

54
A 82



Химический факультет

На правах рукописи

Н. В. ДИТРИХ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ N-БЕНЗОИЛ-N-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА
И ЕГО АНАЛОГОВ С НИОБИЕМ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

(02 071 — аналитическая химия)

Автореферат диссертации,
представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА · 1970

СК

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ.

Научные руководители: доцент, кандидат химических наук З. А. Галлай, кандидат химических наук Н. М. Шенна.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор В. Я. Темкина, кандидат технических наук Б. Я. Каплан.

Ведущее предприятие: Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина.

Автореферат разослан

Защита диссертации состоится на заседании Ученого совета неорганической и аналитической химии химического факультета МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Отзывы и замечания просим направлять по адресу: Москва, В-234, Ленинские горы, химический факультет, кафедра аналитической химии.

Ученый секретарь
кандидат химических наук

(Л. Н. Симонова)

54
H 821

ВВЕДЕНИЕ

Анализ соединений ниобия представляет собой важную задачу аналитической химии.

Ниобий и его сплавы широко используются в атомной энергетике, химической промышленности, электровакуумной технике, металлургии, медицине и т.д.

Если для определения следовых количеств ниобия в различных объектах успешно используются спектрофотометрические методы, то при содержании больших количеств ниобия такая задача, как правило, решается с помощью длительных и трудоемких гравиметрических определений.

Титриметрические методы определения ниобия крайне ограничены из-за сложности состояния ниобия в растворах.

Определение конечной точки титрования с помощью современных инструментальных методов используется мало.

Метод амперометрического титрования, являясь одним из современных инструментальных титриметрических методов анализа, открывает дополнительные возможности для решения вопроса быстрого и точного определения многих элементов благодаря широкому использованию органических реагентов, позволяющих повысить чувствительность и селективность определения.

Кроме того, метод амперометрического титрования, включающий комплекс исследований как в области электрохимических явлений, происходящих на электроде, так и в области чисто химических явлений, протекающих в объеме титруемого раствора, представляет собой ценный метод исследования, позволяющий изучать в ряде случаев состав образующихся соединений, их растворимость и кинетику образования.

Задачей данного исследования являлось изучение возможности применения ряда N-арилзамещенных гидроксамовых кислот

- *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламина и его аналогов: *N*-бензоил-*N*-*o*-толилгидроксиламина, *N*-циннамоил-*N*-фенилгидроксиламина, *N*-фурил-*N*-фенилгидроксиламина, *N*-теноил-*N*-*p*-толилгидроксиламина для амперометрического определения ниобия, а также титана и циркония в многокомпонентных смесях.

Указанные реагенты применялись ранее лишь для гравиметрических и экстракционно-фотометрических определений, использование же их в методе амперометрического титрования ограничивалось несколькими работами по применению *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламина.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, которая включает семь глав, выводов и списка литературы, содержащего 309 ссылок на работы советских и зарубежных авторов.

В литературной части диссертации дан краткий обзор по трем разделам:

1/ особенности состояния ниобия в растворах, 2/ титриметрические методы определения ниобия, 3/ применение *N*-бензоилфенилгидроксиламина и его аналогов в аналитической химии.

В первой главе экспериментальной части описывается аппаратура, приготовление растворов, 2-6 главы посвящены исследованию электрохимического поведения *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламина и его аналогов на различных индикаторных микроэлектродах в широком интервале кислотности фона, изучению комплексобразования этих реагентов с ниобием и рядом других редких элементов и разработке методов амперометрического определения этих элементов в сложных объектах, в 7 главе дано обсуждение результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

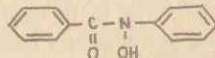
Вольтамперное исследование электрохимического поведения изучаемых органических реагентов в катодной и анодной областях потенциалов проводилось с использованием полярографа "ЛП-55А" с автоматической фотозаписью.

Амперометрическое титрование растворов ниобия и других элементов проводилось на обычной установке с визуальным полярографом. Сила тока измерялась с помощью зеркального гальванометра марки "М-2Г" с чувствительностью $4,43 \cdot 10^{-10}$ а/мм/м.

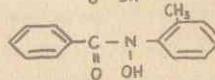
В качестве индикаторных электродов применялись ртутно-капающий электрод и вращающийся микродисковый электрод, приготовленный из стержня спектрально чистого графита, импрегнированного парафином. Электродом сравнения служил во всех случаях насыщенный каломельный полуэлемент, к потенциалу которого отнесены все значения потенциалов.

В работе использовались следующие реагенты / HR /

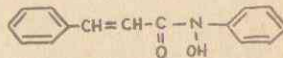
N-бензоил-*N*-фенилгидроксиламин
/БФГА/



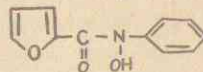
N-бензоил-*N*-*o*-толилгидроксиламин
/БТГА/



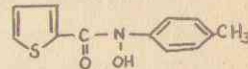
N-циннамоил-*N*-фенилгидроксиламин
/ЦФГА/



N-фурил-*N*-фенилгидроксиламин
/ФФГА/



N-теноил-*N*-*p*-толилгидроксиламин
/ТТГА/



Синтез реагентов был осуществлен путем конденсации соответствующих хлорангидридов органических кислот и гидроксил-аминов. Чистота реагентов контролировалась измерением температуры плавления и элементарным микроанализом.

1. ВОЛЬТАМПЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ М-БЕНЗОИЛФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА И ЕГО АНАЛОГОВ

1. Изучение электрохимического поведения реагентов на вращающемся графитовом электроде

Вольтамперные кривые окисления реагентов были сняты в широком диапазоне кислотности на фонах 0,05-5 М H_2SO_4 , 0,1-10 М HCl , а также на фонах буферных растворов $/KHC_8H_4O_4-HCl /$ и $/NH_4OH-CH_3COOH /$ с $pH=2-9$.

Было установлено, что все исследуемые реагенты окисляются при анодной поляризации графитового микроэлектрода.

При этом использование автоматической записи вольтамперных кривых окисления реагентов оказалось весьма эффективным по сравнению с обычно применяемым визуальным способом.

Это связано с тем, что при изучении электродных реакций органических соединений важно, чтобы скорость изменения потенциала электрода была постоянной, что трудно достигнуть при работе на визуальном полярографе.

Характер вольтамперных кривых зависит от кислотности фона, причем окисление исследуемых реагентов наблюдается и при весьма высокой концентрации ионов водорода фона, что является особо ценным свойством этих веществ.

В сильноокислых растворах $/5 M - 1 M H_2SO_4 /$ на вольтамперных кривых для всех реагентов наблюдается волна окисления с четко выраженной площадкой предельного тока в области значительных потенциалов 0,8-1,2 в /рис.1, кривая 1/.

В указанном интервале кислотности значения потенциалов полуволи и характер воли существенно не изменяются.

На фоне 8-10 М HCl площадки диффузионного тока меньше, чем на фоне серной кислоты с той же концентрацией водородных ионов из-за окисления хлор-ионов фона, но при потенциалах 0,8-1,0 в соблюдается линейная зависимость силы тока от концентрации реагентов вплоть до $1 \cdot 10^{-3}$ мол/л.

При уменьшении кислотности фона $/pH=4-8 /$ на вольтамперных кривых всех реагентов наблюдается появление второй волны в области меньших значений потенциалов 0,2-0,7 в /рис.1, кривая 2/. По мере повышения pH фона высота первой волны уменьшается, $E_{1/2}$ этой волны почти не изменяется. В то же время с увеличением pH высота второй волны возрастает, причем $E_{1/2}$ этой волны сдвигается в область менее положительных потенциалов. При pH больше 8-10 /в зависимости от изучаемого реагента/ на вольтамперных кривых окисления остается только одна волна в области значений потенциалов 0,2-0,7 в /рис.1, кривая 3/.

Существование двух волн на вольтамперных кривых окисления реагентов наблюдается лишь при малых концентрациях / до $2 \cdot 10^{-4}$ мол/л/. При больших концентрациях реагентов в области потенциалов 0,8-1,2 в наблюдается спад предельного тока, который можно объяснить, по-видимому, торможением электрохимического процесса окисления в результате накопления продукта электродной реакции на поверхности твердого электрода.

Значение кислотности, необходимое для появления /исчезновения/ второй волны, различно для разных реагентов и зависит от констант ионизации последних. Для реагентов с меньшим значением pK_{HD} существование двух волн окисления наблюдается в более кислой области. Это явление вполне закономерно, если

рассмотреть исследуемые реагенты с точки зрения их кислотно-основных свойств.

Появление двух волн в интервале значений pH, близком к кислотности, при которой происходит ионизация реагентов, может быть объяснено различным электрохимическим поведением ионизированной и неионизированной форм реагента.

Тот факт, что при pH большем 8-10, когда существует преимущественно ионизированная форма реагентов, остается одна волна окисления в области значений потенциалов 0,2-0,7 в, свидетельствует о более легком окислении анионной формы реагентов по сравнению с нейтральной. Это можно, очевидно, объяснить облегчением процесса отрыва электрона от отрицательно заряженной частицы.

Кроме того, в молекулах реагентов этого класса существует прочная внутримолекулярная водородная связь $R_1-C-N-R_2$



и можно предположить, что это явление также затрудняет окисление неионизированной формы, поскольку процесс окисления, по всей вероятности, идет с разрывом -C-N-связи.

При сравнении потенциалов полуволны окисления молекулярных форм исследуемых реагентов /при одной и той же концентрации/ их можно расположить в следующий ряд.

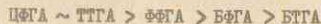


Таблица I

Значение потенциалов полуволны $E_{1/2}$, в/ на различных фонах при окислении $2,5 \cdot 10^{-4}$ мол/л реагентов на графитовом электроде.

Фон	ЦФГА	ТТГА	ФФГА	БФГА	БТГА
5 M H_2SO_4	0,76	0,73	0,85	0,92	0,96
2,5 M H_2SO_4	0,75	0,75	0,84	0,91	0,95
0,5 M H_2SO_4	0,72	0,74	0,82	0,89	0,94

Как видно из приведенных данных /таблица I/, наличие в молекуле ЦФГА более длинной цепи сопряжения облегчает процесс анодного окисления.

Введение CH_3 - группы в о - положение /в молекуле БТГА/ приводит, как видно из таблицы, к обратному эффекту, что может быть связано с пространственными затруднениями /"орто-эффект"/.

Касаясь механизма реакций окисления реагентов на графитовом электроде можно предположить, что окисление ЦФГА, БТГА, ТТГА и ФФГА является, по аналогии с процессами окисления БФГА и купферона, изученными ранее, одноэлектронным процессом и дает в качестве продуктов окисления соответствующие нитрозо-соединения и карбоновые кислоты. Это было подтверждено с помощью сравнения высот волн БФГА и исследуемых реагентов, снятых при одинаковой концентрации реагентов, одинаковой кислотности фона и прочих равных условиях.

2. Изучение электрохимического поведения реагентов на ртутно-капающем электроде

При изучении процессов восстановления исследуемых реагентов удалось также выявить некоторые особенности, связанные с строением молекул реагентов, а также с различным электрохимическим поведением их различных форм, существование которых связано с концентрацией водородных ионов фона.

Процесс восстановления БФГА был изучен ранее, причем было установлено, что хотя в кислых растворах процесс восстановления и имеет место, однако волна восстановления почти сливается с волной восстановления ионов водорода.

Вольтамперные кривые восстановления изучаемых реагентов были сняты на фонах 0,5-5 M H_2SO_4 , буферных смесей с pH 2-9 и 0,1 M NaOH.

Было установлено, что на ртутно-капающем электроде процесс восстановления БТГА еще более затруднен, чем процесс восстановления БФГА. Ток восстановления реагента очень мал.

ЦФГА, ТТГА, ФФГА, в отличие от БФГА и БТГА, восстанавливаются существенно раньше ионов водорода фона. На вольтамперных кривых восстановления реагентов в кислых растворах $0,5-0,5$ M H_2SO_4 имеются четко выраженные площадки диффузионного тока в интервале значений потенциалов $-0,7 \div -1,0$ в, обусловленные, по-видимому, восстановлением протонированных форм реагентов /рис.2, кривая 1/.

Уменьшение кислотности приводит к появлению новых волн при больших значениях отрицательных потенциалов, связанных, по-видимому, с восстановлением неионизированных и ионизированных форм /рис.2, кривая 2/.

Несомненный интерес представляет вопрос природы последних двух волн.

Оказалось, что в определенной области pH /например, для ЦФГА pH=9,7/ высота первой волны не зависит от высоты ртутного столба, а высота второй волны пропорциональна $h^{3/2}$ /h-высота ртутного столба/. Исходя из этого можно предположить, что в этих условиях предельный ток первой волны, отвечающий восстановлению неионизированных молекул реагентов, определяется скоростью образования кислоты на поверхности электрода $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$, т.е. имеет не диффузионную, а кинетическую природу.

При значениях pH $< pK_{нд}$ предельный ток первой волны является, по всей вероятности, диффузионным током, обусловленным восстановлением неионизированных молекул; по мере повышения pH предельный ток складывается из диффузионного тока и кинетиче-

ского, и, наконец, при pH $> pK_{нд}$ предельный ток первой волны имеет кинетический характер, так как доля диффузионного тока, обусловленного восстановлением неионизированных молекул, ничтожно мала.

Однако этот вопрос, также как и вопрос механизма восстановления исследуемых реагентов, является весьма сложным и требует дальнейших исследований.

При сравнении значений потенциалов полуволн восстановления неионизированных молекул реагентов, по способности к электрохимическому восстановлению реагенты можно расположить в следующий ряд:



Как и можно было предположить, наличие сопряженной системы связей в молекуле ЦФГА облегчает процесс восстановления. Замена бензольного кольца на фурановое и тиофеновое также увеличивает способность ТТГА и ФФГА к электрохимической реакции восстановления.

Процесс восстановления БТГА затруднен очевидно из-за наличия $-CH_3$ группы в о-положении /"орто-эффект"/.

Несмотря на сложный характер электрохимических процессов окисления и восстановления реагентов в зависимости от кислотности фона, нами было установлено, что как анодный ток окисления, так и катодный ток восстановления всех реагентов линейно зависит от концентрации реагентов при потенциалах первой и второй волн.

В методе амперометрического титрования для индикации К.Т.Т. можно использовать при соответствующих потенциалах анодный ток окисления всех пяти исследуемых реагентов.

Кроме того, для построения кривых амперометрического

титрования можно использовать также катодный ток восстановления ЦФА, ТТА и ФФА.

Это позволило нам применить исследуемые реагенты для амперометрического определения ряда редких элементов.

П. ПРИМЕНЕНИЕ БФА И ЕГО АНАЛОГОВ В МЕТОДЕ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

1. Амперометрическое титрование ниобия

Для получения удовлетворительных результатов амперометрического определения ниобия с использованием указанных реагентов необходимо было подобрать условия, исключающие полимеризацию и гидролиз ниобия, обеспечивающие одновременное протекание химической реакции между определяемым элементом и реагентом, а также электрохимической реакции, используемой для индикации К.Т.Т.

Амперометрическое титрование ниобия с использованием вращающегося графитового электрода. Для установления влияния кислотности фона на результаты амперометрического определения ниобия растворами исследуемых реагентов было проведено титрование ниобия на фонах 0,1-10 М HCl, 0,5-5 М H₂SO₄ и на фонах буферных смесей pH 2-8 /в слабодиссоциированных и нейтральных растворах в качестве комплексообразователя для удержания ниобия в растворе использовалась винная кислота/.

Было установлено, что ниобий образует с изучаемыми реагентами различные комплексы в зависимости от значения pH, концентрации и природы кислоты, используемой в качестве фона.

Исследования показали, что оптимальным фоном для амперометрического определения ниобия с использованием БФА, БТА, ЦФА и ТТА является 8-11,5 М HCl.

В этих условиях ниобий существует в мономерном состоя-

нии в довольно широких пределах концентраций, реакция между ниобием и реагентами протекает практически мгновенно и стехиометрически. Осаждение ниобия происходит при добавлении первых капель реагентов.

При постоянном потенциале графитового микроэлектрода $E = 0,9-1,0$ в для всех реагентов были получены четкие кривые титрования с ясно выраженным изломом обычной \sim формы. За точкой эквивалентности наблюдается окисление избытка реагентов.

Удовлетворительные результаты амперометрического определения ниобия растворами БФА, БТА и ЦФА, ТТА были получены в довольно широких пределах концентраций ниобия - от 1 до 10 мг в объеме 10 мл.

Наиболее чувствительным из всех исследуемых реагентов оказался ЦФА. Минимально определяемое количество ниобия с использованием этого реагента на фоне 10 М HCl 50 мкг/мл ниобия. /При титровании меньших количеств ниобия ошибка определения превышала 5% /.

В задачу исследования входило выяснение строения комплексов ниобия с изучаемыми реагентами.

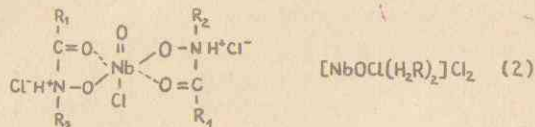
Методом амперометрического титрования было установлено, что на фоне 10-11,5 М HCl соотношение в комплексе ниобия: реагент постоянно и равно 1:2. Подобное соотношение N_б : реагент для комплексов ниобия с БФА и ЦФА было подтверждено элементным и термогравиметрическим анализом.

Методом ИК-спектроскопии было установлено состояние ниобия в образуемых комплексных соединениях. Нами были исследованы ИК-спектры соединений ниобия с БФА и ЦФА, выделенных из растворов 10 М и 6 М HCl без введения большого избытка осадителя. В спектре соединений ниобия с БФА и ЦФА полученных из 10 М HCl

обнаружена узкая интенсивная полоса в области 940 см^{-1} , которая отсутствует в спектрах реагентов, и может быть отнесена к колебанию $\text{Nb}=\text{O}$. В спектре соединения ниобия с ЦФГА, полученного из 6 М НСl обнаружена интенсивная широкая полоса в области 830 см^{-1} , которая обусловлена полимерными цепочками $-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-$, что объясняет неудовлетворительные результаты определения ниобия в этих условиях.

Наличие же довольно интенсивного плеча полосы в области 920 см^{-1} указывает на присутствие в этом комплексе, наряду с цепочками $-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-$, так же и связей $\text{Nb}=\text{O}$.

Исходя из полученных экспериментальных данных о компонентном составе, данных ИК-спектроскопии о состоянии ниобия в образующихся хелатах, а также учитывая литературные данные по ионному состоянию ниобия и реагентов в условиях столь сильной кислотности, можно было предположить, что на фоне 10 М НСl образуется либо ионный ассоциат $[\text{H}_2\text{R}/2\text{NbOCl}_5]/1/$, либо ацидохелат, содержащий ионы хлора как во внутренней, так и во внешней координационной сфере:



Наличие внешнесферного аниона обусловлено проявлением основных свойств реагентов в среде 8-11,5 М НСl. Элементный анализ воздушно-сухой пробы осадка, выделенного из 10 М НСl отвечает составу NbOR_2Cl .

Исходя из различного строения молекул изучаемых реагентов, следовало ожидать различия в растворимости образуемых ими комплексных соединений.

По данным амперометрического титрования была определена растворимость комплексов ниобия с БФГА, БТГА, ЦФГА и ТТГА в условиях титрования /10 М НСl/ /таблица 2/.

Таблица 2

Растворимость комплексов ниобия с исследуемыми реагентами в условиях титрования /10 М НСl/

Название реагента	Растворимость мол/л	pK _{нр}
БФГА	$/3,1 \pm 0,2/ \cdot 10^{-7}$	7,97 ^X
БТГА	$/2,1 \pm 0,2/ \cdot 10^{-7}$	8,18 ^X
ЦФГА	$/3,6 \pm 0,2/ \cdot 10^{-8}$	8,64 ^X
ТТГА	$/9,2 \pm 0,2/ \cdot 10^{-8}$	8,05 ^{XX}

Как видно из приведенных данных, для ряда лигандов со структурным сходством наблюдается прямая зависимость между константами кислотных диссоциаций реагентов и растворимостью образуемых хелатов с ниобием.

Наименьшей растворимостью обладает комплекс ниобия с ЦФГА.

Наличие более длинной цепи сопряженных связей в молекуле ЦФГА, по сравнению с молекулой БФГА, приводит, по-видимому, к некоторому увеличению электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы и на атоме азота $>\text{N}-\text{OH}$ группы. В результате этого происходит ослабление кислотных свойств ЦФГА и уменьшение растворимости комплекса с ниобием.

Амперометрическое титрование ниобия с использованием ртутно-капающего электрода. Возможно также использование ртутно-капающего электрода для амперометрического определения ниобия. Условия протекания химической реакции аналогичны описанным

x/Значения констант ионизации реагентов из литературных данных.
 xx/Константа ионизации определена нами методом изобестических точек.

выше. Титрование проводили при постоянном потенциале ртутно-капающего электрода $E = -0,7 \pm -0,9$ в.

Так как в этих условиях ниобия является деполаризатором, кривые амперометрического титрования имеют вид \sim БФГА, БТГА / и \sim ДФГА, ТТГА и ФФГА/. Точка эквивалентности фиксируется довольно четко. Соотношение Nb : реагент = 1:2.

Однако применение графитового микроэлектрода является более перспективным как с точки зрения аппаратурного удобства, так и с точки зрения повышения селективности метода /исключается влияние большого избытка многих электровосстанавливающихся ионов-компонентов ниобиевых сплавов Ni, Cu(II), Zn, Cr/III/, Fe /III/, и др./.

x x
x

Поскольку широкое применение находят сплавы ниобия с другими элементами представляло интерес исследовать возможность определения ниобия в присутствии посторонних элементов.

Было установлено, что все исследуемые реагенты дают возможность определять ниобий в присутствии 100-кратных количеств многих сопутствующих элементов: никеля, кобальта, цинка, алюминия, хрома /III/, кадмия, олова /IV/, меди /II/, марганца /II/.

Наиболее избирательными реагентами оказались БФГА и ТТГА. С использованием БФГА возможно определение ниобия в присутствии 100-кратных количеств железа /III/, 10-кратных количеств тантала, 5-ти кратных количеств циркония, 9-ти кратных количеств рения /УП/. Таким образом, возможен анализ объектов, содержащих указанные элементы без предварительного разделения.

Использование ТТГА позволяет проводить определение ниобия в присутствии равных количеств молибдена и вольфрама.

Разработанные методы определения ниобия при использова-

нии анодного тока окисления реагентов были проверены на анализе сплавов и смесей окислов указанных элементов или их солей.

2. Применение БТГА и ФФГА для амперометрического определения титана и циркония.

Помимо амперометрического определения ниобия была исследована возможность использования аналогов БФГА для амперометрического определения других редких элементов.

Разработан метод амперометрического титрования циркония раствором БТГА на фоне $0,5\text{-I M H}_2\text{SO}_4$ в присутствии ряда элементов. Минимально определяемое количество циркония $0,4$ мг в 10 мл раствора. Соотношение Zr : БТГА в точке эквивалентности равно 1:4. Растворимость образующегося соединения в условиях титрования $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ $-5,5 \cdot 10^{-5}$ мол/л. Исследованы условия амперометрического титрования титана раствором БТГА. На фоне 8 M HCl возможно определение $0,4\text{-}7,0$ мг титана в объеме 10 мл. Не требуется маскировать Fe /III/ комплексомом III, как это необходимо при амперометрическом титровании титана раствором БФГА. Состав образующегося соединения Ti : БТГА = 1:2. Можно предположить, что в данном случае образуется комплекс $[\text{TiCl}_2(\text{H}_2\text{R})_2]\text{Cl}_2$ / Растворимость соединения в условиях титрования 8 M HCl $-1,2 \cdot 10^{-5}$ мол/л.

Разработан метод, позволяющий определять цирконий с использованием ФФГА от $0,5$ до $3,5$ мг в объеме 10 мл на фоне с рН $0,5\text{-}1,0$ как в чистых растворах, так и в присутствии ряда посторонних элементов. Соотношение Zr : ФФГА в точке эквивалентности постоянно и равно 1:4. Растворимость образующегося соединения в условиях титрования $3,8 \cdot 10^{-6}$ мол/л.

Кроме того, исследована возможность применения ФФГА для амперометрического определения молибдена. Возможно определе-

ние от 1 до 8 мг молибдена в объеме 10 мл на фоне 1-5 М H_2SO_4 . Методы проверены на анализе сплавов и сухих искусственных смесей, содержащих указанные элементы.

Выводы

1. Изучено электрохимическое поведение ряда M -аризаменяемых гидроксамовых кислот - БЭГА и его аналогов на графитовом и ртутно-капающем электродах в широком интервале кислотности фона.
2. Установлена корреляция электрохимического поведения реагентов с их строением, а также с различным состоянием в зависимости от кислотности фона.
3. Показано, что как анодный ток окисления указанных реагентов, так и катодный ток восстановления может быть использован для индикации К.Т.Т. в методе амперометрического титрования.
4. Найдены оптимальные условия амперометрического титрования ниобия, титана и циркония /фон, потенциал микроэлектрода, интервал определяемых концентраций/, позволяющие получать воспроизводимые результаты определения с количественной закономерностью.
5. Разработаны новые методы амперометрического определения ниобия с использованием БЭГА, БТГА, ЦЭГА и ТТГА, а также циркония с использованием ФЭГА и БТГА, титана с использованием БТГА в присутствии ряда сопутствующих элементов.
6. Изучен состав образующихся соединений и определена их растворимость в условиях титрования.
7. Разработанные методы проверены на анализе сплавов и сухих искусственных смесей.

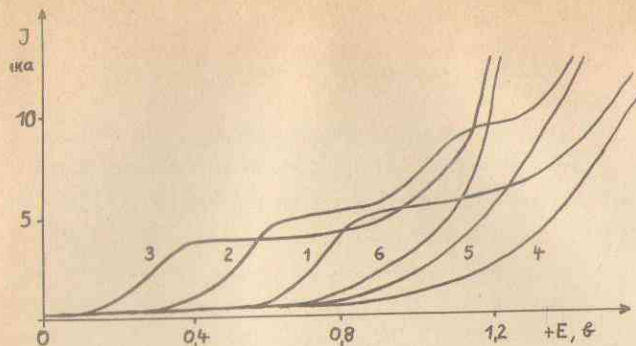


Рис.1 ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ КРИВЫЕ ОКИСЛЕНИЯ N-ФЕРРОЦИАН-*p*-ТОЛИД-ГИДРОКСИЛАМИНА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

1- $5 \cdot 10^{-5}$ МТТГА на фоне 5М H_2SO_4 ; 4-фон 5М H_2SO_4 ,
2- $5 \cdot 10^{-5}$ МТТГА на фоне pH=4,0 5-фон pH=4,0
3- $5 \cdot 10^{-5}$ МТТГА на фоне pH=8,0 6-фон pH=8,0

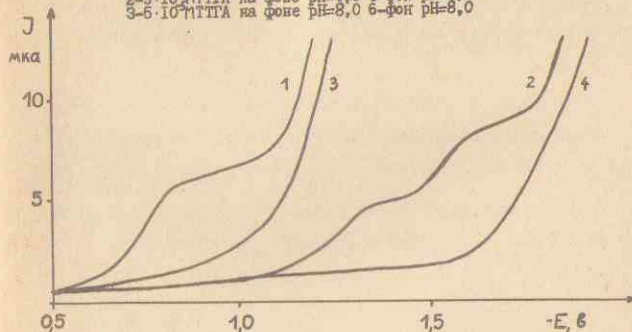


Рис.2 ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ КРИВЫЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ N-ЦИННАМОИЛ-N-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА НА РТУТНО-КАПАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ

1- $5 \cdot 10^{-5}$ МЦЭГА на фоне 2,5М H_2SO_4 ; 3-фон 2,5М H_2SO_4 ,
2- $5 \cdot 10^{-5}$ МЦЭГА на фоне pH=8,8 4-фон pH=8,8

Основное содержание работы изложено в следующих
статьях:

1. З.А.Галлая, Н.М.Шейна, Н.В.Нифонтова /Диттрих/, "Применение *m*-бензоилфенилгидроксиламина для амперометрического титрования ниобия /У/", Ж.аналит.химии 23, 942 /1968/.
2. З.А.Галлая, Н.М.Шейна, Н.В.Нифонтова, "Применение *N*-бензоил-*o*-толилгидроксиламина для амперометрического титрования", Сообщ.1. Амперометрическое титрование ниобия /У/, Ж.аналит.химии 25, 737 /1970/.
3. З.А.Галлая, Н.М.Шейна, Н.В.Нифонтова, В.В.Бодягина, "Применение *N*-бензоил-*o*-толилгидроксиламина в методе амперометрического титрования". Сообщ.2. Амперометрическое определение титана и циркония, Ж.аналит.химии 25, 1851 /1970/.
- 4: З.А.Галлая, Н.В.Нифонтова, Н.Б.Литвак, Н.М.Шейна. "Применение *N*-пипинамидфенилгидроксиламина для амперометрического титрования ниобия /У/". Ж.аналит. химии 25, 1337 /1970/.

Материалы диссертации доложены на конференции молодых ученых МГУ в ноябре 1968 года и марте 1970 года.

ПОДП. К ПЕЧАТИ 21/ХП-70 Г. Л-53824. Ф. 80х80/16
Физ.л.л. 1,25. Уч.-изд.л. 1,0. ЗАКАЗ 1883. ТИР. 200

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ.