Он весьма прост и ему не мешает присутствие ванадия.

### А. ХРОМАТНЫЙ МЕТОД

Этот метод обычно применяют после окисления хрома в щелочной среде или после щелочного сплавления, которым достигается простое отделение от большинства катионов, образующих окрашенные растворы. Условия окисления уже указаны выше. Определение можно производить и в кислой среде (окисление персульфатом в присутствии серебра в качестве катализатора)<sup>2</sup>; причем интенсивность окраски будет примерно та же, что и в щелочной среде, но в этом случае будут мешать железо и другие металлы.

При низкой концентрации растворы хромата строго подчиняются закону Бера (стр. 81). Ион  $\text{CrO}_4^{2-}$  сильно поглощает свет с длиной волны меньше 480  $\text{m}\mu$  и имеет максимум поглощения приблизительно при 370  $\text{m}\mu$ . Если для измерения прозрачности растворов хромата применяют фильтрофотометр, то оптическая плотность может не быть пропорциональной концентрации хрома вследствие трудности получения достаточно селективного светофильтра, при котором измерение могло бы быть произведено на максимуме полосы поглощения.

Наиболее серьезную помеху для хроматного метода представляют уран и церий, которые, попав в фильтрат, сообщают последнему желтую окраску. Медь также может оказаться в фильтрате в небольшом количестве, создавая слабую синюю окраску.

<sup>1</sup> Спектрофотометрическая чувствительность составляет для хроматного метода (366  $\text{m}\mu$ ) 0,01  $\gamma$  и для дифенилкарбазидного (540  $\text{m}\mu$ ) 0,002  $\gamma$   $\text{Cr}$  на 1  $\text{cm}^2$ . Если поглощение света раствором хромата измерять при большей длине волны, преимущество дифенилкарбазидного метода становится еще заметнее.

<sup>2</sup> Кривые прозрачности растворов хромата и бихромата см.: Kasline, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 463 (1936).

Железо может иногда находиться в фильтрате в коллоидной форме. Желтая окраска, образующаяся вследствие этого, может быть сравнительно сильна, если образец содержит много железа и кремнекислоты. Щелочные растворы могут извлечь из бумажного фильтра вещества, сообщающие фильтрату слабую желтоватую окраску.

#### Ход анализа

Переводят хром подходящим методом в шестивалентное состояние (ср. стр. 496) и разбавляют прозрачный щелочной раствор до такого объема, чтобы концентрация хрома составляла 5—100  $\gamma/\text{мл}$ .

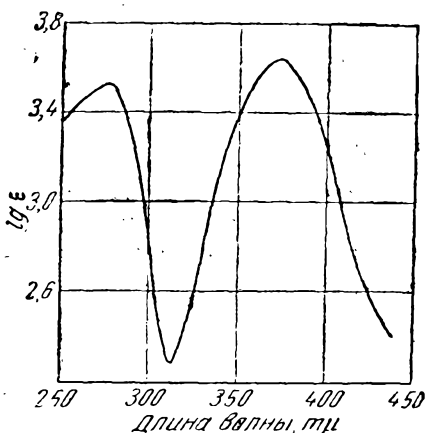
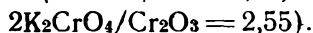
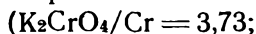


Рис. 68. Кривая поглощения света хроматом калия в 0,05 н. растворе едкого кали.

Измеряют прозрачность раствора при помощи светофильтра, имеющего максимум прозрачности в фиолетовой части спектра (наиболее подходящая длина волны 370  $\text{м}\mu$ ; рис. 68). Стандартные растворы для построения калибровочной кривой должны иметь ту же щелочность, как и анализируемый раствор, и предпочтительно одинаковую концентрацию посторонних солей, таких как карбонат натрия. Стандарты можно готовить из хромата калия



При пользовании колориметром Дюбоска концентрация хрома в растворе может быть около 10  $\gamma/\text{мл}$ . При сравнении окрасок по методу стандартных серий растворы, разбавленные приблизительно до 1  $\gamma/\text{мл}$ , можно сравнивать в пробирках размером 18  $\times$  150 мм.

#### Б. ДИФЕНИЛКАРБАЗИДНЫЙ МЕТОД

В кислом растворе дифенилкарбазид дает с хромом (VI) растворимый красно-фиолетовый продукт<sup>3</sup>. Строение окрашенного вещества неизвестно. Реакция чрезвычайно чувствительна; молярный коэффициент экстинкции окрашенного соединения, вычисленный по молярности раствора бихромата, равен<sup>4</sup> 31400 при 540  $\text{м}\mu$  (длина волны максимального поглощения).

<sup>3</sup> Cazeneuve, Bull. Soc. chim. [3] 23, 701, (1900); 25, 761 (1901).

<sup>4</sup> Rowland, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 442 (1939).

Эта реакция положена в основу лучшего метода определения ничтожных количеств хрома<sup>5</sup>. Метод почти специфичен для хрома в том смысле, что единственным элементом, дающим подобное фиолетовое окрашивание в минерально-кислом растворе, является молибден (VI), который, однако, реагирует со значительно меньшей чувствительностью. Ртуть (I и II) дает синюю или фиолетово-синюю окраску, но реакция чувствительна лишь при низкой кислотности раствора. Железо (III) и ванадий (V) мешают, образуя с реактивом желтые или желто-бурые соединения.

Подходящей кислотностью для реакции хрома с дифенилкарбазидом является 0,2 н. При низкой кислотности окраска развивается не быстро, но в 0,2 н. минерально-кислом растворе максимальная интенсивность достигается за несколько секунд. Для подкисления следует предпочитать серную кислоту, так как в ее присутствии железо дает более слабую окраску, чем в присутствии соляной кислоты. Кислотность, значительно превышающая 0,2 н., нежелательна, так как в таком случае окраска менее устойчива. В 0,2 н. сернокислом растворе соединение хрома с дифенилкарбазидом очень устойчиво<sup>6</sup> (табл. 59). Точное подчинение закону Бера было установлено многими авторами (рис. 69). Умеренные количества нейтральных солей не влияют на окраску, и, например, окраска в 5%-ном сульфате натрия имеет ту же интенсивность, что и в растворе, не содержащем солей.

Хром можно определить в присутствии ограниченных количеств железа. Как уже упоминалось, железо дает с дифенилкарбазидом желтую или бурую окраску. Такие растворы очень слабо поглощают свет с длиной волны больше 460 мμ, и было

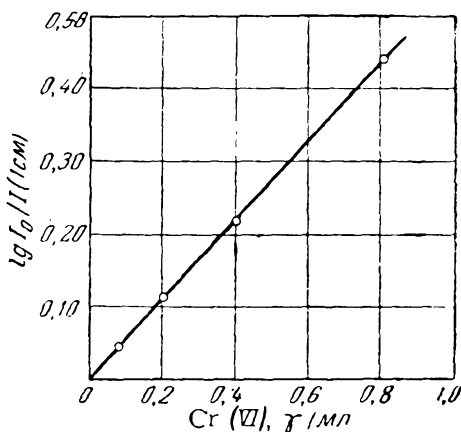


Рис. 69. Определение хрома (VI) дифенилкарбазидом (зеленый светофильтр Сenco № 2).

<sup>5</sup> Moulin, Bull. Soc. chim. 31, 295 (1904).

<sup>6</sup> Окраска ослабевает менее быстро, если применять 1 мл насыщенного спиртового раствора на каждые 100 мл раствора бихромата. Так, раствор, содержащий 0,375 г/мл Cr приблизительно в 0,1 М серной кислоте, дал следующие величины для  $I_0/I$ : 59,8 немедленно после смешивания; 60,1 через полчаса и 63,0 через 15 часов. Rowland, l. c.

Таблица 59

Определение хрома дифенилкарбазидным методом \*1

Добавлено	Взято хрома $\gamma/\text{мл}$	Найдено хрома $\gamma/\text{мл}$	Время от смешивания до изме- рения минуты
—	0,800	Стандарт	—
—	0,800*2	0,800	—
—	0,405	0,409	—
—	0,405*3	0,410	—
—	0,405	0,413	2
		0,410	10
		0,403	20
		0,388	120
—	0,405	0,392	2
		0,392	10
		0,388	30
—	0,20	0,21	—
—	0,080	0,084	—
—	0,080	0,078	2
		0,078	15
Mo <sup>VI</sup> , 200 $\gamma/\text{мл}$ . . . . .	0,405	0,409	2
		0,402	10
Hg <sup>II</sup> , 200 $\gamma/\text{мл}$ (в виде HgCl <sub>2</sub> ) . . .	0,405	0,405	—
Fe <sup>III</sup> (в виде FeCl <sub>3</sub> ), 200 $\gamma/\text{мл}$ . . .	0,405	0,51	2
		0,46	5
		0,445	10
Fe <sup>III</sup> (в виде FeCl <sub>3</sub> ), 100 $\gamma/\text{мл}$ . . .	0,405	0,47	2
		0,46	5
		0,44	10
Fe <sup>III</sup> (в виде железных квасцов), 200 $\gamma/\text{мл}$ . . . . .	0,405	0,413	2
		0,385	5
		0,37	10
Fe <sup>III</sup> (в виде железных квасцов), 200 $\gamma/\text{мл}$ . . . . .	0,200	0,24	2



Добавлено	Взято хрома γ/мл	Найдено хрома γ/мл	Время от смешивания до изме- рения минуты
Fe <sup>III</sup> (в виде железных квасцов), 200 γ/мл* <sup>4</sup> . . . . .	0,405	0,409	2
		0,425	5
		0,45	15
Fe <sup>III</sup> (в виде железных квасцов), 200 γ/мл * <sup>4</sup> . . . . .	0,080	0,089	3
		0,11	7
V <sup>V</sup> , 4 γ/мл . . . . .	0,405	0,44	2
		0,425	5
V <sup>V</sup> 4 γ/мл * <sup>4</sup> . . . . .	0,080	0,104	2
		0,088	20

\*<sup>1</sup> Анализируемый раствор был 0,2 н. по серной кислоте и содержал в 25 мл 1 мл 0,25%-ного дифенилкарбазида в 50%-ном ацетоне. Применялся фотометр с зеленым светофильтром (Сенсо № 2).

\*<sup>2</sup> 2 мл дифенилкарбазида.

\*<sup>3</sup> В 0,5 н. серной кислоте.

\*<sup>4</sup> В дополнение к серной кислоте раствор содержал 1 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 : 5.

установлено <sup>4</sup>, что помеха со стороны железа может быть устранена применением подходящего зеленого светофильтра. Если не пользоваться достаточно селективным зеленым светофильтром, ошибка может быть значительной (см. табл. 59), особенно в присутствии хлоридов. В сернокислом растворе, в отсутствие хлоридов, вызываемая железом желтая окраска не интенсивна, и можно получить хорошие результаты, если прозрачность раствора измерять немедленно после добавления реактива. При стоянии прозрачность раствора увеличивается. В присутствии фосфорной кислоты прозрачность при стоянии уменьшается, но при немедленном измерении получают приблизительно правильные результаты. Практически, присутствие железа в анализируемом образце не имеет значения, так как оно обычно отделяется при окислении хрома.

Помеха со стороны ванадия может быть более серьезной, так как он дает более интенсивную желтую окраску, чем железо, и не отделяется при подготовке образца к анализу. Если отношение ванадия к хрому не превышает 10 : 1, можно полу-

чать почти точные результаты для хрома, дав раствору минут 10 постоять после добавления реактива. Окраска, развивающаяся при реакции ванадия с дифенилкарбазидом, ослабевает довольно быстро, так что при не очень сильном преобладании ванадия через 10—15 мин. получается почти чистая красно-фиолетовая окраска, вызываемая хромом. Если отношение ванадия к хрому неблагоприятно, то ванадий надо отделить. Это можно легко выполнить<sup>7</sup>, добавив о-оксихинолин к раствору и экстрагируя хлороформом соединение  $V_2O_3(C_9H_6ON)_4$  при pH около 4. Одновременно хлороформ извлекает избыток о-оксихинолина, и хромат остается в водной фазе неизменным<sup>8</sup>.

В рекомендуемых здесь условиях определения помех со стороны малых количеств ртути и молибдена не наблюдается (см. табл. 59).

### Реактивы

*Дифенилкарбазид*, 0,25%-ный в смеси ацетона и воды 1:1. Можно использовать 0,25%-ный раствор в этаноле. Раствор становится коричневым при стоянии, и его желательно готовить ежедневно свежим.

*Серная кислота*, 6 н., не содержащая восстанавливающих веществ. К горячей кислоте добавляют разбавленный перманганат калия до остающейся очень бледной розовой окраски.

### Ход анализа

Анализируемый раствор может содержать от 0,02 до 0,5  $\gamma/\text{мл}$   $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . К 10—20 мл раствора добавляют столько серной кислоты, чтобы после разбавления раствора до 25 мл ее концентрация равнялась приблизительно 0,2 н.; перемешав, приливают 1 мл дифенилкарбазида и доводят водой до 25 мл. Определяют прозрачность раствора вскоре после добавления реактива, если только не присутствует ванадий в заметных количествах (раствор тогда красный или буроватый, а не красно-фиолетовый); в последнем случае производят измерение через 10—15 мин. для получения более точных результатов. Пользуются зеленым светофильтром, имеющим максимум прозрачности при 540  $\text{m}\mu$ .

При пользовании колориметром Дюбоска подходящей концентрацией хрома является 0,5  $\gamma/\text{мл}$ .

<sup>7</sup> Sandell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 336 (1936).

<sup>8</sup> Пользуясь ходом анализа, описанным на стр. 505, в двух растворах содержащих в 20 мл 1,00 и 2,50  $\gamma$  Cr в присутствии 200 и 300  $\gamma$  V, было соответственно найдено 1,03 и 2,52  $\gamma$  Cr. Для измерения применяли фильтр-фотометр.

## В. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Натриевая соль хромотроповой кислоты (1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфонат натрия) реагирует с хромом (VI), образуя растворимое соединение, окрашенное в красный цвет<sup>9</sup>. Реактив был применен для определения хрома в золе растений<sup>9</sup> и в стали<sup>10</sup>. Реакция чувствительна. В кислом растворе железо (III) образует с реактивом зеленую окраску (не образуется в присутствии достаточного количества фосфорной кислоты), ванадий (V) — бурую и титан — красную или красно-бурую окраску.

Краситель серихромсиний R применяли для колориметрического определения хрома посредством «последующего хромирования» шерсти, пропитанной красителем<sup>11</sup>.

## III. ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТНОГО И ДИФЕНИЛКАРБАЗИДНОГО МЕТОДОВ

### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

Хроматный метод можно применить к образцам, содержащим больше 0,01%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

При точном определении меньших количеств хрома применяют дифенилкарбазидный метод.

#### *Ход анализа по хроматному методу*

1—2 г растертой в тонкий порошок породы сплавляют с пятикратным весовым количеством смеси карбоната (10 ч.) и нитрата натрия (1 ч.) до полного разложения образца. Сплав выщелачивают 25—50 мл воды, помещая его в небольшой стакан и осторожно раздавливая стеклянной палочкой с плоским концом. Добавляют несколько капель спирта и нагревают почти до кипения для восстановления всего марганца. Фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый небольшим количеством горячего раствора карбоната натрия, и промывают осадок горячей водой, содержащей немного карбоната натрия.

Фильтрат собирают в пробирку для сравнения окраски (или мерную колбу, если окраска интенсивна) и сравнивают с серией стандартных растворов хромата, содержащих карбонат натрия. Очень бледная окраска может быть обусловлена не хромом (стр. 498), и в этом случае применяют дифенилкарбазидный метод.

<sup>9</sup> Koenig, Chem. Ztg. 35, 277 (1911).

<sup>10</sup> Garrat, J. Ind. Eng. Chem. 5, 298 (1913).

<sup>11</sup> Spencer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4, 245 (1932).

### *Ход анализа по дифенилкарбазидному методу*

Точный ход анализа, которого надлежит придерживаться, зависит от содержания ванадия в образце породы. Если ванадий не сильно преобладает над хромом ( $V/Cr < 10$ ), то хром можно определять без отделения ванадия; при неблагоприятном количественном отношении ванадия к хрому ванадий надо отделить о-оксихинолином.

1. Непосредственное определение хрома. 0,25—0,5 г тонко измельченного образца (от 1 до 1000 г/т Cr) смешивают с пятикратным по весу количеством карбоната натрия<sup>12</sup> и сплавляют в платиновом тигле в течение 15—20 мин. в обычном случае и более продолжительное время в присутствии заметных количеств магнетита, ильменита и т. п. Если количество ванадия в образце неизвестно, рекомендуется сплавить большую навеску образца, чтобы ванадий можно было отделить в аликвотной части, если он будет мешать непосредственному определению хрома. Сплав выщелачивают горячей водой, перенося его в маленький стакан и раздавливая стеклянной палочкой с плоским концом. Объем воды ограничивают приблизительно 5 мл, если конечный объем раствора будет доведен до 25 мл. Добавляют несколько капель спирта и нагревают почти до кипения для восстановления всего марганца.

Фильтруют через очень маленький бумажный фильтр в мерную колбу (25 или 50 мл). Промывают горячей водой, содержащей немного карбоната натрия. Соединение фильтрат и промывные воды охлаждают и к ним осторожно прибавляют разбавленную серную кислоту до нейтрализации карбоната натрия и затем добавляют такой избыток серной кислоты, чтобы после разбавления раствора до нужного объема концентрация ее составляла 0,2 н. (на нейтрализацию 1,0 г  $Na_2CO_3$  идет 3,2 мл 6 н. серной кислоты). Раствор осторожно встряхивают для выделения углекислоты из пересыщенного ею раствора, добавляют 1 или 2 мл 0,25%-ного дифенилкарбазида и разбавляют водой до 25 или 50 мл. Перемешивают и измеряют прозрачность раствора или сравнивают в колориметре Дюбоска со стандартным раствором (стр. 502). Если анализируемый раствор окрашен в красный или красно-бурый цвет, то количество ванадия превышает количество хрома. В таком случае более правильные результаты получаются при определении

---

<sup>12</sup> Хромит не полностью разлагается карбонатом натрия, и в присутствии хромита необходимо вести сплавление со смесью карбоната и нитрата натрия или с перекисью натрия. Дифенилкарбазидный метод не применим при наличии хромита из-за высокого содержания хрома. Если для сплавления применяли нитрат или перекись натрия, то подкисленный фильтрат необходимо обработать персульфатом (стр. 506) для окисления восстановившегося хрома.

прозрачности раствора через 10—15 мин., когда окраска, обусловленная ванадием, значительно ослабевает.

2. Определение хрома после отделения ванадия *о*-оксихинолином. Сплавляют образец и выщелачивают сплав так, как описано выше в п. 1. Фильтрат и промывные воды разбавляют до определенного объема, отбирают аликвотную часть раствора, соответствующую 0,1—0,25 г образца, и вливают ее в маленькую делительную воронку. Для нейтрализации раствора приливают из бюретки точно такой объем 2 н. серной кислоты, какой был найден при титровании другой аликвотной части раствора в присутствии метилоранжевого только до изменения чисто желтой окраски индикатора<sup>13</sup>. Раствор встряхивают для выделения избытка двуокиси углерода. Добавляют 0,1 мл 2,5%-ного раствора *о*-оксихинолина в 2 н. уксусной кислоте (достаточно для 0,2—0,3 мг V) и экстрагируют двумя порциями чистого хлороформа по 3 мл, взбалтывая каждый раз в течение 0,5—1 мин. Хлороформ выливают. Добавляют следующую порцию (0,1 мл) раствора *о*-оксихинолина и взбалтывают с двумя порциями хлороформа по 3 мл. Последний хлороформенный экстракт должен быть бесцветным. Для удаления капелек хлороформа из раствора последний фильтруют через очень маленький бумажный фильтр, предварительно промытый водой, и собирают фильтрат в мерную колбу (25 или 50 мл). Делительную воронку и фильтр промывают несколькими небольшими порциями воды. Фильтрат и промывные воды доводят приблизительно до 0,2 н. по серной

Таблица 60\*

Определение хрома дифенилкарбазидом

Образец	Присутствует Cr г/м <sup>г</sup> *1	Найдено Cr, г/м
1. Силикатная порода . . . . .	18	17
2. То же (0,10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) *2 . . . . .	48	44
3. То же (0,10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) *2 . . . . .	350	340
4. Торфяная зола . . . . .	75	71

\*1 Большая часть хрома была добавлена; образцы первоначально имели следующее содержание хрома: 1-й — 4 г/м, 2-й — 14 г/м, 3-й — 14 г/м и 4-й — 25 г/м.

\*2 Ванадий отделен *о*-оксихинолином.

кислоте и добавляют 1 мл 0,25%-ного дифенилкарбазид. Раствор в мерной колбе доводят до метки водой и измеряют прозрачность раствора (ср. табл. 60).

<sup>13</sup> Метилоранжевый добавляют к анализируемому раствору лишь в том случае, если после удаления ванадия раствор кипятят с персульфатом аммония и нитратом серебра; при этом индикатор разрушается.

**Примечание.** При работе с чистыми реактивами по описанному выше ходу анализа не наблюдается восстановление хрома(VI), но для уверенности в том, что весь хром присутствует в виде хромата, раствор можно дополнительно окислить персульфатом. После извлечения ванадия раствор делают 0,5 н. по серной кислоте, добавляют 1 мл 1%-ного нитрата серебра и 0,5 г персульфата аммония на каждые 25 мл раствора и затем кипятят 10 мин. Охлаждают, фильтруют для удаления осадка хлорида серебра, если последний образовался, добавляют 1 или 2 мл дифенилкарбазида и доводят водой до 25 или 50 мл.

## **Б. ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ**

### **Ход анализа**

В никелевом или железном тигле, не содержащем хрома, смешивают 0,5 г образца с 5 г перекиси натрия и осторожно нагревают до полного сплавления смеси. Сплав выщелачивают водой, раствор вместе с нерастворимым остатком переливают в мерную колбу (50—250 мл, в зависимости от предполагаемого количества хрома), доводят водой до метки и перемешивают. Фильтруют через сухой асбестовый фильтр. Если окраска раствора достаточно интенсивна, то ее сравнивают со стандартным раствором хромата калия; иначе отбирают аликвотную часть раствора (например, 25 или 50 мл) и кипятят несколько минут для разложения большей части перекиси водорода. Приливают столько серной кислоты, чтобы ее конечная концентрация составляла приблизительно 0,5 н., добавляют 0,5 мл 1%-ного нитрата серебра и 0,5—1,0 г персульфата аммония. Кипятят раствор 10 мин., охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, если он мутен, и добавляют 2 мл 0,25%-ного дифенилкарбазида (на конечный объем в 50—100 мл), после чего доводят раствор до нужного объема и образовавшуюся окраску сравнивают с окраской стандартного раствора или же измеряют прозрачность раствора фотометром.

Если в руде много ванадия и применен дифенилкарбазидный метод, то необходимо следовать ходу анализа, данному на стр. 505. В этом случае фильтрат, полученный после растворения сплава с перекисью натрия, необходимо кипятить в течение 0,5 часа для полного разложения перекиси водорода перед подкислением раствора или, лучше, окислять восстановившийся хром персульфатом, после того как раствор будет подкислен.

## **В. СТАЛЬ**

Следующий ход анализа<sup>14</sup> основан на осаждении хрома и некоторого количества железа из сернокислого раствора образца посредством бикарбоната натрия. Осадок сплавляют

<sup>14</sup> Леидель, Гофман, Брайт, Анализ черных металлов, стр. 298, М. 1934.

с перекисью натрия и, выщелочив сплав водой, фильтруют и определяют хром в фильтрате в виде хромата.

#### *Ход анализа*

От 1 г образца (для 0,05% Cr) до 5 г или больше (для 0,01—0,001% Cr) растворяют в 10%-ной (по объему) серной кислоте, прибавляя по 10 мл кислоты на каждый грамм образца и затем еще 10 мл. Кипятят до растворения образца, разбавляют до 100 мл кипящей водой и приливают из бюретки 8%-ный бикарбонат натрия до появления не исчезающего осадка. Затем добавляют избыток в 4 мл бикарбоната натрия, кипятят 1 мин., дают осадку осесть и фильтруют через бумажный быстро фильтрующий фильтр. Колбу и осадок промывают два или три раза горячей водой. Осадок прокаливают в никелевом тигле (не содержащем хрома) и остаток сплавляют приблизительно с десятикратным по его объему количеством перекиси натрия. Охлажденный сплав растворяют в воде, раствор кипятят в течение 5 мин. и фильтруют через асбестовый фильтр или, что менее желательно, через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают холодным 2%-ным едким натром, содержащим 1% сульфата натрия. Раствор вливают в пробирку для колориметрирования или доводят его до определенного объема и отбирают аликвотную часть для измерения прозрачности. Стандартный раствор должен иметь такую же щелочность, как и анализируемый раствор.

Если окраска хромата очень бледна, необходимо пользоваться дифенилкарбазидным методом. В этом случае раствор подкисляют серной кислотой и окисляют персульфатом, как описано на стр. 506, отделяя, если это необходимо, ванадий.

### *Г. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ*

#### *Ход анализа*

Озоляют образец прокаливанием приблизительно при 500° (указания о деталях см. на стр. 445). Берут навеску золы (содержащую не более 1—2 γ хрома), сплавляют с карбонатом натрия в платиновом тигле и определяют хром дифенилкарбазидом по указаниям, данным на стр. 504.

**Примечание.** Органическое вещество можно разрушить смесью азотной, серной и хлорной кислот. Разбавленный остаток кипятят с нитратом серебра и персульфатом для окисления хрома, перманганат разрушают, добавляя немного соляной кислоты, и затем определяют хром дифенилкарбазидом.

## ГЛАВА XLVII

### ЦЕРИЙ

Церий отличается от других редкоземельных металлов способностью окисляться в водном растворе до четырехвалентного состояния, в котором он имеет довольно сильную желтую окраску (кислая среда). Это дает возможность определять церий в присутствии других редких земель, а также некоторых обычных элементов. Сильно окислительный характер ионов церия (IV) можно использовать для непрямого колориметрического метода, основанного на образовании интенсивно окрашенных продуктов окисления различных органических соединений. Непрямой метод отличается большей чувствительностью, однако он разработан недостаточно полно.

### I. ОТДЕЛЕНИЕ

Подобно другим редкоземельным металлам церий (III) образует оксалат, лишь слабо растворимый в избытке щавелевой кислоты, и фторид — очень мало растворимый в присутствии плавиковой кислоты. Последняя форма осаждения вообще считается лучшей для отделения церия и других редких земель от металлов третьей аналитической группы. Фторид кальция или стронция, повидимому, пригоден в качестве коллектора для фторида церия, но их осадки очень трудно фильтруются (ср. стр. 390). Лантан, имеющий радиус иона, очень близкий к радиусу иона церия (III), вероятно, может служить хорошим коллектором для фторида или оксалата церия (III).

Для отделения церия [например, от  $\text{Cr}$  (VI)] иногда могло бы иметь значение осаждение его в виде чрезвычайно трудно-растворимой гидроокиси церия (IV).

### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

#### А. ПЕРСУЛЬФАТНЫЙ МЕТОД

(ОКРАСКА ИОНА ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ)

Окраска церия (IV) в кислой среде не особенно интенсивна, но она достаточно сильна для определения умеренно малых количеств его. При комнатной температуре в 1 н. серной кислоте визуальная чувствительность равна приблизительно  $10 \gamma$  церия на  $1 \text{ см}^2$ , а фотометрическая чувствительность при пользовании синим светофильтром приблизительно  $0,5 \gamma$  церия на  $1 \text{ см}^2$ . Несомненно, чувствительность можно значительно повысить, применяя монохроматический свет в фиолетовой



части спектра<sup>1</sup>. Интенсивность окраски растворов церия (IV) слабо возрастает с повышением температуры. Окрашенные растворы подчиняются закону Бера.

Церий (III) можно легко окислить до четырехвалентного персульфатом аммония в горячем разбавленном сернокислом растворе в присутствии ионов серебра в качестве катализатора. Так как хром и марганец в этих условиях также окисляются в сильно окрашенные хромат и перманганат, то в растворе не должны присутствовать заметные количества этих металлов. Хлориды, фториды и фосфаты должны отсутствовать. Влияние железа (III) и других окрашенных ионов, присутствующих в малых количествах, можно компенсировать, помещая аликвотную часть анализируемого раствора, не окисленную персульфатом, в контрольную кювету фотометра. Можно также добавить каплю перекиси водорода для восстановления церия (IV) до бесцветного церия (III) и найти увеличение прозрачности, соответствующее церию (IV).

Приведенный ниже ход анализа дал удовлетворительные результаты. Три раствора, содержавшие соответственно 0,080; 0,080 и 0,40 мг церия, дали по методу стандартных серий 0,080; 0,088 и  $0,40 \pm 0,02$  мг (пробирки  $18 \times 150$  мм).

#### Ход анализа

Объем раствора должен быть небольшим, насколько это практически возможно. Хлориды и другие мешающие вещества, упомянутые выше, должны отсутствовать. К анализируемому раствору добавляют серную кислоту в таком количестве, чтобы ее концентрация достигала 1—2 н., затем 0,2 г персульфата аммония (на 10 мл раствора) и 0,5 мг нитрата серебра. Осторожно кипятят 5 мин., охлаждают, разбавляют водой до определенного объема и определяют прозрачность раствора, пользуясь фиолетовым светофильтром. Растворы для построения стандартной кривой должны иметь ту же концентрацию серной кислоты, как и анализируемый раствор, и прозрачность их должна быть определена при той же температуре.

#### Б. БРУЦИНОВЫЙ МЕТОД

Церий (IV) в кислом растворе окисляет различные органические соединения (например, бруцин, сульфаниловая кислота<sup>2</sup>,

<sup>1</sup> О кривой прозрачности раствора сульфата церия (IV) выше 480 мμ см.: Kasline, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 463 (1936).

<sup>2</sup> Сульфаниловая кислота была использована для качественного открытия церия (IV). Красная окраска развивается медленно в кислом растворе, достигает максимума интенсивности и затем бледнеет. Чувствительность реакции меньше, чем чувствительность реакции с бруцином. Montignie, Bull. Soc. chim. 6, 889 (1939). Арсаниловая кислота также дает неустойчивую красную окраску. Miller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 181 (1937).

бензидин<sup>3</sup>, морфин и т. п.) до довольно интенсивно окрашенных продуктов<sup>4</sup>. Реакция с бруцином была предложена для определения церия (IV)<sup>5</sup>. При добавлении бруцина к кислому раствору церия (IV) образуется красная окраска, которая, однако, за несколько секунд переходит в оранжевую и, наконец, буроватую, значительно менее интенсивную, чем первоначальная. Интенсивность окраски становится практически постоянной за 5—10 мин., но при длительном стоянии уменьшается<sup>6</sup>. Окраска бруцина, окисленного раствором церия (IV), в 4—5 раз

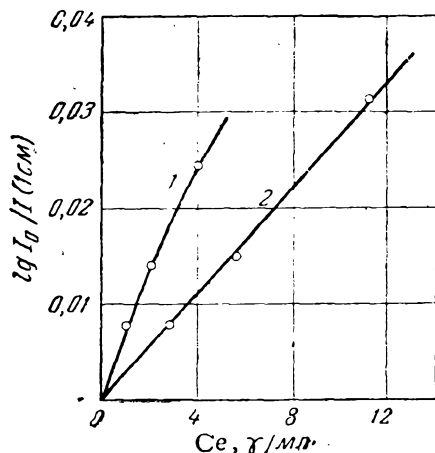


Рис. 70. Определение церия:

1 — пероксидный метод (1 мл 3%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 5 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в конечном объеме 25 мл); 2 — в виде сульфата церия (IV) в 1 н. соляной кислоте. В обоих методах применен светофильтр Wratten 47.

#### Ход анализа

Раствор может содержать несколько десятых долей миллиграмма церия в объеме около 10 мл и должен

быть приблизительно 1 н. по серной кислоте. Окисляют церий (III) персульфатом аммония, как описано на стр. 509, с той разницей, что кипятят 10 мин., добавляя воду, если необходимо, чтобы

<sup>3</sup> Harry, Rudge, J. Soc. Chem. Ind. 51, 64T (1932).

<sup>4</sup> Очень малые количества церия (IV), вероятно, можно определять, пользуясь комплексом *o*-фенантролина и железа (II) (ослабление оранжево-красной окраски).

<sup>5</sup> Шемякин, Волкова, ЖОХ 9, 698 (1939).

<sup>6</sup> Раствор сульфата церия (IV) с содержанием  $\text{Ce}$  28  $\gamma/\text{мл}$ , обработанный, как описано в ходе анализа, показал следующие изменения экстинкции:

Продолжительность стояния	5 мин.	10 мин.	20 мин.	1 час.	3 часа
Экстинкция	0,096	0,098	0,098	0,092	0,091

Раствор, содержащий 14  $\gamma \text{ Ce}/\text{мл}$ , дал практически те же величины после 1 часа, как и после 5 мин.

быть уверенным в полноте разложения персульфата. Охлаждают раствор до комнатной температуры, добавляют 0,25 мл 0,1%-ного раствора бруцина в 1 н. серной кислоте и разбавляют до определенного объема (если возможно, до 10 мл). Через 10 мин. измеряют прозрачность раствора, пользуясь синим светофильтром. Рекомендуется через следующие 10 мин. снова измерить прозрачность раствора для уверенности, что прозрачность не изменилась из-за присутствия неразложившегося персульфата.

#### **В. КАРБОНАТНО-ПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД**

Разбавленный раствор соли церия (III) при обработке карбонатом калия образует белый осадок карбоната церия, растворимый в избытке осадителя. При стоянии раствор становится желтым, так как при окислении воздухом образуется комплексное соединение карбоната и перекиси церия. Эта реакция была положена в основу колориметрического метода<sup>7</sup>. Желтая окраска появляется сразу, если добавляют перекись водорода. Уран при тех же условиях дает желтую или желто-оранжевую окраску.

---

<sup>7</sup> P l a n k, Z. anal. Chem. 116, 312 (1939).

## ГЛАВА XLVIII

### ЦИНК

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

При определении следов цинка его осаждают иногда в виде сульфида; этот метод был обычным до введения дитизона в аналитическую практику. В аммиачном растворе сульфид цинка осаждается легко и в присутствии тартрата можно отделить его от алюминия, титана и т. п.; железо, марганец, никель, кобальт и другие металлы, образующие сульфиды, сопутствуют цинку. Осаждение сульфида цинка в очень слабнокислом растворе, столь принятое в обычном анализе, является неполным при выделении следов цинка, если только не применять коллектор. Употребляя 0,5 мг меди в качестве коллектора, можно полностью осадить количества цинка порядка 0,01 мг из 10 мл ацетатного буферного раствора, нейтрального по метилоранжевому<sup>1</sup>. В качестве коллектора можно использовать также сульфид ртути, который затем легко удалить прокаливанием. Небольшие количества меди (несколько миллиграммов) можно осадить из 0,2—0,3 н. соляной кислоты без серьезной потери цинка, но при больших количествах меди значительная часть цинка будет удалена из раствора вследствие явлений соосаждения и последующего осаждения.

Применяя дитизон (стр. 91), можно легко выделять цинк при определении последнего в силикатах, биологических материалах, воде и т. п. Наиболее простой метод — извлечение цинка из слабоаммиачного раствора, содержащего цитрат или тартрат, которые препятствуют осаждению железа, алюминия и др. Другие металлы, реагирующие с дитизоном, не должны присутствовать в больших количествах, так как иначе для извлечения будет расходоваться слишком большой объем раствора дитизона. Это условие выполняется в случае перечисленных выше веществ. Наиболее простой путь выделения цинка из растворов в хлороформе или четыреххлористом углероде состоит во взбалтывании последних с разбавленной минеральной кислотой (0,01—0,02 н.) для разложения дитизоната цинка и переведения цинка в водную фазу.

Величина константы равновесия дитизоната цинка в хлороформе равна приблизительно 3 (стр. 95). Если 0,0002 М рас-

<sup>1</sup> Lutz, J. Ind. Hygiene 7, 273 (1925). Об отделении цинка от большого количества железа путем осаждения сероводородом при pH = 2,5 в цитратной среде см.: Bright, J. Research 12, 383 (1934).

твор дитизоната цинка в хлороформе (соответствует 0,01% или 0,0004 М дитизона) взболтать с 0,01 н. соляной кислотой, то отношение концентрации цинка в хлороформе и в водной фазе при установившемся равновесии будет равно:

$$\frac{[\text{ZnDz}_2]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{H}_2\text{O}}} = K \frac{[\text{Dz}]_{\text{CHCl}_3}^2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{3 \cdot 16 \cdot 10^{-8}}{10^{-4}} = 0,005$$

Следовательно, если объем кислоты будет приблизительно равен объему хлороформа, большая часть цинка будет находиться в водной фазе. Небольшую оставшуюся в хлороформе часть цинка можно почти полностью выделить при взбалтывании со свежей порцией кислоты. Это заключение не проверено экспериментально в случае хлороформеинового раствора дитизоната цинка, но для раствора в четыреххлористом углероде было показано<sup>2</sup>, что дитизонат цинка таким путем разлагается количественно. Дитизонат меди (II) в четыреххлористом углероде видимо не подвергается действию 0,01 н. кислоты при взбалтывании с последней, что находится в согласии с высоким значением (около  $10^{10}$ ) константы равновесия этого комплекса (стр. 101).

Свинец, кадмий и до некоторой степени висмут переходят с цинком в кислую фазу. Дитизонат кобальта очень трудно разлагается разбавленной соляной кислотой и практически весь остается в четыреххлористом углероде. Дитизонат никеля частично разлагается слабыми минеральными кислотами.

Для быстрого отделения больших количеств меди от цинка, повидному, наиболее пригоден метод электролиза. Большие количества железа можно отделить извлечением эфиром из солянокислого раствора<sup>3</sup>.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### А. ДИТИЗОНОВЫЙ МЕТОД

Дитизон является в настоящее время единственным реактивом для прямого колориметрического определения цинка.

Цинк легко реагирует с дитизоном в слабощелочной среде, образуя кетокомплекс, который растворяется в четыреххлористом углероде или в хлороформе с окрашиванием растворов в яркокрасный цвет. В слабокислом растворе реакция протекает более или менее полно, в зависимости от концентрации дитизона в органическом растворителе, согласно данному выше уравнению.

<sup>2</sup> Константа равновесия дитизоната цинка в четыреххлористом углероде еще не определена.

<sup>3</sup> Bright, J. Research 12, 383 (1934).

Помеху со стороны многих других металлов, реагирующих с дитизоном в тех же условиях, что и цинк, устраняют, добавляя реактив, который образует с ними комплексные соли. При  $pH = 4-5,5$  тиосульфат натрия в значительной мере маскирует реакции с дитизонатом меди, ртути, серебра, золота, висмута, свинца и кадмия, одновременно позволяя выполнять реакцию на цинк<sup>4</sup>. В присутствии больших количеств никеля и кобальта в качестве комплексообразователя необходимо пользоваться цианидом калия. Диэтилдитиокарбаминат натрия в аммиачном растворе также применяли как общий комплексообразователь при определении цинка после удаления меди<sup>5</sup>.

Цинк, подобно другим тяжелым металлам, можно определить по методу смешанной или одноцветной окраски, и в зависимости от условий выбирают тот или другой метод. Метод смешанной окраски можно с успехом применить, если присутствуют лишь следы реагирующих с дитизоном металлов, требующие для своей маскировки относительно мало тиосульфата. Но если концентрация присутствующих посторонних металлов велика, этот метод нелегко применить к прямому определению цинка, так как посторонние металлы могут слабо реагировать с дитизоном; последнее можно предотвратить при методе одноцветной окраски. Большое количество тиосульфата уменьшает чувствительность метода одноцветной окраски из-за образования мало устойчивого тиосульфатного комплекса цинка.

### 1. Метод смешанной окраски

Этот метод легко применить к определению цинка в горных породах, биологическом материале, воде и пр. и его предпочи-

Таблица 61

Определение цинка дитизоном по методу смешанной окраски<sup>\*1</sup>

Посторонние элементы . . . . .	Bi	Cd	Co + Ni	Cu	Fe <sup>III</sup>	Ni	Pb
Количество, мг . . . .	0,25	0,25	0,3+0,3	0,005	1,0	0,50   0,50	0,50
Найдено Zn, γ . . . .	3,00	3,10	5,1	2,2	2,18	2,80	1,35*2   2,1

\*1 При каждом определении взято по 2,00 γ цинка. Красный светофильтр.

\*2 Добавлено 2,0 мл  $Na_2S_2O_3$ .

тают методу одноцветной окраски всюду, где это возможно, т. е. при отсутствии относительно больших количеств металлов,

<sup>4</sup> Fischer, Leopoldi, Z. anal. Chem. 107, 241 (1937).

<sup>5</sup> Holland, Ritchie, J. Assoc. Official Agr. Chem. 22, 333 (1939); Cowling, Miller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 145 (1941). При этом методе допустимы лишь небольшие количества кадмия.

реагирующих с дитизоном. Если медь отделена вначале, то метод смешанной окраски можно применять с уверенностью в получении правильных результатов. Влияние некоторых посторонних металлов при этом методе показано в табл. 61. На определение цинка свинец практически не влияет, никель влияет значительно больше, а медь не является помехой лишь в очень малых количествах (приблизительно двукратных по отношению к цинку). При добавлении большего количества тиосульфата допустимые предельные количества этих металлов можно увеличить, но, как уже упоминалось, чувствительность реакции на цинк при этом понижается.

Концентрацию дитизоната цинка в четыреххлористом углероде можно найти прямым путем, измеряя прозрачность при зеленом светофильтре, или же непрямым путем, — определяя концентрацию оставшегося

не связанным дитизона и измеряя прозрачность при красном светофильтре. Отклонения от прямолинейности, показанные на рис. 71, должны быть, по крайней мере, частично приписаны применению недостаточно селективных светофильтров.

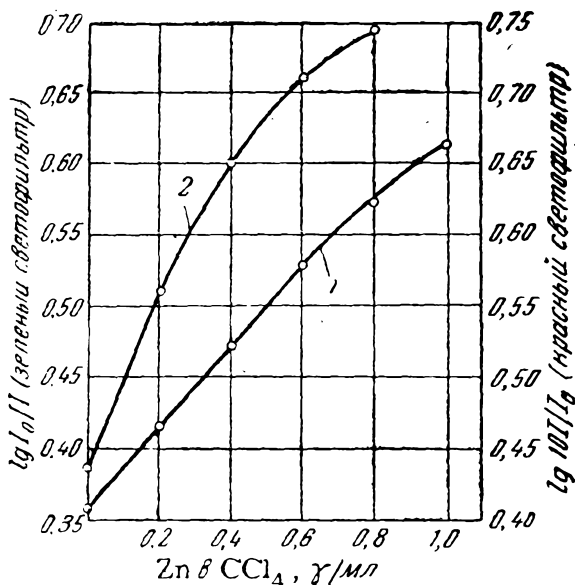


Рис. 71. Определение цинка дитизоном по методу смешанной окраски (толщина слоя 1 см):

1 — красный светофильтр; 2 — зеленый светофильтр.

## Реактивы

**Дитизон**, 0,001%-ный раствор (вес/объем) в чистом четыреххлористом углероде.

**Ацетатный буфер**, pH около 4,75. Смешивают равные объемы 2 н. раствора ацетата натрия и 2 н. уксусной кислоты и удаляют реагирующие металлы взбалтыванием с 0,005 или 0,01%-ным раствором дитизона. Фильтруют через небольшой беззольный фильтр для удаления капелек четыреххлористого углерода.

*Тиосульфат натрия*, 25 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды.

*Стандартный раствор цинка*. 0,01%-ный раствор приблизительно в 0,1 н. соляной кислоте. Химически чистый гранулированный цинк растворяют в небольшом избытке соляной кислоты и разбавляют до определенного объема. Разбавляя этот раствор, готовят 0,001%-ный раствор цинка в 0,01—0,02 н. соляной кислоте.

#### *Ход анализа*

10 мл раствора<sup>6</sup>, лишь слабо кислого (0,01—0,03 н.) и содержащего меньше 5 γ цинка, вливают в небольшую делительную воронку, добавляют 5,0 мл буферного раствора и 1,00 мл тиосульфата. Перемешивают и сильно взбалтывают 2 мин. с 5,0 мл 0,001%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Высушивают трубку воронки фильтровальной бумагой и сливают прозрачный слой четыреххлористого углерода в закрытую кювету. Измеряют прозрачность раствора при 520—540 мμ или при 620 мμ (см. рис. 71).

Визуальное колориметрирование. Ход анализа в этом случае очень похож на только что описанный. Полезно вначале определить приблизительное количество цинка в анализируемом растворе, разбавленном до определенного объема (удобно до 25 мл). Для этого 1—2 мл раствора помещают в плоскодонную пробирку с притертой пробкой (стр. 58), добавляют 2—3 мл воды, достаточное количество ацетатного буфера, чтобы довести pH до 4,5—4,75, и, наконец, 5 капель тиосульфата. Взбалтывают в течение 1 мин. с 5 мл 0,001%-ного дитизона. Окраски, образуемые различными количествами цинка, приблизительно следующие: 1 γ — синяя, 2 γ — пурпурно-фиолетовая, 3 γ — фиолетовая, 4—5 γ — красно-фиолетовая.

После этого помещают аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую 2—4 γ цинка, в пробирку для колориметрирования, добавляют достаточное количество ацетатного буферного раствора, чтобы поддерживать практически постоянный pH, и затем приливают 1,00 мл тиосульфата натрия (на общий объем 10—15 мл). Хорошо взбалтывают 2 мин. с 5,0 мл 0,001%-ного дитизона и сравнивают с серией стандартов, имеющих такой же объем и содержащих такое же количество тио-

<sup>6</sup> \* Объем анализируемого раствора может быть и большим, например 20 мл, но при этом необходимо добавлять соответственно большие объемы буфера и тиосульфата. Объем должен быть известен с точностью 1 или 2 мл, чтобы для построения калибровочной кривой можно было разбавить стандарты до такого же объема (концентрация тиосульфата влияет на концентрацию ионов цинка и, следовательно, на окраску, образуемую постоянным количеством дитизона).



сульфата и ацетатного буфера, как и анализируемый раствор. Слой четыреххлористого углерода наблюдают сбоку на белом фоне при хорошем освещении. Рядом стоящие пробирки стандартной серии могут различаться друг от друга на 0,5 γ цинка.

Если анализируемый раствор содержит меньше 1—2 γ цинка, объем раствора дитизона уменьшают до 1—2 мл. При этом можно определить с удовлетворительной точностью несколько десятых долей микрограмма цинка.

## 2. Метод одноцветной окраски

При этом методе избыток дитизона удаляют раствором сульфида натрия вместо аммиака или других щелочей, так как следы цинка, находящиеся в сульфидном растворе, не будут реагировать с избытком дитизона, как это происходит при употреблении аммиака (цинк является обычным загрязнением аммиака и других щелочей). Перед удалением избытка дитизона экстракт в четыреххлористом углероде промывают раствором тиосульфата натрия для разложения возможных небольших количеств дитизонатов посторонних металлов. Раствор дитизоната цинка в четыреххлористом углероде подчиняется закону Бера.

Некоторые характерные результаты, полученные при пользовании методом, указанным ниже<sup>7</sup>, представлены в табл. 62.

Таблица 62

Определение цинка дитизоном по методу одноцветной окраски<sup>7</sup>

Посторон- ние эле- менты мг	Взято Zn γ	Найде- но Zn γ	Ошиб- ка γ	Посторон- ние эле- менты мг	Взято Zn γ	Найде- но Zn γ	Ошиб- ка γ
—	4,1	4,1	0,0	Cu, 10	8,3	8,8	+0,5
—	6,2	6,0	—0,2	Fe <sup>III</sup> , 50	6,2	7,3	+1,1
—	37,4	36,8	—0,6	Mn, 100	6,2	6,3	+0,1
Ag, 100* <sup>1</sup>	16,6	16,2	—0,4	Ni, 100* <sup>2</sup>	6,3	6,0	—0,3
Al, 100	6,2	7,0	+0,8				
Cd, 0,07	12,4	12,8	+0,4	Pb, 125	8,3	8,7	+0,4
Co, 100* <sup>2</sup>	6,4	6,8	+0,4	Sn, 150* <sup>3</sup>	16,6	16,9	+0,3

\*<sup>1</sup> Двойное экстрагирование.

\*<sup>2</sup> В присутствии KSCN.

\*<sup>3</sup> Sn удалено выпариванием с  $\text{Br}_2 + \text{HBr}$ .

Следы цинка легко определяются этим путем в присутствии железа, свинца, серебра и т. п., даже при отношении постороннего металла к цинку 10000 : 1. Определение цинка в присутствии меди, висмута и ртути более трудно, так как для маскировки реакций этих металлов требуется много тиосульфата (ср. ниже).

<sup>7</sup> Fischer, Leopoldi, Z. anal. Chem, 107, 241 (1937).

Тем не менее можно определить 10 γ цинка в присутствии 10 мг этих металлов. Кадмий допустим в относительно малых количествах (около 0,1 мг). Олово мешает, находясь в двухвалентном состоянии, но не в четырехвалентном; большие количества олова лучше всего удалять выпариванием в виде бромида олова (IV) (стр. 519).

## Реактивы

*Дитизон*, 0,005%-ный раствор (вес/объем) в четыреххлористом углероде.

*Ацетат натрия*, 0,5 М раствор. Раствор очищают от тяжелых металлов, взбалтывая последовательно с небольшими порциями 0,005 или 0,01%-ного раствора дитизона и фильтруя затем через маленький смоченный водой бумажный фильтр для удаления капелек четыреххлористого углерода.

*Тиосульфат натрия*, 50 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды.

*Промывная тиосульфатно-ацетатная жидкость*. 225 мл 0,5 М раствора ацетата натрия смешивают с 10 мл 50%-ного тиосульфата и 40 мл 10%-ной азотной кислоты, после чего разбавляют водой до 500 мл. Следы цинка удаляют взбалтыванием с дитизоном.

*Цианид калия*, 5 г в 100 мл воды.

*Сульфидная промывная жидкость*, 40 мл 1%-ного сульфида натрия разбавляют водой до 1 л.

*Стандартный раствор цинка* (см. стр. 516).

## Ход анализа

Раствор может иметь объем в 10—25 мл и должен содержать не менее 5 γ цинка. Раствор должен быть лишь слабо-кислым (например, 0,1 н. по соляной кислоте). При наличии большего количества кислоты желательно удалить ее выпариванием (лучше всего в кварцевой чашке); нейтрализация обычно менее желательна, так как при ней можно внести заметные количества цинка.

Добавляют раствор ацетата натрия до получения  $\text{pH} = 5-5,5$  (индикатор бромкрезолзеленый). Затем приливают достаточное количество тиосульфата для связывания мешающих металлов в комплексы. Количество добавляемого тиосульфата зависит от мешающего элемента и содержания последнего. На каждый миллиграмм постороннего металла требуются следующие количества  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (в мг):

Cu	Hg	Bi	Ag	Pb
500—600	650—750	300—350	50—60	32—40

Раствор приблизительно 1 мин. сильно взбалтывают с 2—3 мл 0,005%-ного дитизона, сливают экстракт в другую делительную

воронку и промывают первую воронку 0,5—1 мл четыреххлористого углерода. Экстракцию повторяют до тех пор, пока последняя порция дитизона не перестанет изменять окраску после взбалтывания в течение 2—3 мин.

Соединенные экстракты 2—3 раза промывают тиосульфатно-ацетатной промывной жидкостью, беря каждый раз по 5 мл. Затем промывают один раз водой и два или три раза сульфидной промывной жидкостью (по 5 мл). Последняя порция сульфидной промывной жидкости должна остаться бесцветной.

Промытый раствор дитизоната цинка разбавляют до определенного объема четыреххлористым углеродом и измеряют прозрачность раствора при 535 мμ или же сравнивают со стандартным раствором, приготовленным подобным же образом. Слепой опыт проводят через весь ход анализа.

**Примечания.** 1. В присутствии заметных количеств никеля и кобальта поступают следующим образом. Раствор приблизительно нейтрализуют чистым аммиаком и приливают 5%-ный цианид калия до растворения выпавшего вначале осадка. Добавляют по каплям разбавленную соляную кислоту до pH 3—4 и затем ацетатом натрия доводят pH до 5—5,5. Прозрачный раствор экстрагируют дитизином, как описано выше. 14 мл 5%-ного цианида калия достаточны для связывания 100 мг никеля или кобальта.

Можно определять цинк и в присутствии никеля ( $Ni/Zn > 1000$ ), если производить двукратное экстрагирование следующим образом. Раствор, содержащий тиосульфат, экстрагируют дитизином до получения буровато-зеленой окраски (обусловленной реакцией никеля, реагирующего после цинка). Соединенные экстракты промывают водой и взбалтывают с двумя порциями по 5 мл 0,1 н. соляной кислоты для перевода цинка в водную фазу. Доводят pH кислотного экстракта до 5—5,5 и далее определяют цинк обычным путем. В присутствии большого количества таллия подобное двукратное экстрагирование необходимо.

2. Если в анализируемом растворе присутствует олово, его удаляют, нагревая с 5 мл раствора брома в бромистоводородной кислоте (20 мл  $Hg_2$  и 100 мл  $HBr$ ) и выпаривая досуха на водяной бане. Остаток обрабатывают 1 мл царской водки, выпаривают досуха и остаток растворяют в 0,5 мл 10%-ной азотной кислоты.

3. Алюминий мешает экстрагированию цинка из слабокислого раствора и при количестве его больше 100 мг цинк необходимо экстрагировать из слабоаммиачного раствора, содержащего цитрат или тартрат. При этом не должно быть больших количеств других реагирующих с дитизином металлов, так как для экстрагирования потребовалось бы слишком много дитизона. Экстракт, содержащий цинк и другие металлы, взбалтывают с разбавленной соляной кислотой (например, 0,1 н.) для перевода цинка в водную фазу, в которой затем определяют цинк по описанному выше ходу анализа.

4. Большие количества кадмия будут реагировать с дитизином, несмотря на присутствие тиосульфата. Однако могут присутствовать даже 70 γ кадмия, если его полностью удалить, промывая экстракт дитизоната цинка 5—6 раз (см. табл. 62).

5. Вместо применения тиосульфата для маскировки реакций меди, ртути, серебра (и, вероятно, золота и палладия) эти металлы можно осадить гипофосфитом в кислом растворе. Для этого к 10 или 20 мл

анализируемого раствора, слабо подкисленного минеральной кислотой, добавляют 1 или 2 мл 10%-ного гипофосфита натрия, нагревают до кипения и продолжают кипятить несколько минут до коагулирования осадка. Фильтруют, промывают водой и фильтрат с промывными водами экстрагируют дитизоном для удаления следов не выпавших в осадок металлов. После этого регулируют кислотность раствора и определяют цинк по смешанной окраске раствора дитизона или по одноцветной окраске. Вследствие небольшого соосаждения цинка результаты, полученные с 10 мг меди, 15 мг ртути и 100 мг серебра, оказались пониженными для цинка на 5—10% при количествах последнего от 6 до 33 γ.

## Б. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

В слабощелочном спиртовом растворе уробилин, а также стеркобилин дают с цинком сильную зеленую флуоресценцию. В ультрафиолетовом свете можно открыть еще 1 γ цинка. Многие металлы мешают, даже если присутствуют лишь в незначительных количествах, но после выделения цинка последний можно удовлетворительно определить посредством уробилина<sup>8</sup>.

Цинк определяют также нефелометрически или турбидиметрически в виде ферроцианида<sup>9</sup> или в виде сульфида<sup>10</sup>.

Цинк можно осадить *o*-оксихинолином и определить непрямым колориметрическим методом (ср. стр. 117)<sup>11</sup>. В другом непрямом методе цинк осаждают 5-нитрохинольдифенильной кислотой и осадок восстанавливают хлоридом олова (II); образуется оранжевое растворимое в воде соединение<sup>12</sup>.

Описан также метод определения цинка в биологических материалах, основанный на применении ди-β-нафтилтиокарбазона<sup>12a</sup>.

## III. ПРИМЕНЕНИЕ ДИТИЗОНОВОГО МЕТОДА

### А. СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

Для определения цинка в горных породах наиболее подходит дитизоновый метод с колориметрированием по смешанной окраске. Все реагирующие металлы вначале выделяют, экстрагируя их дитизоном в четыреххлористом углероде из аммиачного раствора разложенной породы, содержащего цитрат. Затем экстракт взбалтывают с очень разбавленной соляной кислотой (0,01—0,02 н.) для перевода цинка, свинца и др. в водную фазу; медь и большая часть кобальта и никеля остаются в четы-

<sup>8</sup> Lutz, J. Ind. Hygiene 7, 273 (1925).

<sup>9</sup> Fairhall, Richardson, J. Am. Chem. Soc. 52, 938 (1930); Boggs, Alben Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 8, 97 (1936).

<sup>10</sup> Winkler, Z. angew. Chem. 26, 38 (1913); Pincussen, Brück, Biochem. Z. 265, 53 (1933).

<sup>11</sup> Teitelbaum, Z. anal. Chem. 82, 366 (1930).

<sup>12</sup> Lott, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10, 335 (1938).

<sup>12a</sup> Chofak, Hubbard, Burke, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 754 (1943). \*

режхлористом углероде. После этого регулируют рН водной фазы, добавляют тиосульфат и определяют цинк <sup>13</sup> (табл. 63).

Таблица 63

**Определение цинка дитизоном**  
(в синтетических силикатных породах)

Кислые породы		Оснoвные породы	
Содержание Zn г/т	Найдено Zn г/т	Содержание Zn г/т	Найдено Zn г/т
24	26	105	100
40	45	150	150
70	70	50*	60
115	120		

\* Основная порода содержала 500 г/т Cu, 1000 г/т Pb, 2000 г/т Ni и 500 г/т Co.

**Р е а к т и в ы.** См. стр. 440.

**Ход анализа**

0,25 г образца разлагают хлорной и плавиковой кислотами, как описано на стр. 441, и если остается заметный нерастворимый остаток, обрабатывают его, как указано там же. Экстрагируют дитизонаты из аммиачного, содержащего цитрат раствора и экстракт взбалтывают с 0,02 н. соляной кислотой (стр. 443).

Солянокислый раствор, содержащий цинк, разбавляют в мерной колбе до 25 мл. Для анализа отбирают 5 мл раствора (при содержании цинка менее 0,01%) или 2 мл (при 0,01—0,025% цинка). Добавляют 2 мл ацетатного буфера и 0,5 мл тиосульфата (стр. 518) и взбалтывают 2 мин. с 5 мл 0,001%-ного дитизона. Определяют прозрачность слоя четыреххлористого углерода (стр. 516) или сравнивают с серией стандартов, приготовленных подобным же образом, как и анализируемый раствор (стр. 516). Вносят поправку на цинк, введенный с реактивами.

**В. ПОЧВЫ <sup>14</sup>**

Для определения общего содержания цинка в почвах можно применить ход анализа, весьма сходный с тем, который дан выше для силикатных пород. При наличии больших количеств

<sup>13</sup> Sandell. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 464 (1937).

<sup>14</sup> Иногда рекомендуют сплавлять образец почвы с карбонатами калия и натрия (3 г смеси карбонатов на 0,5 г образца). Кремнекислоту обезвоживают и отделяют обычным способом. Sherman, Mc Hargue, J. Assoc. Official Agr. Chem. 25, 510 (1942).

органических веществ рекомендуют вначале обработать тонкоизмельченный образец несколькими миллилитрами концентрированной азотной кислоты, выпарить досуха и затем разложить хлорной и плавиковой кислотами. В дальнейшем придерживаются хода анализа, описанного в (А), но берут меньший объем аликвотной части раствора, так как содержание цинка в почвах может достигать 0,05%.

## В. ВОДА

### Ход анализа

К 50 мл анализируемой воды приливают 5 мл 10%-ного цитрата натрия (или аммония) и, если раствор не показывает уже щелочной реакции, делают его слабоаммиачным. Взбалтывают с небольшими порциями 0,01%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока последняя порция не перестанет окрашиваться в фиолетовый или синеватый цвет, а будет оставаться зеленой. Экстракты соединяют, промывают несколькими миллилитрами воды и сильно взбалтывают с 10 мл 0,02 н. соляной кислоты для перевода цинка в водную фазу. Сливают четыреххлористый углерод в другую делительную воронку и взбалтывают со свежими 5—10 мл 0,02 н. соляной кислоты, чтобы быть уверенным в выделении всего цинка. Кислый экстракт разбавляют в мерной колбе до 25 или 50 мл и определяют цинк в аликвотной части (10 мл) по методу смешанной окраски (стр. 516).

Примечание. Если медь не сильно преобладает над цинком ( $\text{Cu} : \text{Zn} < 2$ ) и количество железа не чрезмерно велико, цинк можно определить непосредственно в 10 мл образца воды после установления рН и добавления тиосульфата, как описано на стр. 516.

Определяя в воде очень малые количества цинка, берут подходящее количество подкисленной воды и упаривают ее до небольшого объема в кварцевой или платиновой чашке. Затем добавляют цитрат натрия и цинк выделяют, как описано выше.

## Г. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

После озоления цинк можно определять в биологических веществах, в общем, так же, как и в силикатных породах. Для этого все реагирующие металлы экстрагируют дитизоном из содержащего цитрат аммиачного раствора и экстракт взбалтывают с 0,02 н. соляной кислотой для перевода цинка в водную фазу, в которой его можно определить дитизоном по методу смешанной окраски, после регулирования рН и добавления тиосульфата для маскировки реакций кадмия, свинца и пр.

Органические вещества разрушают прокаливанием или кипячением с кислотами. Сухое озоление дает вполне удовлетвори-

тельные результаты<sup>15</sup>. Одним из преимуществ сухого озоления является меньшая поправка по слепому опыту. При разрушении кислотами и при последующей нейтрализации кислоты аммиаком или другой щелочью могут быть введены заметные количества цинка, если только аммиак не был перегнан и его не хранили затем в парафинированной склянке.

### Специальные растворы

*Дитизон*, 0,01%-ный раствор в четыреххлористом углероде, *Соляная кислота*, 6 н. Предпочтительнее перегнанная кислота, хотя можно пользоваться и обычной.

*Соляная кислота*, 0,02 н. Для разбавления пользуются дважды перегнанной водой.

*Аммиак*, концентрированный водный раствор. Водный аммиак часто содержит цинк и должен быть перегнан; можно также насытить чистую воду газообразным аммиаком из баллона. Очищенный раствор хранят в парафинированной посуде.

*Цитрат натрия*, 10%-ный раствор. 10 г цитрата растворяют в 100 мл воды, раствор делают слабоаммиачным и удаляют из него тяжелые металлы взбалтыванием с небольшими порциями 0,1%-ного дитизона до тех пор, пока слой четыреххлористого углерода не будет оставаться зеленым. Для удаления капелек четыреххлористого углерода раствор фильтруют через небольшой бумажный фильтр, предварительно промытый разбавленной соляной кислотой. Очищенный раствор сохраняют в парафинированной посуде.

### Ход анализа

Если материал содержит больше 0,0002—0,0003% цинка, то для анализа достаточно 1 г. Озоляют в кварцевой или платиновой чашке при температуре не выше 500°<sup>16</sup>. К золе добавляют 4—6 мл 3 н. соляной кислоты и нагревают до кипения до тех пор, пока все растворимые вещества не перейдут в раствор.

Фильтруют через небольшой бумажный фильтр, предварительно промытый горячей разбавленной соляной кислотой для удаления следов цинка. После фильтрования фильтр промывают теплой водой. Если в остатке на фильтре видны частицы угля,

<sup>15</sup> Lutz, J. Ind. Hygiene 7, 279 (1925); Thompson, *ibid.* 7, 358 (1925).

<sup>16</sup> Ср. стр. 182. Если при сжигании угля оказалось необходимым добавить азотную кислоту или нитрат магния (или калия), то количество этих реактивов учитывают для того, чтобы ввести такое же количество их в слепой опыт.

фильтр с содержимым озоляют, как прежде, и остаток обрабатывают небольшим количеством разбавленной соляной кислоты <sup>17</sup>.

К фильтрату с промывными водами (объем около 20 мл) приливают 5 мл раствора цитрата натрия, подщелачивают аммиаком (лакмус) и добавляют избыток его в 0,2—0,3 мл <sup>18</sup>. Экстрагируют в делительной воронке несколькими миллилитрами 0,01%-ного дитизона и переносят четыреххлористый углерод в другую делительную воронку. Экстрагирование дитизоном повторяют до тех пор, пока последняя порция его не останется зеленой при взбалтывании, по крайней мере, в течение 0,5 мин.

Соединенные экстракты взбалтывают 2 мин. с 10 мл 0,02 н. соляной кислоты, переносят последнюю в мерную колбу (25 мл) и четыреххлористый углерод взбалтывают со свежими 10 мл разбавленной соляной кислоты для уверенности в полном переходе цинка в водную фазу. Вливают второй кислотный экстракт в ту же мерную колбу и разбавляют водой до 25 мл. В зависимости от предполагаемого количества цинка отбирают аликвотную часть раствора, 10 мл (1—5 γ Zn) или меньше, и продолжают определение, как описано в общем ходе анализа на стр. 516.

Примечание. Применяя метод кислотного разрушения органического материала, следуют указаниям на стр. 229.

---

<sup>17</sup> Если после нагревания с соляной кислотой остается заметный нерастворимый остаток, его следует обработать плавиковой кислотой или каким-нибудь другим способом (сплавление с содой) для перевода в раствор. Доказано, что в остатке, нерастворимом в соляной кислоте, может присутствовать цинк. Rogers, Gall, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 42 (1937).

<sup>18</sup> Если раствор становится заметно мутным, оставляют его на полчаса, осадок отфильтровывают, сплавляют с содой и обрабатывают далее, как описано на стр. 442.



## ГЛАВА XLIX

### ЦИРКОНИЙ

#### 1. ОТДЕЛЕНИЕ

Очень малая растворимость фосфата циркония  $ZrO(H_2PO_4)_2$  в разбавленной (1 : 1) соляной или серной кислоте дает возможность осадить небольшие количества циркония и отделить от большинства металлов<sup>1</sup>. В присутствии титана необходимо прибавить перекись водорода, чтобы предупредить его осаждение. Для отделения циркония от фосфата осадок можно сплавить с содой и сплав выщелочить водой.

Фосфат полностью удаляют из выщелоченного остатка, тщательно промывая его перед растворением в соляной или разбавленной хлорной кислоте.

Фениларсоновая и другие арсоновые кислоты образуют с цирконием осадки<sup>2</sup>, труднорастворимые в кислотах, однако возможность применения их для отделения следов циркония еще не изучена.

В некоторых случаях пригодным осадителем для циркония является купферон. В качестве коллектора можно пользоваться железом (III)<sup>3</sup>.

Большие количества железа отделяют от циркония, извлекая его эфиром (в виде  $FeCl_3$ ) или применяя электролиз с ртутным катодом.

#### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

##### A. АЛИЗАРИНОВЫЙ МЕТОД

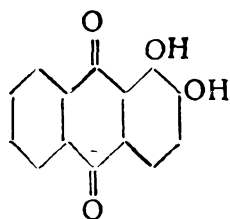
При соответствующих условиях можно определить небольшие количества циркония (и гафния), пользуясь различными оксиантрахинонами, как, например:

---

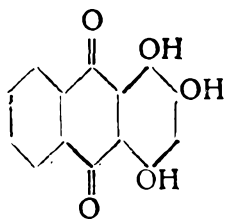
<sup>1</sup> Растворимость фосфата циркония  $ZrO(H_2PO_4)_2$  в 6 н. соляной кислоте при комнатной температуре соответствует 3,3 мг  $Zr_2P_2O_7$  или 1,1 мг Zr в 100 мл. Хевеши, Рентгено-химический анализ и его применение, стр. 161, Л.-М., 1940. Из этого можно заключить, что в разбавленной (1 : 10) соляной кислоте в присутствии избытка фосфата она будет значительно меньше. Ср.: Haski, Z. anal. Chem. 122, 1 (1941).

<sup>2</sup> См., например: Feigl, Specific and Special Reactions, стр. 120, N. Y. 1940; Файгель, Капельный анализ, стр. 125, 2-е изд., М. 1937.

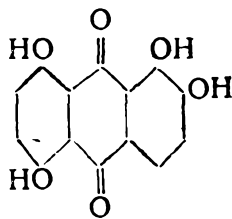
<sup>3</sup> См. ссылку на стр. 160.



ализарин  
(1,2-диоксинантрахинон)



пурпурин  
(1,2,4-триоксинантрахинон)



хинализарин  
(1,2,5,8-тетраоксинантрахинон)

Эти красители при подходящей кислотности образуют трудно растворимые, интенсивно окрашенные лаки с большинством катионов. Цвет лака отличается от цвета самого красителя. Лак

циркония, в отличие от лаков других металлов, устойчив при относительно высокой кислотности раствора. В спиртовой среде можно получить довольно устойчивую суспензию циркониевого лака, пригодную для фотометрирования<sup>4</sup>.

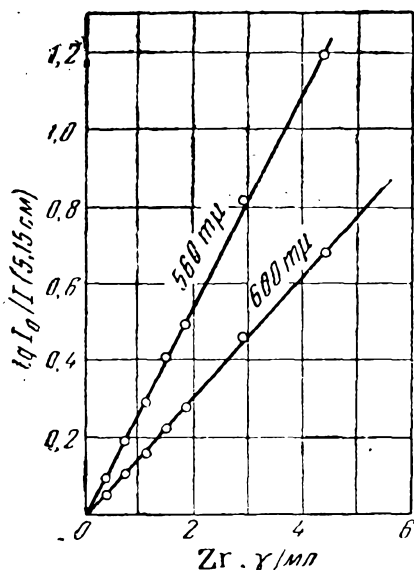


Рис. 72. Определение циркония ализарином.

объясняется рассеиванием света относительно большими частицами лака. Из всех трех ализариновый лак имеет наименьшую величину частиц и сразу же после образования может существовать в истинном растворе. Правда, ализариновый лак при стоянии коагулирует, но его можно вновь диспергировать взбалтыв-

Наиболее подходящим из трех перечисленных выше оксинантрахинонов является ализарин. Он дает лак, который более строго подчиняется закону Бера при концентрации циркония, по меньшей мере, до 4 γ/мл (рис. 72). Другие два реактива (особенно хинализарин) дают окрашенные продукты, которые показывают большие отклонения от закона Бера. Однако хинализарин является в 2—3 раза более чувствительным реактивом, чем ализарин. То, что пурпуринный лак не подчиняется закону Бера,

<sup>4</sup> Liebhafsky, Winslow, J. Am. Chem. Soc. 60, 1776 (1938). Материал для настоящего раздела взят из этой статьи.

ванием, и кривая прозрачности такого раствора лишь немного отличается от кривой прозрачности свежеприготовленного.

Конечная кислотность раствора значительно влияет на интенсивность окраски. С 50 γ циркония в условиях, описанных ниже в ходе анализа, при 560 мμ был получен минимум прозрачности с избытком 0,05 мл 12 н. соляной или хлорной кислоты; без добавления кислоты или с 0,5 мл избытка последней наблюдается увеличение прозрачности, соответствующее в обоих случаях ошибке, равной —4,2 γ, а с 1 мл избытка кислоты ошибка равна —11,6 γ.

Фториды, сульфаты, фосфаты, молибдаты, вольфраматы и органические оксикислоты ослабляют или уничтожают окраску соединения циркония вследствие образования с последним очень устойчивых комплексов.

Влияние различных катионов на определение циркония не было тщательно исследовано, но, кажется, вообще могут присутствовать лишь ограниченные количества посторонних металлов.

Железо (III), хром (III) и кобальт обуславливают положительную ошибку, прозрачность уменьшается, причем вид кривой прозрачности не очень изменяется. Многие катионы (медь, кадмий, свинец, алюминий) вызывают отрицательные ошибки. Это влияние более выражено в соляной, чем в хлорной кислоте, и, очевидно, является следствием образования комплексов, например  $\text{CdCl}_4^{2-}$ , которые соединяются с ионами циркония. Положительную ошибку, вызываемую железом, уменьшают посредством увеличения концентрации соляной кислоты, но при этом уменьшается и чувствительность реакции циркония. При определении 10 γ Zr в условиях, описанных ниже в ходе анализа<sup>4</sup>, ошибка, вызываемая 1 мг посторонних металлов, не должна превышать 50%. Другими словами, если эти металлы присутствуют в количествах, сравнимых с количеством циркония, то помеха с их стороны не должна быть заметной.

Титан образует с ализарином лак даже в сильноокислых растворах и повышает результаты для циркония. Лак тория образуется не так легко, если присутствует достаточно соляной кислоты (около 2 мл 12 н. кислоты в 25 мл), и помеха с его стороны значительно меньше, чем помеха со стороны титана. Гафний дает ту же реакцию, что и цирконий, и кривые прозрачности лаков этих двух элементов качественно идентичны. Один грамм циркония спектрофотометрически эквивалентен в среднем 2,55 г гафния (1 моль Zr соответствует 1,30 моля гафния). В определенной навеске смеси двух металлов, не содержащей других элементов, можно определить непрямым путем как цирконий, так и гафний, если только отношение между ними не слишком неблагоприятно.

## Специальные растворы

*Ализарин*, 0,125%-ный раствор (вес/объем) в этаноле.

*Стандартный раствор циркония*, 0,01%  $Zr$  в 2 н. соляной кислоте. Раствор этот готовят, разбавляя 0,1—0,2%-ный раствор циркония в 4 н. соляной кислоте. Более концентрированный раствор можно готовить из чистого хлорида циркониила ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O/Zr = 3,53$ ); титр его должен быть проверен путем обработки аликвотной части аммиаком и прокаливанием осадка до окиси циркония.

### Ход анализа

1 мл или меньше раствора циркония (5—100  $\gamma$   $Zr$ ) приблизительно в 2 н. соляной кислоте помещают в мерную колбу (25 мл), предварительного промытую спиртом. Приливают 0,50 мл ализарина и затем по каплям аммиак до тех пор, пока изменение окраски не покажет, что смесь стала слабощелочной. Оставляют на 2 мин., затем нейтрализуют 1 н. соляной кислотой и добавляют 0,10 мл 7 н. соляной кислоты. Разбавляют до 25 мл этанолом и измеряют прозрачность в фотометре при 560  $m\mu$  (рис. 72).

### Б. АЗОАРСОНАТНЫЙ МЕТОД

Фениларсоновая кислота и ее различные производные образуют с цирконием в кислом растворе труднорастворимые осадки. *n*-Диметиламиноазофениларсоновая кислота<sup>5</sup> дает окрашенный осадок, который после промывания можно разложить аммиаком (или едкой щелочью). После этого измеряют желтую окраску раствора аммонийной или щелочной соли *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислоты, образовавшейся в количестве, эквивалентном цирконии, который был с ней связан<sup>6</sup>. Этот метод был применен к определению циркония в стали<sup>7</sup>. ★ Для этого был использован метод Назаренко<sup>7а</sup>, краткое описание которого дается ниже.

Анализируемый раствор должен содержать цирконий в виде иона  $Zr^{4+}$ . Только при этих условиях состав осадка будет отвечать стехиометрическому отношению циркония к азофениларсоновой кислоте 1:2. При стоянии раствора циркония вследствие гидролиза образуются  $ZrO^{2+}$ ,  $Zr_2O_3^{2+}$  и другие подобные ионы; поэтому перед осаждением азофениларсоновой кислотой раствор циркония выпаривают с соляной кислотой почти досуха.

<sup>5</sup> Feigl, Krumholz, Rajman, Mikrochem. 9, 395 (1931).

<sup>6</sup> Назаренко, ЖПХ 10, 1696 (1937).

<sup>7</sup> Hayes, Jones, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 603 (1941).

<sup>7а</sup> ★ Назаренко, Полуэктов, Краткое руководство по качественному и количественному анализу руд и минералов в полевых условиях, стр. 116, Томск 1943; Назаренко, Диссертация, Одесса 1946. ★

Осаждению циркония не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, а также магний, марганец, алюминий, железо (до 100 мг), торий, церий (III), уран, ванадий и др. Титан может присутствовать в количестве до 1 мг при условии осаждения циркония в присутствии перекиси водорода. Этим же путем можно устранить помеху со стороны небольших количеств вольфрама и молибдена. Большие количества последних и титан в количестве более 1 мг, а также земельные кислоты необходимо отделять от циркония, осаждая его едким кали в присутствии перекиси водорода<sup>76</sup>. Олово (IV) в количестве нескольких миллиграммов не мешает. В качестве коллектора при отделении циркония едким кали и перекисью водорода можно добавлять небольшое количество железа.

### Специальные растворы

*n*-Диметиламиноазофениларсоновая кислота. 0,1 г реактива растворяют в 100 мл этанола и 5 мл концентрированной соляной кислоты.

*Щелочной раствор сегнетовой соли.* Смесь равных объемов 10%-ной сегнетовой соли и 20%-ного раствора едкого кали.

*Стандартный раствор циркония,* 0,1 мг/мл Zr. Этот раствор готовят из чистого  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Для получения раствора с содержанием циркония 0,01 мг/мл его разбавляют 2 н. соляной кислотой.

### Ход анализа

В отсутствие земельных кислот и больших количеств титана, вольфрама и молибдена. 5—10 мл анализируемого раствора (1—200 γ Zr) выпаривают с 5 мл 4 н. соляной кислоты до объема 0,3—0,5 мл. Остаток разбавляют до 5 мл 2 н. соляной кислотой и приливают 2 мл раствора азофениларсоновой кислоты. Нагревают 30 мин. на кипящей водяной ванне, по охлаждении фильтруют через маленький плотный фильтр, стараясь не переносить осадка на фильтр. Промывают холодной разбавленной соляной кислотой (1:100) сначала стаканчик с осадком, а затем фильтр до получения бесцветной промывной жидкости или едва окрашенной в розовый цвет (что бывает при больших количествах циркония). Осадок как в стаканчике, так и на фильтре обрабатывают до полного растворения небольшими порциями в 1—2 мл щелочного раствора сегнетовой соли. Стаканчик и фильтр промывают водой, к кото-

<sup>76</sup> \* Schwarz, Angew. Chem. 47, 228 (1937); Chandelie, Bull. Soc. chim. Belg. 47, 172 (1938).\*

рой добавляют немного щелочного раствора сегнетовой соли. Фильтрат доводят водой до определенного объема (от 10 до 100 мл) и измеряют интенсивность окраски в колориметре Дюбоска.

Растворы для сравнения готовят, обрабатывая таким же образом определенные количества стандартного раствора циркония.

Примечания. 1. При большом количестве железа в анализируемом образце в раствор для сравнения вводят до осаждения циркония приблизительно такое же количество железа, так как щелочные растворы азофениларсоновой кислоты, полученные после осаждения ео циркония в отсутствие железа, несколько отличаются своим оттенком.

2. При количестве титана, вольфрама или молибдена до 1 мг осаждение циркония производят в присутствии 1—2 капель 3%-ной перекиси водорода, после чего раствору дают постоять на холоду 2 часа, и отфильтровав осадок, поступают далее, как указано выше.

В присутствии земельных кислот и больших количеств титана, вольфрама и молибдена (в количестве более 1 мг каждого из последних трех металлов). Цирконий отделяют едким кали

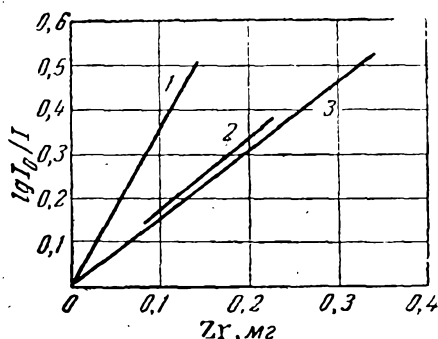


Рис. 73. Определение циркония л-диметиламиноазофениларсоновой кислотой:

1 — более 5 γ Zr в 10 мл или меньшем объеме 2 н. HCl; 2 — 5 γ Zr в 50 мл 2 н. HCl; 3 — осаждение циркония из 50 мл раствора, содержащего 0,1 г железа.

как описано выше, отделяя жидкость и промывные воды центрифугированием. Осадок три раза промывают 2%-ным хлоридом калия, и, отделив жидкость центрифугированием, растворяют осадок в 2 мл 2 н. соляной кислоты и далее осаждают цирконий азофениларсоновой кислотой, как описано выше.

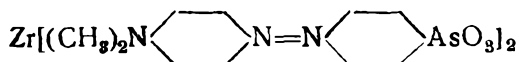
В присутствии 2—3 мг ниобия или тантала необходимо 4 раза переосаждают цирконий.

Многочисленные данные, приводимые Назаренко как при анализе чистых солей, так и в присутствии всех указанных метал-

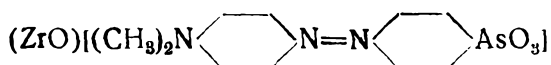
лов отделяют едким кали в присутствии перекиси водорода. К 5 мл анализируемого раствора в центрифужной пробирке прибавляют 5 мг железа (в виде FeCl₃), затем 2 капли пергидрола и 0,5 мл 10%-ного едкого кали. Перемешав раствор, его центрифугируют. Осадок промывают в центрифужной пробирке 1 раз 2%-ным хлоридом калия. Отделив жидкость центрифугированием, осадок растворяют в 2 мл горячей 1 н. соляной кислоты. После этого дважды переосаждают цирконий едким кали и перекисью водорода,

лов, свидетельствуют о надежности и чувствительности разработанного им метода. \*

Состав осадка, образуемого азофениларсоновой кислотой, варьирует в зависимости от условий<sup>7</sup>. При количестве циркония более 5 γ в 10 мл (или в меньшем объеме) 2 н. соляной кислоты осадок, вероятно, имеет состав



а с тем же количеством циркония в 50 мл 2 н. соляной кислоты, его состав, как полагают, представляется формулой



### III. ПРИМЕНЕНИЕ

#### Сталь

Ниже приводятся указания для определения циркония в стали<sup>7</sup>. Небольшие количества фосфора (до 0,05%) не мешают и не требуют изменения хода анализа. Если присутствует титан, то необходимо прибавить перекиси водорода, чтобы предотвратить его осаждение реактивом.

#### Ход анализа

1 г стали растворяют в 50 мл разбавленной соляной кислоты (1:1), разбавляют до 75 мл и фильтруют. Фильтрат сохраняют (фильтрат 1). Остаток последовательно промывают горячей водой, горячей разбавленной соляной кислотой (1:1) и снова горячей водой. Фильтр с осадком озоляют в платиновом тигле, остаток сплавляют с необходимым количеством пиросульфата калия и сплав растворяют в небольшом количестве воды, содержащей несколько капель серной кислоты. Раствор разбавляют приблизительно до 100 мл, добавляют небольшой избыток аммиака и кипятят в продолжение 1 мин. Фильтруют и осадок промывают водой. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором производилось осаждение, добавляют 50 мл соляной кислоты (1:1), размельчают фильтр и 1 мин. кипятят. Фильтруют и фильтрат с промывными водами присоединяют к первоначальному фильтрату. Полученный раствор разбавляют в мерной колбе (500 мл).

50 мл раствора вливают в стакан, нагревают до кипения, приливают 15 мл раствора реактива (0,25 г *n*-диметиламиноазофениларсоновой кислоты в 10 мл концентрированной соляной кислоты и 240 мл этанола) и кипятят 1 мин. Охлаждают до комнатной температуры и дают постоять не менее 30 мин. Фильтруют через плотный фильтр и промывают разбавленной соляной кислотой

(1 : 100) до получения бесцветной промывной жидкости. Осадок разлагают разбавленным аммиаком (1 : 2), пропустив 3 или 4 порции последнего через фильтр. При этом образуется аммонийная соль азофениларсоновой кислоты. Раствор собирают в мерную колбу (100 мл). Доводят раствор до метки водой и измеряют прозрачность раствора с синим светофильтром. Строят калибровочную кривую, добавляя известные количества циркония к не содержащей циркония стали и проводя эти образцы через весь ход анализа.



**І. ТАБЛИЦА ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ ВЕЛИЧИН ПРОЗРАЧНОСТИ  
В ЗНАЧЕНИЯ ЭКСТИНКЦИИ**

$100 I/I_0$	$\lg I_0/I$	$100 I/I_0$	$\lg I_0/I$	$100 I/I_0$	$\lg I_0/I$
99,8	0,0009	91,4	0,039	83,0	0,081
99,6	0,0017	91,2	0,040	82,8	0,082
99,4	0,0026	91,0	0,041	82,6	0,083
99,2	0,0035	90,8	0,042	82,4	0,084
99,0	0,0044	90,6	0,043	82,2	0,085
98,8	0,0052	90,4	0,044	82,0	0,086
98,6	0,0061	90,2	0,045	81,8	0,087
98,4	0,0070	90,0	0,046	81,6	0,088
98,2	0,0079	89,8	0,047	81,4	0,089
98,0	0,0088	89,6	0,048	81,2	0,090
97,8	0,0097	89,4	0,049	81,0	0,092
97,6	0,0106	89,2	0,050	80,8	0,093
97,4	0,0114	89,0	0,051	80,6	0,094
97,2	0,0123	88,8	0,052	80,4	0,095
97,0	0,0132	88,6	0,053	80,2	0,096
96,8	0,0141	88,4	0,054	80,0	0,097
96,6	0,0150	88,2	0,054	79,8	0,098
96,4	0,0159	88,0	0,055	79,6	0,099
96,2	0,0168	87,8	0,056	79,4	0,100
96,0	0,0177	87,6	0,057	79,2	0,101
95,8	0,0186	87,4	0,058	79,0	0,102
95,6	0,0195	87,2	0,059	78,8	0,103
95,4	0,0205	87,0	0,060	78,6	0,105
95,2	0,0214	86,8	0,061	78,4	0,106
95,0	0,0223	86,6	0,062	78,2	0,107
94,8	0,0232	86,4	0,063	78,0	0,108
94,6	0,0241	86,2	0,064	77,8	0,109
94,4	0,0250	86,0	0,066	77,6	0,110
94,2	0,026	85,8	0,067	77,4	0,111
94,0	0,027	85,6	0,068	77,2	0,112
93,8	0,028	85,4	0,069	77,0	0,113
93,6	0,029	85,2	0,070	76,8	0,115
93,4	0,030	85,0	0,071	76,6	0,116
93,2	0,031	84,8	0,072	76,4	0,117
93,0	0,032	84,6	0,073	76,2	0,118
92,8	0,032	84,4	0,074	76,0	0,119
92,6	0,033	84,2	0,075	75,8	1,120
92,4	0,034	84,0	0,076	75,6	0,121
92,2	0,035	83,8	0,077	75,4	0,123
92,0	0,036	83,6	0,078	75,2	0,124
91,8	0,037	83,4	0,079	75,0	0,125
91,6	0,038	83,2	0,080		

## II. ТАБЛИЦА АТОМНЫХ ВЕСОВ (1947)

Элемент	Атомный вес	Элемент	Атомный вес	Элемент	Атомный вес
Ag	107,880	Hf	178,6	Rb	85,48
Al	26,97	Hg	200,61	Re	186,31
Ar	39,944	Ho	164,94	Rh	102,91
As	74,91	In	114,76	Rn	222
Au	197,2	Ir	193,1	Ru	101,7
B	10,82	J	126,92	S	32,066
Ba	137,36	K	39,096	Sb	121,76
Be	9,02	Kr	83,7	Sc	45,10
Bi	209,00	La	138,92	Se	78,96
Br	79,916	Li	6,940	Si	28,06
C	12,010	Lu	174,99	Sm	150,43
a	40,08	Mg	24,32	Sn	118,70
Cd	112,41	Mn	54,93	Sr	87,63
Ce	140,13	Mo	95,95	Ta	180,88
Cl	35,457	N	14,008	Tb	159,2
Co	58,94	Na	22,997	Te	127,61
Cr	52,01	Nb	92,91	Th	232,12
Cs	132,91	Nd	144,27	Ti	47,90
Cu	63,54	Ne	20,183	Tl	204,39
Dy	162,46	Ni	58,69	Tu	169,4
Er	167,2	O	16,0000	U	238,07
Eur	152,0	Os	190,2	V	50,95
F	19,00	P	30,98	W	183,92
Fe	55,85	Pa	231	Xe	131,3
Ga	69,72	Pb	207,21	Y	88,92
Gd	156,9	Pd	106,7	Yb	173,04
Ge	72,60	Pr	140,92	Zn	65,38
H	1,0080	Pt	195,23	Zr	91,22
He	4,003	Ra	226,05		

# УКАЗАТЕЛЬ СОВЕТСКИХ РАБОТ ПО КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТАЛЛОВ

за 1938—1948 гг.

## Общие вопросы. Аппаратура

1. Алимарин И. П. Фотоэлектрические колориметры с селеновыми фотоэлементами и применение их в химическом анализе, М. — Л. 1944.
2. Архагельская А. Ф. Методика объективной колориметрии при помощи купро-закисного компенсационного фотоэлектрического абсорбиметра Ямпольского. Научное сообщение Воронежского Государственного университета № 1, 56 (1941).
3. Бабко А. К. К применению внутрикомплексных соединений в колориметрии. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 227 (1943).
4. Бабко А. К. Закон Бера и диссоциация окрашенных комплексных соединений. Зав. лаб. 13, 9 (1947).
5. Бабко А. К. Влияние концентрации водородных ионов на окрашенные комплексы, применяемые в колориметрии. Зав. лаб. 13, 645 (1947).
6. Бабко А. К. Влияние посторонних ионов на колориметрическое определение металлов. Зав. лаб. 14, 1028 (1948).
7. Бабко А. К., Корсун М. М. Колориметрическое определение в смеси двух окрашенных компонентов. Зав. лаб. 14, 1160 (1948).
8. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. К применению дитизона в анализе. I. Кислотные свойства дитизона. ЖАХ 1, 275 (1946).
9. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. К применению дитизона в анализе. II. Константы нестойкости дитизонатов цинка, кадмия, свинца. ЖАХ 2, 33 (1947).
10. Беркман Я., Быстрицкая С. Новый способ колориметрических определений — колориметрирование остатка. Бюллетень Всесоюзного химического Общества им. Менделеева № 3, 19 (1940).
11. Бланк В. Упрощенный колориметр. Лаб. практика № 2, 16 (1938).
12. Боровик-Романов А. С., Иванцов Л. М. Фотоэлектрический спектро-фотомер для исследования цветной микроструктуры окрашенных поверхностей и растворов. Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 443 (1947).
13. Бородин С. М. Упрощенный фотоколориметр. Зав. лаб. 9, 917 (1940).
14. Бронштейн И. И. О применении фотоэлектрического метода колориметрического анализа. Зав. лаб. 9, 1071 (1940).
15. Бронштейн И. И. Фотоэлектрические колориметры. Зав. лаб. 10, 119 (1941).
16. Бронштейн И. И. О некоторых схемах включения вентильных фотоэлементов, применяемых в колориметрическом анализе. Труды Физико-технического института АН Узбекской ССР 1, 75 (1947).
17. Бутин Н. Г. Опыт применения купроксного фотоэлемента в фотометрическом анализе. Почвоведение № 2, 285 (1938).
18. Веидт В. П. Применение фотоэлементов в колориметрии и нефелометрии. Бюллетень Всесоюзного химического общества им. Менделеева № 5, 75 (1939).
19. Веидт В. П. О применении сернистосеребряных фотоэлементов для фотометрических исследований. Зав. лаб. 14, 993 (1948).

20. Галахов Ф. Я. Замена стандартных растворов для колориметрии светофильтрами. Зав. лаб. 10, 90 (1941).
21. Давыдов А. Л. Фотоэлектрический метод в химическом анализе. Днепропетровский Государственный университет, 1941.
22. Давыдов А. Л. Фотоэлектрический метод в химическом анализе. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 233 (1943).
23. Иванов П. А., Сухарева Ф. Е. Фотоколориметры типа ФОКО. ФОК-43М и ФОК-43С. Зав. лаб. 12, 114 (1946).
24. Иванов П. А., Сухарева Ф. Е. Новые фотоколориметры ГИФТИ. Зав. лаб. 13, 964 (1947).
25. Ильина А. Н. Применение серносеребряных фотоэлементов в спектрофотометрии. Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 436 (1947).
26. Комарь Н. П. Колориметрирование по методу окаймления. Материалы научно-исследовательских работ Украинского института советской торговли за 1939/40 год. Кафедра химии 34 (1940).
27. Комарь Н. П. Монохромфотометр. Труды института черной металлургии АН УССР 1, 120 (1947).
28. Кульберг Л. М. Применение фотометра Пульфриха для определений следов тяжелых металлов в пищевых продуктах. Вопросы питания 8, № 5, 75 (1948).
29. Кульберг Л. М. Микроколориметрия и микрофелометрия. Зав. лаб. 9, 372 (1940).
30. Кульберг Л. М. Успехи колориметрии катионов за последние пять лет (1935—1939). Зав. лаб. 9, 940 (1940).
31. Леве Н. Ф., Сандомирская С. С. Фотоколориметрический метод анализа неметаллических включений в углеродистых сталях. Зав. лаб. 14, 1043 (1948).
32. Левина Э. И. Кюветы для фотоколориметров. Зав. лаб. 12, 118 (1946).
33. Левченко В. М., Макарова К. А. О применении окрашенных реагентов при колориметрическом анализе. Труды Химического института Киргизского филиала АН СССР № 1, 19 (1946).
34. Масурова А. И. Применение фотоколориметра типа ФОКО и лабораторного гальванометра от термопар для анализа черных металлов. Зав. лаб. 14, 123 (1948).
35. Михайлов В. А. Фотоэлектронные анализаторы физических и химических свойств воды. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 261 (1943).
36. Михальчук Б. В. Светофильтры в практике объективной колориметрии. Зав. лаб. 11, 430 (1945).
37. Михальчук Б. В. Плексиглас и глипталъ—материалы для изготовления кювет. Зав. лаб. 12, 116 (1946).
38. Михальчук Б. В. Современные фотоэлектрические колориметры. Зав. лаб. 14, 123 (1948).
39. Михальчук Б. В. Фотоколориметрические и фотонелометрические методы исследования почв. Руководство для полевых и лабораторных исследований почв (Почвенный институт им. Докучаева), т. IV, вып. 2, стр. 80, М. 1947.
40. Назаренко В. А. и Полуэктов Н. С. Краткое руководство по качественному и количественному анализу руд и минералов в полевых условиях. Томск 1943.
41. Никитин Е. К., Тихонова В. И. К методике колориметрических измерений. ЖГХ 11, 347 (1938).
42. Никольский Н. К. Фотоколориметр новой конструкции. Научно-исследовательский институт механической обработки. Техническая информация ОБТИ, июль 1945. Сообщение № 3 (11), Свердловск—Москва 1946.
43. Петров В. Ф. Двухцветная призма—экран для работы с колориметрическими пробирками. Зав. лаб. 8, 331 (1939).

44. Резников А. А., Верещагин В. В. Универсальный фотонелометр-колориметр. Материалы Всесоюзного научно-исследовательского геологического института. *Геохимия*. Сб. 6, 55 (1947).
45. Рубаненко Б. К. Новый советский колориметр К.-З. Зав. лаб. 9, 793 (1940); *Метеорология и гидробиология* № 10, 105 (1940).
46. Савостьянова М. В. О точности и правильности спектрофотометрических измерений. Изв. АН СССР, сер. физ. 11, 425 (1947).
47. Соколова И. Применение фотоколориметра для химанализа. *Авиапромышленность* 3, 52 (1939).
48. Сухих В. А. Конструкция фотоэлементов и простейшие приборы фотоэлектрической колориметрии. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 253 (1943).
49. Троицкий Г. В. Микрохимический анализ с помощью фотоэлементов. *ЖПХ* 11, 1005 (1938).
50. Успенский А. Е. Две основные проблемы колориметрии. Ученые записки Московского университета № 71, 293 (1941).
51. Федосов М. В. Метод колориметрирования в пробирках малого диаметра. Зав. лаб. 10, 142 (1941).
52. Флеров К. В., Озимов Б. В. Универсальный фотоколориметр. Бюллетень Всесоюзного химического общества им. Менделеева № 10, 3 (1941).
53. Харламов В. К. методике колориметрических измерений. *Химизация социалистического земледелия* № 5, 62 (1939).
54. Шевцов П. Ф., Давыдов С. Ф. Кювета для фотоколориметрического анализа. Зав. лаб. 12, 119 (1946).

#### Алюминий

55. Бабко А. К. Изучение определения алюминия посредством ауринтрикарбоновой кислоты. *ЖПХ* 12, 1560 (1939).
56. Давыдов А. Л., Девекки В. С. Количественный флуоресцентный метод определения алюминия. Бюллетень Всесоюзного химического общества им. Менделеева № 2, 134 (1941); Зав. лаб. 10, 134 (1941).
57. Кульберг Л. М., Ровинская Э. И. Определение следов алюминия при помощи алюминона. Зав. лаб. 9, 145 (1940).
58. Кускова Н. К. Колориметрическое определение малых количеств алюминия в стали. *ЖАХ* 2, 7 (1947).
59. Мервель Р. В. Колориметрический метод определения малых количеств алюминия в солях бериллия. *ЖАХ* 2, 103 (1947).
60. Мусакин А. П. Колориметрическое определение алюминия с алюминном. Зав. лаб. 9, 507 (1940).
61. Мусакин А. П. Колориметрическое определение алюминия алюминном. Труды Ленинградского Краснознаменного химикотехнологического института, вып. 9, 214 (1940).
62. Райнес М. М., Ларионов Ю. А. К вопросу о колориметрировании оксихинолата алюминия. Зав. лаб. 14, 1000 (1948).
63. Роде А. А. О колориметрическом определении алюминия. *Проблемы советского почвоведения*. Сб. 6, 53 (1938).
64. Сабина Л. Е., Кузьмина Б. И. Ускоренное определение алюминия в присутствии хроматов. Зав. лаб. 9, 38 (1940).
65. Тартаковский В. Я. Колориметрическое определение алюминия, олова, молибдена и хрома гематоксилиновым способом. Зав. лаб. 9, 971 (1940).
66. Темиренко Т. П. Фотоэлектрический метод определения алюминия в стали. Зав. лаб. 13, 621 (1947).
67. Файнберг С. Ю., Заглодина Т. В. Колориметрическое определение цинка и алюминия в олове и свинцовооловянных припоях. Зав. лаб. 11, 1109 (1945).

### Бериллий

68. Левченко В. М., Макарова К. А. Количественное определение бериллия с помощью хинализарина. Приложение к трудам химического института Киргизского филиала АН СССР, вып. 1 (1947).

### Ванадий

(см. также 40)

69. Алимарин И. П. Микроколориметрическое определение ванадия в минералах, горных породах и рудах при помощи бензидина. ЖПХ 17, 83 (1944).
70. Вайсберг З. М., Давыдов А. Я. Фотоэлектрический метод определения ванадия в рудах. Зав. лаб. 11, 352 (1945).
71. Воронцов Р. В. Ферроцианидный фотоколориметрический метод определения ванадия. Зав. лаб. 13, 1155 (1947).
72. Генерозов Б. А., Кускова Н. К. Определение малых количеств ванадия в стали. ЖАХ 1, 325 (1946).
73. Гренберг Е. И., Генис М. Я. Освоение фотоэлектрического метода определения ванадия в стали. Зав. лаб. 9, 1145 (1940).
74. Давыдов А. Л., Вайсберг З. М. Фотоэлектрический метод определения ванадия в стали. Зав. лаб. 9, 715 (1940).
75. Панченко Г. А., Мардер Р. И. Определение ванадия в быстрорежущих сталях. Труды Центральной лаборатории завода «Большевик» 203 (1940).
76. Ромашенко В. А. Опыт применения фотоколориметрии в анализе руд. Зав. лаб. 11, 104 (1945).
77. Финкельштейн Д. Н., Еленевич Л. П. Нефелометрическое и колориметрическое определение ванадия с купфером. Зав. лаб. 7, 665 (1938).

### Висмут

78. Волгина В. А. Колориметрическое определение висмута в сложных лекарственных веществах. Научно-информационный бюллетень Центральной научно-исследовательской аптечной лаборатории ГАПУ НКЗ РСФСР № 4, 14 (1941).
79. Кокорин А. И., Дерманова И. Г. Фотоколориметрическое определение висмута в меди. Зав. лаб. 12, 59 (1946).
80. Тарасенко М. Н., Петрашень В. И. Фосфатноколориметрический метод определения висмута. Изв. Новочеркасского индустриального института 6 (20), 69 (1940).
81. Файнберг С. Ю. Ускоренный анализ рафинированного свинца. III. Определение висмута, меди и железа. Зав. лаб. 7, 154 (1938).

### Вольфрам

82. Вознесенский А. Т. Колориметрическое определение вольфрама в присутствии молибдена в рудах. Зав. лаб. 9, 25 (1940).
83. Полуэктов Н. С. О колориметрическом определении вольфрама. Зав. лаб. 10, 92 (1941).
84. Попов М. А. Новый метод анализа вольфрамо-содержащих руд (при колориметрическом определении вольфрама). Зав. лаб. 14, 34 (1948).
85. Сонгина О. А. Исследование реакции восстановления вольфрама при колориметрическом его определении. Изв. АН Казахской ССР № 30, 24 (1946).
86. Сонгина О. А., Карпова П. А. Применение цинка для восстановления вольфрама при колориметрическом его определении. Зав. лаб. 13, 38 (1947).

87. Сонгина О. А., Козловский М. Т. К вопросу о возможности колориметрического определения молибдена и вольфрама в присутствии нитратов и нитритов. Зав. лаб. 13, 677 (1947).
88. Сысоев В. А. Сравнение различных колориметрических методов определения вольфрама. Труды Московского технологического института легкой промышленности им. Кагановича № 3, 169 (1941).
89. Сысоев В. А. применимости закона Ламберта-Бера при определении вольфрама. Труды Московского технологического института легкой промышленности им. Кагановича № 3, 169 (1941).
90. Фалеев П. В. Колориметрическое определение вольфрама в оловянно-вольфрамово-мышьяковых рудах. Зав. лаб. 8, 1174 (1939).
91. Ферьянчик Ф. А., Иорданский Д. Н. Опыт применения имитирующих растворов при колориметрировании вольфрама и молибдена. Зав. лаб. 7, 866 (1938).
92. Ферьянчик Ф. А. Колориметрическое определение вольфрама в минеральном сырье в присутствии мышьяка, сурьмы, молибдена, титана и фосфора. Зав. лаб. 13, 1138 (1947).

### Железо

(см. также 81)

93. Алимарин И. П. Определение закиси железа в минералах и горных породах. Зав. лаб. 9, 545 (1940).
94. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Колориметрическое определение железа. Зав. лаб. 10, 252 (1941).
95. Бабко А. К. Железосалицилатные комплексы. ЖОХ 15, 745 (1945).
96. Бабко А. К. Железороданидные комплексы в растворе. ДАН СССР 52, 37 (1946).
97. Бабко А. К. Комплексные соединения железа с некоторыми фенолами и оксикислотами. ЖОХ 16, 1549 (1946).
98. Бабко А. К. Железороданидные комплексы. ЖОХ 16, 1549 (1946).
99. Бабко А. К., Коденская В. С. Железороданидные комплексы в неводных растворах. ЖОХ 17, 1080 (1947).
100. Безель Л. И. Методика определения железа в окрашенных водах. Зав. лаб. 14, 799 (1948).
101. Богеева В. В., Дуров С. А. Влияние методики разложения кварцевого песка на определение в нем малых количеств железа. Труды химического факультета Ростовского Государственного университета № 3, 49 (1941).
102. Бородинская Р. И. Ускоренные методы химического анализа керамических материалов и изделий. Методы исследования керамических материалов, 1939, стр. 236.
103. Бутенко Г. С., Геллер Г. А. Определение малых количеств железа хинальдиновой кислотой. Вісті Ін-ту фіз. хем. АН УРСР, 9, 109 (1938).
104. Величковская Т. Д. О колориметрическом определении железа посредством невыцветающей шкалы. ЖПХ 12, 1425 (1939).
105. Закин А. И. Порог вредного влияния примеси в колориметрии при реакции на железо с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Труды Башкирского сельскохозяйственного института 5, № 2, 215 (1946).
106. Зуссер Е. Е. Определение малых количеств железа сульфосалициловой кислотой в борной кислоте и буре. Зав. лаб. 8, 1182 (1939).
107. Каган И. А., Боряшанская Ф. М. Методика определения железа и алюминия в гуминовых водах. Сборник работ института здравоохранения и гигиены НКЗ БССР 2, 64 (1940).
108. Казаринова-Окинна В. А. Фотоколориметрический метод определения закисного железа в природных фосфатах. Зав. лаб. 7, 1106 (1938).
109. Кузнецов В. И. О колориметрическом определении железа с сульфосалициловой кислотой. Зав. лаб. 12, 278 (1946).

110. Нагерова Э. И., Лебедева А. Д. Фотоколориметрический метод определения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  и  $\text{TiO}_2$  в белом порландском цементе. Зав. лаб. 8, 1069 (1939).
111. Никитина Е. И. Определение железа в легких сплавах с помощью сульфсалициловой кислоты. Зав. лаб. 9, 629 (1940).
112. Нифонтова М. В. Раздельное определение марганца, титана и железа при совместном присутствии их в воздухе электросварочных цехов. Лаб. практика № 5, 26 (1939).
113. Резник Б. Е., Стефановский В. Ф., Фотоколориметрическое определение кремния, железа и меди в алюминиевых сплавах. Зав. лаб. 7, 1929 (1938).
114. Трусов В. В., Шевцова Э. Н. Определение железа в фотоэмульсионной желатине. Кино-фото-хим. промышленность № 6, 53 (1939).
115. Фогельсон Е. И., Калмыкова Н. В. Колориметрический быстрый метод определения железа в баббите, латуни и бронзе. Зав. лаб. 12, 973 (1946).
116. Штеккер А. А. Колориметрическое определение железа в асфальтопечковой массе. Информационный технический бюллетень Главхимпласт № 3, 17 (1940).

#### Золото

117. Звягинцев О. Е. Новый метод определения золота в цианидных растворах. Золот. пром. № 3, 36 (1939).
118. Паульсен И. Н., Певзнер С. М. Колориметрическое определение золота в разбавленных растворах с помощью  $\alpha$ -нафтиламинхлоргидрата. ЖПХ 11, 697 (1938).
119. Плаксин И. Н., Суворовская Н. А. К вопросу о колориметрических методах определения золота. Зав. лаб. 7, 1202 (1938).
120. Полуэктов Н. С. Определение незначительных количеств золота. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 393 (1943).

#### Кадмий

121. Гурвиц С. С. Определение малых количеств кадмия в воздухе промышленных предприятий. Охрана труда № 9, 41 (1939); Зав. лаб. 8, 424 (1939).
122. Маевская В. В., Комарь Н. П. Определение некоторых промышленных ядов методом колориметрирования по Гану и Клокману. Зав. лаб. 7, 36 (1938).
123. Петрашень В. И., Денисова А. Т. Фосфатно-колориметрический метод определения кадмия. Изв. Новочеркасского индустриального института, химия 3, 74 (1938).

#### Калий

124. Кометиани П. А., Долидзе Ш. В. К методике микроколориметрического определения калия. Биохимия 11, 29 (1946).
125. Кривенцов М. Нефелометрическое определение калия в природных водах. Почвоведение № 1, 52 (1947).

#### Кобальт

(см. также 40)

126. Джапаридзе Е. С., Назарейшвили Ш. А. Определение кобальта в марганцевых рудах пирофосфатно-родановым методом. Труды Тбилисского химического института Академии Наук Грузинской ССР 5, 53 (1942).
127. Дымов А. М., Володина О. А. Фотоколориметрический метод в применении к анализу железных сплавов. Определение кобальта. Зав. лаб. 13, 137 (1947).



128. Звенигородская В. М. Колориметрическое определение кобальта в железно-никелевых рудах пирофосфатно-родановым методом. Зав. лаб. 7, 1350 (1938).
129. Звенигородская В. М. К вопросу о колориметрическом определении кобальта пиросульфатно-родановым методом. Зав. лаб. 11, 1022 (1945).
130. Лурье Ю. Ю., Таль Э. М. Сравнительное изучение различных методов определения малых количеств кобальта в рудах, концентратах и хвостах. Зав. лаб. 8, 383 (1939).
131. Малов С. И., Елисеева А. А. Оксидиметрический и колориметрический методы определения кобальта в стали. Зав. лаб. 7, 145 (1938).
132. Малюга Д. П. Колориметрическое определение кобальта в металлах, сплавах и солях. ЖАХ 1, 176 (1946).
133. Малюга Д. П. Механизм химических реакций при колориметрическом определении кобальта с нитрозо-R-солью. ЖАХ 2, 323 (1947).
134. Певцов Г. А. К вопросу об определении малых количеств кобальта в солях никеля. Зав. лаб. 8, 1176 (1939).
135. Пономарев В. Д. К определению кобальта ртутно-родановым методом. ЖОХ 15, 151 (1945).
136. Тананаев Н. А., Карякин Ю. В., Мурашова В. И. Колориметрический метод определения кобальта в электролитном никеле. Зав. лаб. 9, 1084 (1940).
137. Троицкая М. И., Заглодина Т. В. Колориметрические методы определения кобальта. Зав. лаб. 13, 145 (1947).
138. Ферьянчик Ф. А. Из лабораторной практики. IV. Применение уксусного эфира при колориметрировании молибдена и кобальта. Зав. лаб. 11, 1143 (1945).

#### Магний

139. Адамович В. А. Определение магния в воде методом колориметрического титрования. Зав. лаб. 13, 935 (1947).
140. Шрайбман С. С. Колориметрическое определение магния с помощью титан-желтого. Зав. лаб. 13, 930 (1947).

#### Марганец

(см. также 110, 112)

141. Власюк П. А., Горная В. Я. Определение марганца в растениях с использованием азотной кислоты для полного окисления органических веществ. ДАН СССР 28, 144 (1940).
142. Мальцев В. Ф., Давыдов А. Л. Фотоэлектрический метод одновременного определения хрома и марганца в стали. Зав. лаб. 13, 926 (1947).
143. Мальцев В. Ф., Сыч В. Я. Фотоэлектрический метод определения кремния, фосфора, марганца, хрома и никеля в стали из одной навески. Зав. лаб. 14, 868 (1948).
144. Меркулова Т. П. Изучение сравнительной точности различных методов количественного определения марганца. Изв. Новочеркасского индустриального института 3, 89 (1938).
145. Михлин С. Я. К методике количественного определения марганца в биологических материалах. Фармакология и токсикология № 1, 29 (1948).
146. Пахомов А. С. Колориметрический метод определения марганца в морских осадках. Труды Государственного океанографического института № 5, 149 (1948).
147. Степанов Н. Н., Ремнев С. Н. Определение марганца в аккумуляторной кислоте. ЖХП 15, 8, 22 (1938).
148. Темирленко Т. П. Фотоэлектрический метод определения марганца в высокохромистых сталях. Зав. лаб. 12, 414 (1946).

149. Фникельштейн Д. Н., Кружевникова А. И. Колориметрическое определение соединений марганца в воздухе. Зав. лаб. 14, 998 (1948).
150. Чуйко В. Т. Количественное определение следов марганца в естественных водах с применением коагуляции, как способа выделения. ЖПХ 11, 530 (1938).

#### Медь

(см. также 40, 81 и 113)

151. Айзенберг Г. И., Меньшикова Е. М. Колориметрическое определение малых количеств меди в алюминии. Зав. лаб. 12, 673 (1946).
152. Барков Б. Я. Экспрессные методы определения меди в ферротитане. Зав. лаб. 12, 546 (1946).
153. Васильев А. А., Воробьева Н. П. Скорый метод определения малых количеств меди в металлической сурьме высших марок. Зав. лаб. 8, 269 (1939).
154. Голубева М. Колориметрическое определение меди диэтилдитиокарбаминатным реактивом. Гигиена и санитария 11, № 5, 29 (1946).
155. Гуляева Л. А., Иткина Е. С. Определение малых количеств меди в осадочных породах. ЖПХ 17, 252 (1944).
156. Коваленко П. Н. Колориметрическое определение меди в присутствии кальция (в газированных водах). Труды химического факультета Ростовского Государственного университета № 3, 74 (1941).
157. Копелиович В. М. Фотоколориметрическое определение меди при помощи бензидина. Зав. лаб. 11, 475 (1945).
158. Король С. С. Определение меди в почвах. Почвоведение № 3, 126 (1940).
159. Лурье Ю. Ю., Гинзбург Л. Б. Экспрессный метод определения меди в очень бедных рудах и флотационных хвостах. Зав. лаб. 8, 271 (1939).
160. Немец С. М. Дитизонатный метод определения меди в консервах. Консервная и плодоовощная промышленность № 3, 28 (1940).
161. Пешкова В. М., Левонтий М. Э., Литвин К. И. Колориметрическое определение меди при помощи диметилглиоксима. ЖАХ 3, 161 (1948).
162. Супрунович И. Б., Коновалова А. Б. Количественное определение меди в сталях с помощью дитизона методом колориметрического титрования. Зав. лаб. 14, 1061 (1948).
163. Тихонова А. А. Определение кремния и меди в алюминиевых сплавах на фотоколориметре Ланге. Зав. лаб. 11, 616 (1945).
164. Федорова В. С. Ориентировочное определение меди в пищевых продуктах. Вопросы питания 8, № 1, 43 (1939).
165. Федорова Н. В. Новый метод определения меди в стереотипных и липотипных сплавах. Полиграфическое производство № 8—9, 41 (1938).
166. Шапиро М. Я. Новый колориметрический метод определения меди в биологических объектах. Биохимия 13, 323 (1948).
167. Шошин А. Т., Ранский Б. Н. Экспрессный фотоколориметрический метод определения меди в продуктах медной и цинковой флотации. Зав. лаб. 8, 1054 (1939).

#### Молибден

(см. также 40, 65, 87, 91 и 138)

168. Алексеев Р. И. Колориметрическое определение молибдена посредством пирогаллола. Зав. лаб. 7, 863 (1938).
169. Бабко А. К. Окрашенные молибден-роданидные комплексы. ЖОХ 17, 642 (1947).

170. Боберкова О. Т. Колориметрическое определение молибдена в рудах разложением едкими щелочами. Зав. лаб. 8, 324 (1939).
171. Гинзбург Л. Б., Лурье Ю. Ю. Новый вариант роданидного метода определения молибдена. Зав. лаб. 14, 538 (1948).
172. Гренберг Е. И., Ашкинази М. О. Определение молибдена в высокохромистых сталях. Зав. лаб. 14, 1133 (1948).
173. Давыдов А. Л., Мальцев В. Ф. Фотоэлектрический метод определения молибдена в сталях. Зав. лаб. 8, 264 (1939).
174. Попов М. А. О точности и воспроизводимости результатов определения малых количеств молибдена. Зав. лаб. 14, 874 (1948).
175. Тананаев Н. А., Лохвицкая А. П. К вопросу о колориметрическом определении молибдена в виде роданового комплекса. Зав. лаб. 11, 6 (1945).
176. Шахов А. С. Фотоколориметрическое определение молибдена. Зав. лаб. 11, 391 (1945).

### Мышьяк

177. Агранович Б. А. К вопросу об определении мышьяка. Лаб. практика № 4, 26 (1939).
178. Адамович В. И., Рыбникова А. И. Определение малых количеств мышьяка в органическом материале. Вопросы питания 8, № 4, 68 (1939).
179. Березова М. К., Могилевская О. Я. К методике определения  $\text{PH}_3$  и  $\text{AsH}_3$  в воздухе. Гигиена и санитария № 12, 45 (1939).
180. Брехстедт А. Количественное определение малых количеств мышьяка при судебно-химических исследованиях. Лаб. практика № 4, 21 (1939).
181. Герасимов Б. А., Беридзе Г. И. Определение малых количеств мышьяка в вине. Виноделие и виноградарство СССР № 10, 8 (1946).
182. Гречковский В. Я., Лихтенштейн С. Д. Определение мышьяка в пищевых продуктах. Консультации бродильной промышленности № 9, 14 (1939).
183. Зуссер Е. Е. Определение малых количеств мышьяка в ортофосфорной кислоте. Зав. лаб. 12, 631 (1946).
184. Козловский М. Т., Вагапова Р. З., Завалищева Н. Н. Определение малых количеств мышьяка путем восстановления металлами. Зав. лаб. 13, 549 (1947).
185. Коренман И. М. К вопросу о количественном определении мышьяка. Лаб. практика № 4, 23 (1938).
186. Николаев А. В. Быстрый способ определения малых количеств мышьяка в органическом материале. Вопросы питания 8, № 4, 68 (1939).
187. Рабовский Г. В., Шапошникова А. Д. Определение мышьяка в газах контактных систем. Зав. лаб. 9, 1092 (1940).
188. Райнес М. М., Гак Н. М. Фотометрическое определение мышьяковистого водорода и других соединений мышьяка в воздухе. Труды химической лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института охраны труда № 3, 65 (1941).
189. Федосов М. Б. Микросопределение мышьяка в виде арсина. Зав. лаб. 13, 1138 (1947).
190. Цывина Б. С., Добкина Б. М. Колориметрическое определение мышьяка по гипофосфитному методу. Зав. лаб. 7, 1116 (1938).
191. Шахов А. С. Фотоколориметрическое определение мышьяка. Зав. лаб. 11, 270 (1945).
192. Шведов В. П. Метод определения мышьяка в пищевых продуктах с помощью дифференциального фотоколориметра. Лаб. практика № 11, 28 (1939).
193. Штенберг А. И. Сравнительное изучение некоторых методов определения мышьяка. Вопросы питания 7, № 3, 101 (1938).

194. Штенберг А. И. Электроколориметрический метод определения малых количеств мышьяка. Вопросы питания 9, № 3, 64 (1940).
195. Щитикова В. С. К методике определения F и As в NaF. Лаб. практика № 3, 26 (1938).

#### Натрий

196. Татаринова Н. В. Применение метода Caley и Foulk для определения натрия в моче. Доклады Всесоюзной Академии сельскохозяйственных наук им. Ленина № 4, 46 (1940).

#### Никель

(см. также 40, 143)

197. Бабко А. К. О реакции иона никеля с диметилглиоксимом в присутствии окислителей. ЖАХ 3, 284 (1948).
198. Гиоргобианц М., Тананаев И. В. Ускоренный метод определения никеля в марганцевых рудах. Труды Тбилисского химического института 5, 87 (1942).
199. Гуляева Л. А. Определение малых количеств никеля в осадочных породах. ЖПХ 18, 726 (1945).
200. Дымов А. М., Володина О. А. Фотоколориметрический метод в применении к анализу железных сплавов. Определение никеля в стали. Зав. лаб. 12, 534 (1946).
201. Коренман И. М., Воронов Е. Д. Ускоренное определение никеля в сталях и чугунах. Зав. лаб. 8, 664 (1939).
202. Мальцев В. Ф., Темирченко Т. П. Фотоэлектрический метод определения никеля в сталях и чугунах. Зав. лаб. 9, 386 (1940).
203. Малюга Д. П. К геохимии рассеянного никеля. I. Распространение никеля в организмах и биосфере. Труды Биологического института АН СССР 5, 91 (1939).
204. Пешкова В. М. К вопросу определения малых количеств никеля. Зав. лаб. 8, 921 (1939).
205. Федоров П. Ф., Яновский С. М. Экспрессный колориметрический метод определения никеля в шлаках от ротштейна. Зав. лаб. 7, 478 (1938).
206. Чуйко В. Т. Методы концентрации при определении следов никеля. ЖАХ 2, 341 (1947).
207. Чуйко В. Т. Количественное определение следов никеля с применением концентрирования соосаждением. Сообщения о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Менделеева № 1, 32 (1947).
208. Яковлева О. А. Экспрессный колориметрический метод определения никеля в стали и чугуне с применением постоянной шкалы эталонов. Зав. лаб. 11, 471 (1945).

#### Ниобий и тантал

209. Алимарин И. П., Подвальная Р. П. Колориметрическое определение малых количеств ниобия в виде роданового комплекса. ЖАХ 1, 30 (1946).
210. Виноградова Н. А., Гуштюк Е. П. Ускоренный метод анализа лопаритовых концентратов. Зав. лаб. 11, 223 (1945).
211. Давыдов А. Л., Вайсберг З. М., Бурксер С. Е. Фотоколориметрический метод определения ниобия в стали. Зав. лаб. 13, 1038 (1947).
212. Кривошлыков Н. Ф. Колориметрическое определение ниобия и тантала. Труды Ленинградского Краснознаменного химикотехнологического института, вып. 7, 103 (1939).

213. Платонов М. С., Кривошлыков Н. Ф. Открытие и колориметрическое определение ниобия и тантала. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 359 (1943).

#### Олово

(см. также 40, 65)

214. Кузнецов В. И., Бендер И. М. Полуколичественное определение малых количеств олова с помощью реагента «Антразо». ЖПХ 13, 1724 (1940).

#### Палладий

215. Княжева Г. В. Новый колориметрический метод определения палладия в аффинированном серебре и других серебряных продуктах. Изв. сектора платины 22, 129 (1948).

#### Платина

216. Карпов Б. Г., Савченко Г. С. К вопросу о колориметрическом определении платины. Изв. сектора платины 15, 125 (1938).  
217. Полуэктов Н. С., Спивак Ф. Г. К определению незначительных количеств платины. Зав. лаб. 11, 398 (1945).  
218. Фигуровский Н. А. Колориметрический метод определения небольших количеств платины в азотной кислоте и других продуктах. Изв. сектора платины 15, 129 (1938).

#### Редкоземельные элементы

(см. также 260—262)

219. Боровик С. А. Спектральный анализ в применении к изучению состава минерального сырья. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 219 (1943).  
220. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И., Филиппов А. Н. О флуоресценции растворов солей церия. ДАН СССР 20, 351 (1938).  
221. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И., Филиппов А. Н. Флуоресценция нитратов редких земель. Изв. АН СССР, сер. физ. 3, 333 (1939).  
222. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И., Филиппов А. Н. Об аналитических применениях флуоресценции растворов солей редких земель. ЖОХ 8, 943 (1938).  
223. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И. Спектроскопия растворов солей редких земель. Успехи физ. наук 21, 211 (1939).  
224. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И. О поглощении и флуоресценции растворов солей церия и празеодима. Изв. АН СССР, сер. физ. 4, 25 (1940).  
225. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И. Спектры поглощения и люминесценции растворов солей редких земель. Труды Государственного оптического института 15, № 112, 45 (1941).  
226. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И. Спектроскопические методы химического анализа редких земель. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии 2, 615 (1943).

#### Рений

227. Полуэктов Н. С. Колориметрическое определение рения посредством каталитической реакции. ЖПХ 14, 695 (1941).

### **Ртуть**

(см. также 40)

- 228. Алексеев Р. И. Определение ртути и серебра посредством дитизона в присутствии других металлов. Зав. лаб. 7, 415 (1938).
- 229. Васильева Е. В. Качественное открытие ионов серебра и ртути и их колориметрическое определение. ЖАХ 2, 167 (1947).
- 230. Гинзбург С. Л. Определение ртути в моче. Гигиена и санитария № 8, 24 (1948).
- 231. Кузяткина Н. С. Метод количественного определения ртути в воздухе дитизоном. Зав. лаб. 8, 174 (1939).
- 232. Сауков А. А. Нефелометрический метод определения малых количеств ртути. ДАН СССР 20, 375 (1938).
- 233. Шошин А. Т. Количественный метод определения ртути в моче. Лаб. практика № 9—10, 22 (1939).

### **Родий**

- 234. Рябчиков Д. И. Колориметрический метод количественного определения родия в его сплаве с платиной. ЖПХ 17, 284 (1944).
- 235. Рябчиков Д. И. Количественное определение платины и родия в их сплавах. Изв. сектора платины 22, 28 (1948).

### **Свинец**

(см. также 122)

- 236. Евланов Г. А. Микроколичественный дитизоноколориметрический метод определения свинца. Научные записки Института народного хозяйства им. Плеханова вып. 1, 131 (1938).
- 237. Козяева Н. Т. Определение свинца с помощью фотоэлемента. Труды химической лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского института охраны труда № 3, 77 (1941).
- 238. Прихия В. М. Количественное определение свинца в воздухе при помощи дитизона. Зав. лаб. 8, 283 (1939).
- 239. Хрусталева В. А. Сравнительная оценка хроматного и молибдатного методов определения свинца в воздухе промышленных предприятий. Гигиена и санитария № 10, 28 (1947).

### **Серебро**

(см. 228 и 229)

### **Сурьма**

(см. также 40)

- 240. Кокорин А. И. Колориметрическая реакция для определения сурьмы. Зав. лаб. 12, 64 (1946).
- 241. Кузнецов В. И. Быстрое определение сурьмы в бронзе и латуни. Цветные металлы 20, № 2, 59 (1947).
- 242. Лурье Ю. Ю., Таль Э. М., Флигельман Л. Б. Определение очень малых количеств сурьмы в электролитных ваннах и металлическом цинке. Зав. лаб. 8, 1222 (1939).
- 243. Никиткина Е. И. Колориметрическое определение малых количеств сурьмы в меди и оловянных бронзах. Зав. лаб. 14, 933 (1948).
- 244. Попов М. А. Применение метилвиолета при количественном определении сурьмы. Зав. лаб. 14, 178 (1948).
- 245. Филиппов С. А., Ветошкин В. Ф. Определение малых количеств сурьмы в цветных металлах и сплавах, содержащих менее 0,5% олова. Зав. лаб. 13, 485 (1947).

246. Шапиро М. Я. Определение малых количеств сурьмы в ртутных рудах. Зав. лаб. 8, 986 (1939).

#### Титан

(см. также 102, 110, 112)

247. Алимарин И. П., Шескольская А. Д. Количественный микрохимический анализ минералов, руд и горных пород. VII. Колориметрическое и объемное микроопределение титана. Зав. лаб. 11, 259 (1945).  
248. Гальперин Л. В. Фотоколориметрическое определение титана в жароупорной стали компенсационным способом. Зав. лаб. 11, 105 (1945).  
249. Гутман С. М., Зарогацкая Э. Н., Выропаева З. А. Быстрый метод определения титана в чугунах и сталях. Зав. лаб. 9, 101 (1940).  
250. Зельдин Н. О., Балюк С. Т. Определение двуокиси титана в огнеупорных материалах. Зав. лаб. 12, 757 (1946).  
251. Чуйко В. Т. Количественное определение следов титана в природных водах. Зав. лаб. 8, 950 (1939).  
252. Чуйко В. Т. К вопросу о содержании титана в животном организме. Биохем. журн. 14, 191 (1939).

#### Уран

(см. также 40)

253. Унковская В. А. Определение малых количеств урана по методу флуоресценции. ДАН СССР 29, 379 (1940).

#### Хром

(см. также 40, 65, 142, 143)

254. Арютунян А. Х. К методике определения хрома в хромитах Армении. ЖПХ 12, 1088 (1939).  
255. Кульберг Л. М., Дербаремдикер М. Л. Микроспектрофотометрическое определение хрома в коже. Зав. лаб. 13, 1488 (1947).  
256. Мальцев В. Ф., Темиренко Т. П. Фотоэлектрический метод определения хрома в сталях и чугунах. Зав. лаб. 10, 357 (1941).  
257. Тананаев Н. В., Матвеева К. А. Фотоколориметрическое определение хрома в сталях. Зав. лаб. 11, 615 (1945).  
258. Фрид Б. И. Количественный микрохимический анализ минералов, руд и горных пород. VI. Определение хрома и ванадия. Зав. лаб. 11, 17 (1945).

#### Цезий

259. Бурксер Е. С., Фельдман Р. В. Колориметрический метод определения цезия. Зав. лаб. 7, 166 (1938).

#### Церий

(см. также 220, 224)

260. Рябчиков Д. И., Стрелкова З. Т. Определение церия колориметрическим способом. ЖАХ 3, 220 (1948).  
261. Шемякин Ф. М., Волкова В. А. О реакциях редких земель и родственных им элементов с полифенолами и алкалоидами. VII. Колориметрическое определение церия бруцином и реакция персульфата с бруцином. ЖОХ 9, 698 (1939).  
262. Шемякин Ф. М., Волкова В. А., Божко А. С. О реакциях редких земель и родственных им элементов с полифенолами и алкалоидами. VI. Новый метод колориметрического определения церия бруцином. ЖОХ 8, 452 (1938).

## Цинк

(см. также 67)

- 263. Арунча А. С., Черников Ю. А. Определение цинка методом возгонки в вакууме. Зав. лаб. 13, 33 (1947).
- 264. Колодуб П. А. Определение цинка в оловянистых баббитах дитизонным методом. Зав. лаб. 9, 514 (1940).
- 265. Кульберг Л. М., Юровская Ф. Новый метод определения цинка при помощи фотометра Пульфриха. Зав. лаб. 9, 295 (1940).
- 266. Миндлина-Гурвиц Б. И. Определение малых количеств цинка в присутствии железа и органических веществ. Сборник. Лаб. практика 92 (1939).
- 267. Никитина Е. И. Микрохимическое определение малых количеств цинка дитизоном в алюминиевых сплавах. Зав. лаб. 14, 272 (1948).
- 268. Попов М. А. Применение метилвиолета для количественного отделения цинка в железных рудах. Зав. лаб. 13, 416 (1947).
- 269. Симakov П. В. Метод определения цинка в биологических материалах. Физиол. Ж. 24, 992 (1938).
- 270. Фогельсон Е. И., Калмыкова Н. В. Колориметрический метод определения малых количеств цинка в бронзах. Зав. лаб. 13, 114 (1947).

## Цирконий

(см. 40)



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбциометрия см. Спектрофотометрия  
 Адсорбция следов веществ 38  
 Азоарсонатный метод определения циркония 528  
 Ализарин 123  
     реактив на фтор 123  
     — на цирконий 54, 525  
 Ализарин S 123  
     реактив на алюминий 52, 146, 148  
 Ализаринсульфонат натрия см. Ализарин S  
 Аллоксантин, реактив на железо 225  
 Алюминий, определение 138, 145  
     ализарином S 52, 138, 146, 148  
     алюмином 52, 139, 147  
     в биологических материалах 148  
     в воде 145  
     в сплавах цветных металлов 146  
     гематоксилином 143  
     вефелометрически, купфероном 146, 149  
     по флуоресценции, морином, кварцетном 138, 146  
 Алюминий, отделение 136  
 Алюминий, реактив на алюминий 142  
     чувствительность реакции 52  
 Алюминоновый метод определения алюминия 52, 138, 147  
 1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота, восстановитель 131  
 1-Амино-4-оксантахинон 123  
     реактив на торий 123  
 п-Аминодиметиланилин, реактив на хлор, чувствительность реакции 53  
 β-Аминафталид тногликолевой кислоты, см. Тноналд  
 Аммиак 130  
     — и перекись натрия, реактив на кобальт 130, 277  
 Антрахинон-1-азо-4-диметиланилин, реактив на олово(IV) 371  
 Атомных весов таблица 534  
 Ауритрикарбоксилат аммония, см. Алюминий  
 Ацетилацетон, реактив на железо 225  
 Барий, определение 150  
     танином 152  
     хроматным методом 150  
 Барий, отделение 150  
 м-Бензаминосемикарбазид, реактив на медь 317  
 Бензидин 132  
     реактив на осмий 374  
 Бензидиндигидротмочевина, реактив на висмут 127  
 Бера закон 49  
     отклонения 80, 141  
 Бериллий, определение 154  
     в силикатных породах 158  
     куркумином 157  
     морином 52, 125, 154, 159  
     п-нитробензолазоорсином 158  
     хинализарином 52, 124, 156  
 Бериллий, отделение 153  
 Биологические материалы, определение  
     алюминия 148  
     ванадия 169  
     висмута 182, 472  
     вольфрама 190  
     железа 227  
     кобальта 282  
     марганца 302  
     меди 323  
     молибдена 335  
     мышьяка 347  
     никеля 361  
     ртути 412  
     свинца 445  
     сурьмы 472  
     титана 488  
     хрома 507  
     цинка 522  
 Бор, реакция с хинализарином 124  
 Бромистоводородная кислота, реактив на медь 129  
 Бронза, определение  
     мышьяка 345  
     никеля 360  
 Бруцин, реактив на церий 509  
 Ванадий, определение 161 сл.  
     в биологических материалах 169  
     в воде 165

Ванадий, определение 161 сл.  
в силикатных породах 166  
в стали 168  
пероксидным методом 54, 164  
фосфоровольфраматым методом,  
54, 161

Ванадий, отделение 160

Вебера закон 55

Визуальная колориметрия, см. Коло-  
риметрия визуальная

Висмут, определение 172 сл.  
в биологических материалах 182,  
472

в меди 179

в металлах 178

в свинце 181

дитизоном 96, 106, 172, 180, 183  
иодидным методом 174, 177, 180,  
182

тиомочевинной 177

Висмут, отделение 170, 434

Вода, определение

ванадия 165

золота 232

железа 226

марганца 301

меди 322

свинца 444

цинка 522

Вода, перегонка 29

Воздух, определение ртути 418

Вольфрам, определение 185 сл.

в биологических материалах 190

в силикатных породах 187

гидрохиноном 190

роданидным методом 185

Вольфрам, отделение 184

Вольфрамат натрия, реактив на вана-  
дий 161

Вольфрамовые руды, определение мо-  
либдена 333

Восстановители, как реактивы 131

Галлий, определение 194 сл.

в силикатных породах 200

о-окснхинолином 53, 117, 198, 201

хиализарином 124, 194

Галлий, отделение 193

Галловая кислота

реактив на железо 225

— на титан 486

— на уран 495

Галондовородородные кислоты 129

Гематоксалин 143

Гематоксилиновый метод определения  
алюминия 143

Германий, определение 204

в силикатных породах 207, 209

Германий, определение

по образованию германолибдено-  
вой кислоты 204

по образованию молибденовой сини  
206

Германий, отделение 203

— тетрахлорид, летучесть 203

Гидразин-молибдатный раствор, реак-  
тив на мышьяк 52, 340

Гидразинсульфат как восстановитель  
131

Гидрохинон как восстановитель 131

Гидрохиноновый метод определения  
вольфрама 190

Грисса реактив, чувствительность  
реакции 53

Гутцайта метод определения мышьяка  
344

Дистилляция следов веществ 45

о-Диангидрин, реактив на золото 239

5,7-Дибром-8-окснхинолин 120

реактив на железо 120

— на медь 120

— на титан 120

п-Диметиламиноазофениларсоновая

кислота, реактив на цирконий 529

п-Диметиламинобензилдиэтилоданин,  
см. Роданин

Диметилглиоксим

и бензидин, реактив на кобальт  
277

и бром, реактив на никель 354

Ди-β-нафтилтиокарбазон 115

реактив на ртуть 115

— на цинк 520

1,4-Диокснантирахион, см. Хинализар-  
ин

1,2-Диокснбензол-3,5-дисульфонат,  
реактив на титан 486

Дипикрилами, реактив на калий 258

α,α'-Дипиридил, реактив на железо  
212, 223

Дитизон 91

окисление 109

очистка 110

приготовление устойчивых рас-  
творов 111

равновесие системы металл-дита-  
зон 95

разделение металлов 42, 100

специфичность реакций 100

чувствительность реакций 52, 53

Дитизонат меди, реактив на серебро  
455, 456

Дитизонаты металлов 92

комплексобразователи 103

максимум поглощения 106

## Дитизонаты металлов

разложение кислотами 108

растворимость в  $\text{CCl}_4$  95

— в  $\text{CHCl}_3$  95

— свойства 52, 95

строение 92

## Дитизиновый метод определения

висмута 95, 106, 172, 180, 183

кадмия 52, 95, 106, 249, 253

меди 53, 96, 106, 309, 319, 321

ртути 53, 96, 106, 410, 413, 418

свинца 97, 427, 428, 435

серебра 95, 452, 454, 456

цинка 97, 513, 517

Дитиокарбонат калия, реактив на никель 358

Дитиол, реактив на олово 367

Дитиоловый метод определения олова 367

Дитиооксалат калия, реактив на никель 358

Дитиооксамид, реактив на медь 317

Дифениламины, реактив на ванадий 132, 166

Дифениламиносульфокислота, реактив на ванадий 166

Дифенилкарбазид 116, 502

Дифенилкарбазидный метод определения хрома 498, 506, 507

чувствительность реакции 53

Дифенилкарбазон, реактив на ртуть 116, 411

Дифенилмочевина-*л*, *л'*-диазо-бис-салициловая кислота, реактив на медь 318

Дифенилтиокарбазон, см. Дитизон

Дифенилтиокарбодиазон 109

*п*-Диэтиламинобензилиденроданин, реактив на серебро 450

чувствительность реакции 53

*п*-Диэтиламинобензилиденроданин, реактив на палладий 380

чувствительность реакции 54

Диэтилдитиокарбонат натрия

отделение металлов 42

реактив на медь 312, 319, 321, 322, 324

— — — чувствительность реакции 53

— на уран 494

Дублирование окрасок 49

Дублирования метод (фотометрирование) 69

замещением 69

прямым сравнением 69

Дюбоска колориметр 60

## Железные руды, определение

марганца 300

хрома 506

## Железо, определение 211 сл.

в биологических материалах 227

в воде 226

в песке 226

$\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом 212, 223

меркаптоуксусной кислотой 212, 224

роданидным методом 213

2,2',2''-трипиридиллом 223

о-фенантролином 222

Железо, отделение 210

## Законы

Бера 49

Вебера 55

Ламберта 49

Ламберта-Бера 49

Золото, определение 233

в морской воде 232

о-данизидином 239

каломерью 240

малахитовой зеленью (лейкооснованием) 239

роданиновым методом 126, 236, 240

о-толдином 132, 239

хлоридом олова 52, 234

Золото, отделение 231

## Извлечение следов веществ

из твердых смесей 45

коэффициент распределения 43, 105  
несмешивающимися растворителями 42

пробирный метод 44

хлоридов металлов эфиром (таблицы) 233

## Индий

определение о-оксихинолином 117, 244

отделение 244

Иод, каталитическое действие 375

Иодидный метод определения

висмута 174, 177, 180, 182

платины 387

сурьмы 467, 473

таллия 476

Иодистоводородная кислота, реактив для колориметрических определений 129

Иридий, определение 246

бензидином 247

малахитовой зеленью (лейкооснованием) 247

соляной кислотой 246

Иридий, отделение 246

Кадмий, определение 249  
в силикатных породах 253  
в цинке 256  
дитизином 52, 96, 106, 249, 253  
сульфидным методом 252  
Кадмий, отделение 248  
Какотелин, реактив на олово 132, 371  
Калибровочные кривые для фотометрирования 74  
Калий, определение 258  
дипикриламином 258  
кобальтинитритом натрия 257  
хлороплатинатным методом 129, 260  
Каломель, реактив на золото 240  
Кальций, определение 264 сл.  
нефелометрически 270  
оксалатным методом 264  
фосфатным методом 267  
Кальций, отделение 263  
Карбонатно-пероксидный метод определения церия 511  
Каталитическое действие  
иода 375  
осмия 375  
рения 400  
рутения 375  
Каталитический метод определения рения 400  
Кверцетин, реактив на алюминий 146  
Кетодитизонаты металлов 93  
Кобальт, определение 272 сл.  
в биологических материалах 282  
в почвах 281  
в силикатных породах 278  
нитрозо-R-солью 272, 284  
роданидным методом 274, 279  
Кобальт, отделение 271  
Кобальтинитрит натрия, реактив на калий 257  
Койевая кислота (2-оксиметил-5-оксиг-8-пирон), реактив на железо 226  
Коллекторы 33  
Колориметр Дюбоска 60  
точность сравнения интенсивностей окраски (таблица) 62  
Колориметрирование дитизонатов метод одноцветной окраски 104, 427, 435, 456, 517  
— смешанной окраски 106, 427, 454, 513  
Колориметрическое титрование 59  
Колориметрия 21, 48, 56  
визуальная 50, 51  
— метод колориметрического титрования 59  
— — разбавления 63  
— — стандартных серий 57  
— — уравнивания 60

Колориметрия  
фотоэлектрическая 55, 66  
— источники ошибок 76  
— метод дублирования 69  
— — компенсационный 69  
— — прямого отсчета 69  
— уменьшение влияния посторонних веществ 78  
Компенсационный метод фотометрирования 69  
Комплексообразователи для реакций с дитизином 103  
Концентрации показателей 18  
Кошениль, реактив на редкоземельные элементы 394  
Коэффициент  
распределения извлекаемого вещества 43, 105  
экстинкции 49  
Кривые  
калибровочные 74  
поглощения 48  
пропускания 48  
стандартные, см. Калибровочные кривые  
Ксантогенат калия, реактив для отделения мышьяка 42  
Купферон  
реактив для отделения металлов 42  
— на алюминий 146, 149  
— на железо 225  
Куркумин, реактив на бериллий 157  
Ламберта закон 49  
Ламберта-Бера закон 49  
Латунь, определение мышьяка 345  
Литий, определение 285  
стеаратным методом 288  
феррипериодатным методом 285  
Литий, отделение 285  
Магний, определение 289 сл.  
нефелометрически 294  
о-оксихинолином 293  
титановым желтым 290  
хнализарином 53, 293  
Магний, отделение 289  
Макрокомпоненты 17  
Малахитовой зелени лейкооснование реактив на золото 239  
— на иридий 247  
Марганец, определение 296 сл.  
в биологических материалах 302  
в воде 301  
в железных рудах 300  
в силикатных породах 299  
в стали 301  
перманганатным методом 296, 299

Марганец, отделение 296  
Медь, определение 308 сл.  
    в биологических материалах 323  
    в воде 322  
    в силикатных породах 318  
    в стали 321  
    дтитзоном 53, 97, 106, 309, 319, 321  
    диэтилдитиокарбаминатом 312, 319,  
    321, 322, 324  
    примеси висмута 179  
Медь, отделение 305  
Меркаптоуксусная кислота, реактив  
    на железо 212, 224  
4-Метил-1,2-димеркаптобензол, см.  
    Дитиол  
Микрокомпоненты 17  
Молибдат и гидразинсульфат, реактив  
    на мышьяк, чувствительность ре-  
    акции 52, 340  
Молибдаты 131  
    реактив на ванадий 166  
Молибден, определение 327, 331  
    в биологических материалах 335  
    в вольфрамовых рудах 333  
    в силикатных породах 332  
    в стали 334  
    роданидным методом 327  
Молибден, отделение 327  
Молибденит  
    определение рения 402  
Молибденовая синь 131, 206, 340  
Морин 125  
Мориновый метод определения  
    алюминия 138, 146  
    бериллия 154, 159  
    скандия 460  
Мышьяк, определение 337 сл.  
    бромидом ртути (метод Гутцайта)  
    344  
    в биологических материалах 347  
    в металлах и сплавах 345  
    в почвах 346  
    в силикатных породах 346  
    в сульфидных минералах 347  
    нефелометрически 344  
    по образованию молибденовой сини  
    52, 337  
Мышьяк, отделение 336  
    хлорид, прибор для отгонки 341  
Мышьяковофосфорновольфрамовая  
    кислота, реактив на кобальт 278  
Натрий  
    определение цинкуранилацетатом  
    350  
    отделение 350  
Несслера реактив, чувствительность  
    реакции 53

Нефелометрия 21, 88  
    определение алюминия 146  
    — кальция 270  
    — магния 294  
    — мышьяка 344  
    — ртути 412  
    — серебра 457  
    — галлия 481  
    — цинка 520  
Никель, определение 354, 358  
    в биологических материалах 361  
    в бронзах 360  
    в силикатных породах 358  
    в стали 359  
    диметилглиоксимом 354  
Никель, отделение 354  
Ниобий, определение 362, 363  
    перекисью водорода и серной кис-  
    лотой 54, 130, 363  
    роданидным методом 363  
    хинализарином и серной кислотой  
    363  
Ниобий, отделение от тантала 362  
л-Нитробензолазорсин реактив на  
    бериллий 158  
л-Нитрозодиметиланилин, реактив на  
    палладий 379  
л-Нитрозодифениламин, реактив на  
    палладий 380  
    чувствительность реакции 54  
α-Нитрозо-β-нафтол 42, 122  
    реактив на железо 122  
    — на кобальт 122, 277  
β-Нитрозо-α-нафтол, реактив на ко-  
    бальт 277  
Нитрозо-R-соль  
    реактив на железо 225  
    — на кобальт 272, 284  
    чувствительность реакции 53  
o-Нитрозофенол 121  
    реактив на железо(II) 122  
    — на кобальт 122, 278  
Объективный метод  
    колориметрирование 50  
    спектрофотометрирование 51  
Одноцветной окраски метод колори-  
    метрирования 104, 427, 435, 456,  
    517  
Окислители как реактивы 131  
Оксалатный метод определения каль-  
    ция 264  
1,2-Оксантрахинон, см. Ализарин  
Оксин, см. o-Оксихинолин  
o-Оксихинолаты металлов, свойства  
    (таблица) 119  
o-Оксихинолин 117

8-Оксихинолин и иодид, реактив на висмут 120

8-Оксихинолин-5-сульфокислота 120  
реактив на ванадий 120, 165  
— на железо 120, 225

о-Оксихинолиновый метод определения  
алюминия 118, 146  
ванадия 165  
висмута 120, 178  
галлия 53, 117, 198, 201  
железа 225  
индия 117, 244  
магния 293  
рутения 423  
цинка 117, 520

Олово, определение 367  
в пищевых продуктах 368  
дитиолом 367  
фосфомолибдатным методом 369

Олово, отделение 366  
хлорид, см. Хлорид олова

Оптическая плотность 49

Органические реактивы в колориметрии 82

Осаждение следов веществ  
адсорбцией твердым веществом 38  
в виде смешанных кристаллов 34  
с коллектором 306

Осмий  
каталитическое действие 375  
определение тиомочевинной 373  
отделение 372

Отделение следов веществ 32 и сл.  
адсорбцией 38  
в виде газов 45  
дистилляцией 45  
извлечением несмешивающимися растворителями 42  
осаждением с коллекторами 33, 136  
— макрокомпонентов 41, 136  
пробирным методом 44  
соосаждением 33  
хроматографическое 39  
цеолитами 40

Отклонения метод (фотометрирование) 69

Ошибки при определении  
диффузионным методом 113  
колориметрическим методом 26, 76  
флуоресцентным методом 87

Палладий, определение 377, 380  
в минералах 380  
нитрозодифениламино 378, 380

Палладий, отделение 376

Пентаоксифлавои, см. Морин

Перекись водорода 130  
реактив на ванадий 54, 164  
— на кобальт 277  
— на молибден 332  
— на ниобий 54, 130, 363  
— на титан 54, 130, 482, 487, 488  
— на уран 54, 130, 493  
— на церий 510

Перечисление величин прозрачности в значения экстинкции (таблица) 533

Перманганатный метод определения миграции 296, 299

Пермутитный обмен 40

Пероксидный метод определения  
ванадия 54, 164  
кобальта 277  
молибдена 332  
ниобия 54, 130, 363  
титана 54, 130, 482, 487, 488  
урана 54, 130, 493

Песок, определение железа 226

Пирамидон, реактив на железо 225

Пиридино-иодидный метод определения сурьмы 467, 477

Пирролизит, определение рения 404

Плавиновая кислота, очистка 29

Платина, определение 384  
иодидным методом 387  
хлороплатинатным методом 384

Платина, отделение 383

Платинохлористоводородная кислота 261, 384

Поглощения кривая 48

Подшипниковый сплав  
определение алюминия 146  
— мышьяка 345

Показатель  
концентрации 18  
процентный 18

Почва  
определение кобальта 281  
— мышьяка 346  
— цинка 521

Предельная концентрация 22

Пробирный метод извлечения следов металлов 44

Прозрачность, перечисление в экстинкцию (таблица) 533

Пропускания кривая 48

Протокатеховая кислота, реактив на железо 226

Процентный показатель 18

Прямого отсчета метод фотометрирования 69

**Разбавления метод 63**

**Распространение редких элементов 19**

**Растворы стандартные, приготовление 30**

**Реактивы**

колориметрические 91

лакообразующие на алюминий 145

органические 82

очистка 28

чувствительность 53

**Редкие элементы, распространение (таблица) 19**

**Редкоземельные элементы, определение 391 сл.**

по флуоресценции 392

спектрофотометрическое 391

**Редкоземельные элементы, отделение 389**

**Рений, определение 397**

в молибдените 402

в пиролюзите 404

каталитическим методом 400

роданидным методом 397, 403

**Рений, отделение 396**

**Родамин В, см. Родамин С**

**Родамин С**

реактив на вольфрам 192

— на сурьму 463

**Роданид**

и ацетон, реактив на железо 212

— — — на кобальт 275

и пиридин, реактив на медь 128

щелочного металла, реактив для колориметрии 127

**Роданидный метод определения**

висмута 178

вольфрама 185

железа 213

кобальта 274, 279

молибдена 327

ниобия 363

рения 397, 403

**Роданин 126**

реактив на золото 126, 236, 240

— на палладий 126

— на ртуть 126

— на серебро 450

**Родий, определение**

соляной кислотой 129

хлоридом олова 54, 405

**Родий, отделение 405**

**Ртуть, определение 410 сл.**

в биологических материалах 412

в воздухе 418

дитизоном 53, 97, 106, 410, 413, 418

дифенилкарбазоном 116, 411

нефелометрически 412

примеси висмута 178

**Ртуть, отделение 408**

**Ртутная лампа 86**

**Ртутные руды, определение сурьмы 471**

**Руды**

вольфрамовая, определение молибдена 333

железная, определение марганца 300

— определение хрома 506

ртутная, определение сурьмы 471

**Рутений**

каталитическое действие 375

определение 420, 423

— тиомочвиной и ее производными 54, 127, 420

отделение 419

**Салицилальдоксим, реактив на железо 212, 225**

**Салицилат натрия, реактив на уран 495**

**Салициловая кислота**

реактив на железо 212

— на медь 317

— на титан 486

**Светофильтры 72**

**Свинец, определение 427**

в биологических материалах 445

в воде 444

в силикатных породах 440

дитизоном 427, 428, 435

примесей висмута 181, 434

— мышьяка 345

тетраметилдиаминодифенилметаном 132, 438

**Свинец, отделение 424**

**Селективность цветных реакций 82**

**Серебра дитизонат 52, 96, 106, 109**

**Серебро, определение 450**

дитизоном 452, 454, 456

диэтиламинобензилдиенроданином 450

следов висмута 178

хлоридным методом (нефелометрически) 457

**Серебро, отделение 449**

**Серихромсиний R, реактив на хром 503**

**Сероводород 131**

реактив на молибден 332

**Силикатные породы, определение бериллия 158**

ванадия 166

вольфрама 187

Силикатные породы, определение

- галлия 200
- германия 207, 209
- кадмия 253
- кобальта 278
- марганца 299
- меди 318
- молибдена 332
- мышьяка 346
- никеля 358
- свинца 440
- титана 487
- урана 491
- хрома 503
- цинка 520

Скандий, определение морином по флуоресценции 460

Следы веществ

- извлечение 42
- методы выделения 32 сл.
- определения 20, 134
- — меры предосторожности 17, 24
- — органическими реактивами 82
- — пределы применимости 36
- отделение 32
- техника определения 26 сл.

Слепой опыт, постановка 30

Смешанной окраски метод колориметрирования 106, 427, 454, 513

Смешанные кристаллы, осаждение 34

Солевой эффект 80

Соляная кислота, реактив для колориметрических определений 129, 423

Соосаждение следов веществ 33, 41

Спектрофотометрическое определение редкоземельных металлов 391, 392

Спектрофотометрия 48, 64

- визуальный метод 50
- объективный метод 51
- фотоэлектрические спектрофотометрические методы 51, 55, 66

Спектрофотометры 64

- визуальные 65
- фотоэлектрические 66

Специфичность цветных реакций 82

Сплавы, определение

- алюминия 146
- мышьяка 345
- никеля 360
- сурьмы 470

Средняя проба, взятие 31

Сталь, определение

- ванадия 168
- вольфрама 191
- марганца 301
- меди 321
- молибдена 334
- мышьяка 345
- никеля 359
- титана 487
- хрома 506
- циркония 531

Стандартные растворы, приготовление 30

Стандартных серий метод 57

- максимальная ошибка 55

Стеаратный метод определения лития 288

Стеркобилин, реактив на цинк 520

Стрихнин, реактив на ванадий 166

Сульфид

- аммония, реактив на железо 226
- натрия, реактив на ванадий 166

Сульфидные минералы, определение мышьяка 347

Сульфидный метод определения

- кадмия 252
- сурьмы 468

Сульфоксид  $\alpha$ -динитродифениламина, реактив на олово 371

Сульфосалициловая кислота, реактив на железо 225

Сурьма, определение 463

- в биологических материалах 472
- в меди и медных сплавах 470
- в ртутных рудах 471

- иодидным методом 466, 473

- пиридино-иодидным методом 466, 471

- по образованию сурьмянистого водорода 469

- родамином С 463

- следов висмута 178

- фосфоромолибденовольфраматным методом 469

Сурьма, отделение 462

Таллий, определение 476 сл.

- нодидный метод 476
- нефелометрически 481
- разные методы 481
- тионалидом 120, 479

Таллий, отделение 475

Танний 127

- реактив на алюминий 151
- на барий 152
- на молибден 332



Тантал  
   определение 365  
   отделение от ниобия 362  
 Теллур, определение хлоридом олова 54  
 Тетраметилдиаминодифенилметан, реактив на свинец 132, 438  
 Тетраметил-*п*-фенилдиамин, реактив на осмий 132, 374  
 1,2,5,8-Тетраоксиксантихинон, см. Хин-ализарин  
 Тимол, реактив на титан 485  
 Тиогликолевая кислота, см. Меркаптоуксусная кислота  
 Тиокарбанилид, реактив на осмий 374  
   2-Тио-5-кето-4-карбэтокси-1,3-дигидропиридин, реактив на серебро 459  
 Тиомочевина 127  
 Тиомочевинный метод определения висмута 177  
   осмия 53, 373  
   рутения 54, 420, 423  
 Тионалид 120  
   реактив на медь 120  
   — на мышьяк 120  
   — на ртуть 120  
   на таллий 120, 479  
   чувствительность реакций осаждения металлов (таблица) 121  
 Тиосульфат натрия  
   реактив на молибден 332  
   — на рутений 423  
 Титан, определение 482 сл.  
   в биологических материалах 488  
   в силикатных породах 487  
   в стали 487  
   пероксидным методом 54, 130, 482, 487, 488  
 Титан, отделение 482  
 Титановый желтый, реактив на магний 290  
   чувствительность реакций 53  
 Титрование  
   колориметрическое 59  
   экстрактивное 21  
*о*-Толидин, реактив на золото 132, 239  
 Толуидин, реактив на осмий 374  
 Торий, реакция с 1-амино-4-оксантихиноном 123  
 1,2,7-Триоксиксантихинон, реактив на олово 123  
 2,2'-Трипиридил (2,6-ди-2'-пиридил-пиридин)  
   реактив на железо 212, 223  
   — на кобальт 278

Турбидиметрия 21, 88  
   определение алюминия 146  
   — лития 288  
   — магния 294  
   — серебра 458  
   — цинка 520  
 Ультрафиолетового света источники 86  
   ртутнокварцевая лампа 86  
 Уравновешивания метод 60  
   в колориметрии 60  
 Уран, определение 490 сл.  
   в карбонатных породах 491  
   в морской воде 490  
   в органических веществах 492  
 Уран, определение  
   в силикатах 491  
   диэтилдитиокарбаминатом 494  
   пероксидным методом 54, 130, 493  
   по флуоресценции 490  
   ферроцианидом 494  
 Уран, отделение 489  
 Уробилин, реактив на цинк 520  
*о*-Фенантролин, реактив на железо 53, 212  
*о*-Фенантролиновый метод определения железа 222  
 Фенилгидразин, реактив на молибден 331  
 Фенилтиосемикарбазид, реактив на рутений 54  
   чувствительность реакции 54  
 Фенолфталин и перекись водорода, реактив на медь 132  
 Ферриперодат, реактив на литий 285  
 Ферромарганец, определение мышьяка 345  
 Феррон, реактив на железо 225  
 Ферроцианид и аммиак, реактив на кобальт 277  
   — и соляная кислота, реактив на железо 226  
 Ферроцианидный метод определения урана 494  
 Фильтровальная бумага, анализ 27  
 Филтrophотометр 64  
 Флуоресцентные реакции  
   алюминий 117, 125, 138, 146  
   бериллий 125, 154, 159  
   галлий 117, 124, 125, 198, 201  
   индий 117, 245  
   празеодин 124  
   редкие земли 125, 392  
   скандий 125, 460  
   торий 124  
   уран 490  
   цинк 117

Флуоресцентный анализ  
визуальная чувствительность 87  
погрешность 87  
прибор 85  
фотометрическая чувствительность 87

Флуоресценции интенсивность 84  
Флуориметрия 83  
Флуорофотометры 64, 85  
Формальдоксим, реактив на никель 358

Фосфатный метод определения кальция 267

Фосфоровольфраматный метод определения ванадия 54, 161

Фосфомолибдатный метод определения олова 369

Фосформолибденовольфрамовая кислота, реактив на сурьму 469

Фотоколориметрия 64

Фотометр, см. Фильтрфотометр

Фотоэлектрическая спектрофотометрия 55, 65

применение двух фотоэлементов 67

— одного фотоэлемента 67

Фтор, определение ализарином 123

Хинализарин 124

Хинализариновый метод определения

алюминия 124

бериллия 156

бора 124

галлия 194

германия 124

магния 53, 293

ниобия 363

олова 371

редкоземельных элементов 124, 394

Хлор, определение л-аминодиметиланилином 53

Хлорид олова,

реактив на золото 52, 234

— на платину 53, 384

— на родий 53, 405

— на теллур 54

Хлоридный метод определения серебра 457

Хлориды металлов, извлечение эфиром (таблица) 233

Хлороплатинатный метод определения калия 260

Хлороплатинатный метод определения

платины 384

Хлороформ, очистка 111

Хром

определение 497, 503

— в биологических материалах 507

— в железной руде 506

— в силикатных породах 503

— в стали 506

— дифенилкарбазидом 498, 506, 507

— хроматным методом 497, 503

отделение 496

Хроматный метод определения

бария 150

хрома 497, 503

Хроматографическое отделение следов веществ 39

Хромотроповая кислота

реактив на титан 486

— на хром 503

Цветные реакции для определения следов веществ, требования к ним 81

Цеолитовый обмен 40

Церий, определение 508

бруцином 509

карбонатно-пероксидным методом 511

персульфатным методом 503

Церий, отделение 508

Цинк, определение 513, 520

в биологических материалах 522

в воде 522

в почве 521

в силикатных породах 520

дитизином 513, 517

кадмия 256

нефелометрическое 520

Цинк, отделение 512

Цинкуранилацетат, реактив на натрий 352

Цирконий, определение 525

азоарсонатным методом 528

ализарином 525

в присутствии ниобия и тантала 530

в стали 531

Цирконий, отделение 525

Четыреххлористый углерод, очистка 111

Чувствительность

реакций с тионалидом (таблица) 121

спектрального метода 22

спектрофотометрическая, цветных реакций 22, 52, 56

флуоресцентных реакций 86

цветных реакций 51, 81

Чугун, определение мышьяка 345

Экстинкции коэффициент 49	Эриохромцианин, реактив на алюми- ний 138, 145
Экстрактивное титрование 21	Этилацетат для экстрагирования зо- лоторбромистоводородной кислоты 129, 232
Экстракционные методы очистки ре- активов 29	Этилксантогенат калия, реактив на медь 317 — на молибден 331
Экстракция следов веществ 42 из растворов 42 из твердых смесей 45	Эфедрина хлорид, реактив на осмий 374
Электролиз, выделение следов ве- ществ 40	

---

Редактор *М. П. Селиванов*

Техн. редактор *М. С. Лурье*

---

Сдано в набор 16/VIII 1948 г. Подписано к печати 21/II 1949 г. А-01612. Формат 60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печатных листов 35. Уч.-изд. л. 39,4. Типогр. зн. в 1 печ. л. 45300. Тираж 4000 экз.  
Заказ № 3993. Цена 29 руб.

---

4-я типография им. Евг. Соколовой треста «Полиграфкнига» ОГИЗ  
при Совете Министров СССР, Ленинград, Маяковский пр., 29.